



HAL
open science

Contribution à la détermination de cinétiques de polymérisation radicalaire conventionnelle et RAFT en solution par calorimétrie

Isabelle Lahoud

► **To cite this version:**

Isabelle Lahoud. Contribution à la détermination de cinétiques de polymérisation radicalaire conventionnelle et RAFT en solution par calorimétrie. Polymères. Normandie Université, 2020. Français. NNT : 2020NORMR029 . tel-03080427

HAL Id: tel-03080427

<https://theses.hal.science/tel-03080427>

Submitted on 17 Dec 2020

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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Génie des Procédés

Préparée au sein de « l'Université de Rouen - Normandie »

Contribution à la détermination de cinétiques de polymérisation radicalaire conventionnelle et RAFT en solution par calorimétrie

**Présentée et soutenue par
Isabelle LAHOUD**

**Thèse soutenue publiquement le 06 novembre 2020
devant le jury composé de**

Mme Sophie DUQUESNE	Professeur, Centrale Lille Institut	Rapporteuse
M. Éric SCHAËR	Professeur, École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Université de Lorraine	Rapporteur
M. Jean-Louis HAVET	Professeur, Conservatoire des Arts et Métiers Paris	Examineur
M. Yvan RAMONDENC	Professeur, Université de Rouen Normandie	Examineur
M. Béchara TAOUK	Professeur, INSA Rouen Normandie	Examineur
Mme Émilie TRIBOUILLOIS	Docteure ingénieure, ASHLAND	Examinatrice
M. Nicolas BRODU	MCF, Université de Rouen Normandie	Examineur
M. Laurent BALLAND	MCF-HDR, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Laurent BALLAND,

Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques LSPC - EA4704

*Contribution to kinetics determination of conventional radical
polymerization and RAFT in solution by calorimetry*

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC). Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Béchara TAOUK de m'avoir accueillie au sein du LSPC. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour ses conseils et son soutien tout le long de ce travail.

Mes remerciements vont à mon directeur de thèse, Monsieur Laurent BALLAND pour ses conseils pertinents et pour toutes les heures qu'il a consacrées à diriger ce travail. J'aimerais lui dire merci pour son soutien continu humain, linguistique et scientifique. C'était très appréciable de suivre votre enthousiasme et dynamisme, qui donne envie de s'investir et surtout d'enseigner. Je remercie chaleureusement Monsieur Nicolas BRODU pour l'encadrement de la thèse : merci d'avoir engagé beaucoup d'énergie pour le soutien et la progression de ce travail.

Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail. J'adresse mes remerciements aux Professeurs Sophie DUQUESNE et Éric SCHAËR d'avoir accepté de rapporter sur ce travail. Je les remercie également d'avoir participé à ma soutenance de thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement Madame Catherine LEGRAND ainsi que Mahmoud HACHEM et Sergui MANSOUR pour les analyses et les caractérisations de mes polymères (SEC et RMN). Merci pour l'énergie investie dans ces analyses. Un grand merci au Professeur Yvan RAMONDENC, à Monsieur Cédric SCHNEIDER ainsi qu'à Monsieur Julien LEGROS d'avoir rendu possible cette collaboration. Merci à Monsieur Boulos YOUSSEF pour les discussions enrichissantes que nous avons eues.

Un grand merci aux membres du LSPC et à l'équipe de l'IUT de Rouen : je remercie Monsieur David LEGENDRE et Monsieur Pierre GAMARD pour leur soutien technique continu.

Un grand merci à ma camarade préférée, Adj. Merci à toi et ton mari d'avoir été là dès le début de ma thèse ; cela me fait énormément plaisir de vous avoir toujours à mes côtés.

Merci à Bachar, Michael, Petra, Léa et Antoinette ainsi que Rita, Dolly et Nathalie. Votre compagnie a rendu mon séjour plus agréable, votre soutien et vos encouragements comptent beaucoup pour moi.

Enfin, je remercie ma famille : mes parents, mes sœurs et mon oncle. Merci d'avoir toujours été présents et compréhensifs. Merci pour votre confiance et soutien éternel.

Production scientifique

- **Revue internationale avec comité de lecture**

Lahoud, Isabelle, Laurent Balland, Nicolas Brodu, Imed Ben Talouba, Nordine Mouhab, et Catherine Legrand. 2020. « Thermokinetic Parameters Evaluation Using Reaction Calorimetry: Application to Butyl Methacrylate Solution Radical Polymerization ». *Thermochimica Acta* 691 (septembre): 178730. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178730>.

- **Congrès international**

- **Communication par affiche**

Lahoud, Isabelle, Nicolas Brodu, Imed Ben Talouba, Laurent Balland, et Nordine Mouhab. 2018. « Thermokinetic parameter determination of raft polymerization reaction of methacrylate monomers using real-time reaction calorimetry », Prague, République Tchèque, août 2018.

- **Congrès national**

- **Communications orales**

Lahoud, Isabelle, Laurent Balland, Nicolas Brodu, Imed Ben Talouba, Nordine Mouhab, et Catherine Legrand. 2019. « Étude de la cinétique de la polymérisation radicalaire du méthacrylate de butyle en solution », SFGP, Nantes, France, octobre 2019.

Lahoud, Isabelle, Laurent Balland, Nicolas Brodu, Imed Ben Talouba et Nordine Mouhab. 2019. « Effet du solvant sur la cinétique de la polymérisation radicalaire du méthacrylate de butyle en réacteur calorimétrique RC1 », JCAT50, Saint Valery en Caux, France, juin 2019.

Résumé

L'essentiel de ce travail de thèse a porté sur l'étude calorimétrique de la polymérisation radicalaire en solution. Les paramètres cinétiques de deux systèmes de polymérisation ont été déterminés : ceux de la polymérisation conventionnelle et ceux de la polymérisation contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT). La méthode d'estimation des paramètres cinétiques est basée sur la comparaison du profil de puissance thermique expérimental libéré lors de la polymérisation et mesuré à l'aide d'un calorimètre réactionnel avec le profil de puissance calculé au moyen du modèle proposé. Les paramètres cinétiques ont été estimés à l'aide d'une méthode de minimisation basée sur un algorithme génétique.

La synthèse choisie dans cette étude est la polymérisation radicalaire du méthacrylate de butyle dans différents solvants organiques. Un modèle global et des modèles plus détaillés prenant en compte les principales étapes de la polymérisation ont permis de reconstruire le profil de puissance dégagé par la réaction en fonction de la température de synthèse.

Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques du produit obtenu ont été analysées pour étudier la relation entre les paramètres cinétiques et les propriétés des polymères. Les effets de quatre solvants organiques (anisole, cyclohexanol, cyclohexanone, xylène) ainsi que des conditions opératoires (notamment la concentration en monomère et la température) ont été mis en évidence. D'autres techniques d'analyse thermique ont été utilisées, permettant de valider les paramètres estimés.

Mots-clés : Polymérisation radicalaire en solution, polymérisation vivante, calorimétrie, estimation de cinétique, algorithme génétique

Abstract

This work focused on the calorimetric study of solution radical polymerization. The kinetic parameters of two polymerization systems have been investigated: those of conventional radical polymerization and that controlled by Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer polymerization (RAFT). The method for estimating the kinetic parameters is based on the comparison of the experimental thermal power profile released during the polymerization and measured using a reaction calorimeter with power profiles calculated using the proposed model. Kinetic parameters were estimated using a minimization method based on a genetic algorithm.

The synthesis chosen in this study is the radical polymerization of butyl methacrylate in various organic solvents. A global model and more detailed models taking into account the main polymerization steps made it possible to reconstruct the power profile released by the reaction at various synthesis temperatures.

Furthermore, the physicochemical properties of the final product were analyzed in order to study the relationship between the kinetic parameters and the produced polymer properties. The influence of four organic solvents (anisole, cyclohexanol, cyclohexanone, xylene) as well as the operating conditions (in particular the monomer concentration and the temperature) was discussed. Other thermal analysis techniques were used to validate the estimated parameters.

Keywords: Solution radical polymerization, living polymerization, calorimetry, kinetics estimation, genetic algorithm

Table des matières

Remerciements	iii
Production scientifique	vii
Table des matières	xiii
Liste des figures	xix
Liste des tableaux	xxv
Nomenclature	xxix
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : Synthèse bibliographique	7
Introduction.....	9
1. Généralités sur la polymérisation radicalaire	9
1.1. Techniques de polymérisation radicalaire.....	10
1.2. Mécanismes de contrôle	11
2. Mécanisme de la polymérisation radicalaire	17
2.1. Étapes de la polymérisation radicalaire classique	17
2.2. Étapes de la polymérisation RAFT	23
3. Cinétique	26
3.1. Présentation du modèle.....	27
3.2. Techniques de détermination des constantes cinétiques	28
3.3. Effet des réactifs de la polymérisation sur la cinétique	40
Conclusion	54
CHAPITRE II : Matériels, produits et méthodes	55
Introduction.....	57
1. Choix du système de polymérisation	58
1.1. Nature du monomère	58
1.2. Amorceur.....	60
1.3. Nature du solvant.....	61
1.4. Nature et concentration de l'agent de transfert de chaîne	63

2. Principe des calorimètres utilisés	65
2.1. Microcalorimètre (DSC).....	65
2.2. Calorimètre réactionnel (RC1-RTCal).....	67
2.3. Calorimètre adiabatique.....	75
3. Méthodes de caractérisation	79
3.1. Thermogravimétrie.....	79
3.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	81
3.3. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	85
3.4. Viscosité.....	86
4. Méthode d'estimation des paramètres cinétiques.....	87
4.1. Principe de l'estimation.....	87
4.2. Algorithme génétique.....	89
4.3. Recherche de groupes	90
4.4. Méthode localement convergente et résultats	90
Conclusion	92
CHAPITRE III : Étude expérimentale sur la polymérisation du BMA.....	93
Introduction.....	95
1. Profils de puissance	95
1.1. Polymérisation conventionnelle	95
1.2. Polymérisation vivante en RAFT.....	99
1.3. Effet de la nature du solvant.....	102
2. Taux de conversion et enthalpie.....	105
2.1. Polymérisation à 100-110 °C.....	105
2.2. Polymérisation à 130 °C	105
3. Caractérisation des polymères obtenus.....	108
3.1. Masse molaire moyenne et PDI	108
3.2. Stabilité thermique.....	116
3.3. Viscosités.....	123
Conclusion.....	127

CHAPITRE IV : Modélisation de la cinétique de la réaction	129
Introduction.....	131
1. Polymérisation conventionnelle.....	131
1.1. Constante globale.....	131
1.2. Estimation des constantes individuelles.....	134
1.3. Validation des paramètres estimés.....	143
2. Polymérisation contrôlée en RAFT.....	148
2.1. Constante globale.....	148
2.2. Inhibition.....	149
2.3. Étape de pré-équilibre et d'équilibre	151
2.4. Validation des paramètres estimés.....	157
Conclusion	160
CHAPITRE V : Sécurité de la réaction.....	161
1. Généralités sur la sécurité de la polymérisation	163
1.1. Emballlement thermique.....	163
1.2. Inhibition de la réaction	164
1.3. Scénario et critères d'évaluation du risque d'emballlement thermique..	164
2. Études en mode adiabatique	167
2.1. Effet de la masse de l'échantillon.....	168
2.2. Effet du solvant	169
3. Stabilité du système réactionnel.....	176
3.1. TMR_{ad}	176
3.2. Critères de Trambouze et Semenov.....	177
Conclusion	179
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	181
Bibliographie.....	187
ANNEXES	217
Annexe A : Bilan d'énergie dans le RC1.....	219
Annexe B : Étude expérimentale de l'AESO.....	221

Annexe C : Propriétés des polymères	229
Annexe D : Profils de puissance	233
Annexe E : Étude de sensibilité	235

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure I - 1 : (a) Profil du degré de polymérisation et du PDI en fonction du taux de conversion (b) Distribution des masses molaires correspondants durant une polymérisation RAFT (Scheirs et Priddy 2003).....	12
Figure I - 2 : Schéma de la NMP utilisant le TEMPO comme radical stable	14
Figure I - 3 : Schéma de l'ATRP	14
Figure I - 4 : Mécanisme de l'équilibre d'addition et de fragmentation.....	15
Figure I - 5 : Différentes familles de CTA classées selon la nature de leur groupe partant R et de leur groupe activateur Z.....	15
Figure I - 6 : Dépendance de la constante moyenne de terminaison des différents régimes de contrôle de la réaction en fonction du taux de conversion (Matyjaszewski et Davis 2003)	20
Figure I - 7 : Comparaison de plusieurs calorimètres réactionnels en se basant sur leur limite de détection (à gauche) et leur constante de temps (à droite) (Zogg et al. 2004)	30
Figure I - 8 : Détermination de la vitesse d'initiation de la polymérisation du MMA en solution, à 30 °C. [MMA] = 3 mol·L ⁻¹ , [AIBN] = 1,5·10 ⁻² mol·L ⁻¹ (Fernández-Garcia, Martinez, et Madruga 1998)	33
Figure I - 9 : Les constantes de propagation et de terminaison pour plusieurs acrylates et méthacrylates à 40 °C et 1000 bar (Beuermann et Buback 2002).....	41
Figure I - 10 : Dépendance de k _p et de k _t en fonction de la longueur de chaîne (Nakamura et al. 2017).....	44
Figure I - 11 : Polymérisation du MMA en solution d'alcool benzylique (Zammit et al. 1997)	48
Figure I - 12 : Guides pour la sélection des CTA [Z-C(=S)S-R] en fonction du groupement Z	51
Figure I - 13 : Guides pour la sélection des CTA [Z-C(=S)S-R] en fonction du groupement R.....	51
Figure I - 14 : Évolution (a) du degré de la polymérisation et (b) du PDI en fonction du taux de conversion pour différentes valeurs du coefficient de transfert C _{tr,0} (Keddie et al. 2012).....	52

CHAPITRE II

Figure II - 1 : Structure chimique du n-BMA	59
Figure II - 2 : Structure chimique de l'AESO	60
Figure II - 3 : Schéma de principe du DSC.....	66
Figure II - 4 : Schéma de principe du réacteur utilisé (Ma, Wang, et Zhong 2018)....	69
Figure II - 5 : Exemple de profil de puissance obtenu durant une réaction dans le RC1.....	73
Figure II - 6 : Schéma du réacteur adiabatique ARC (« ARC® 244 » s. d., 244)	76

Figure II - 7 : Profil de température et de pression obtenu lors de la polymérisation conventionnelle en masse du BMA dans l'ARC	78
Figure II - 8 : Détermination de la T_{D24} à l'aide du logiciel Proteus pour le facteur φ expérimental (pointillés) et pour un facteur φ égal à 1 (trait continu)	79
Figure II - 9 : Schéma de principe du thermogravimètre	80
Figure II - 10 : Spectre RMN du proton du PBMA en solution en polymérisation conventionnelle Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : 110 °C, solvant : cyclohexanone	83
Figure II - 11 : Spectre RMN du proton du PBMA obtenu en présence du CPDTC Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : 110 °C, solvant : anisole, CTA/TBEC = 10	84
Figure II - 12 : PBMA obtenu en présence du CPDB	85
Figure II - 13 : Viscosimètre Fungilab utilisé	87

CHAPITRE III

Figure III - 1 : Effet de la température sur la polymérisation du BMA dans le cyclohexanol Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, solvant : cyclohexanol. 97	97
Figure III - 2 : Effet de la concentration initiale en BMA sur la polymérisation Conditions opératoires : solvant : cyclohexanol, température : 100 °C.....	98
Figure III - 3 : Effet de la concentration du BMA sur la polymérisation Conditions opératoires : solvant : cyclohexanol, température : 130 °C.....	99
Figure III - 4 : Effet de la température sur la polymérisation RAFT du BMA Conditions opératoires : solvant : anisole, $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, CTA/TBEC = 2	100
Figure III - 5 : Effet du ratio CTA/TBEC sur le profil de puissance de la polymérisation du BMA Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : 110 °C, solvant : anisole.....	101
Figure III - 6 : Effet de la nature de l'agent de transfert sur le profil de puissance Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : 115 °C, solvant : anisole, CTA/TBEC = 2	102
Figure III - 7 : Influence du solvant sur les profils thermiques de la polymérisation du BMA Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : 130 °C.....	103
Figure III - 8 : Effet du solvant sur la polymérisation RAFT du BMA Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : 110 °C, CTA/TBEC = 2	104
Figure III - 9 : Effet de la nature du solvant sur le profil de puissance en présence du CPDB Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : 115 °C, solvant : anisole, CTA/TBEC = 2	104
Figure III - 10 : Taux de conversion obtenu avant l'injection de l'amorceur (par polymérisation thermique spontanée) et à la fin de la réaction. $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	107

Figure III - 11 : Évolution de la distribution des masses molaires au cours du temps pour le PBMA Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : 130 °C, solvant : cyclohexanol	109
Figure III - 12 : Profil de la masse molaire en nombre et du PDI en fonction du taux de conversion Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : 110 °C, solvant : cyclohexanol, CPDB/TBEC = 2 (RAFT)	111
Figure III - 13 : Effet du ratio CTA/TBEC sur les M_n et les PDI obtenus	112
Figure III - 14 : Écart entre les masses molaires moyennes expérimentale et théorique en fonction de la température de synthèse Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, solvant : anisole, CPDTC/TBEC = 2.....	114
Figure III - 15 : Masses molaires moyennes en nombre et viscosité du milieu final (μ) dans les 4 solvants Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : 110 °C.	115
Figure III - 16 : Comparaison des masses molaires et des PDI obtenus en présence des différents solvants durant une polymérisation RAFT (en présence du CPDTC) et une polymérisation conventionnelle	116
Figure III - 17 : variation du pourcentage massique et de la dérivée de la température en fonction de la température Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, solvant : anisole.....	117
Figure III - 18 : Analyse thermogravimétrique du PBMA obtenu à différentes températures de synthèse Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, solvant : xylène.....	118
Figure III - 19 : Effet de la température sur la décomposition thermique par thermogravimétrie des PBMA Conditions opératoires : CPDTC/TBEC = 2, solvant : anisole	119
Figure III - 20 : Effet du ratio CTA/TBEC sur la décomposition thermique par thermogravimétrie des PBMA Conditions opératoires : température : 110 °C, solvant : anisole	120
Figure III - 21 : Effet de la nature du CTA sur la décomposition thermique par thermogravimétrie des PBMA Conditions opératoires : CTA/TBEC = 2, température : 110 °C, solvant : cyclohexanol.....	121
Figure III - 22 : Décomposition thermique par thermogravimétrie du PBMA obtenus dans les différents solvants Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : 110 °C	122
Figure III - 23 : Effet du solvant sur la décomposition thermique par thermogravimétrie des PBMA en RAFT Conditions opératoires : température : 110 °C, CPDTC/TBEC = 2	123
Figure III - 24 : Viscosité des solutions en fonction du ratio CTA/TBEC Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température de synthèse : 110° C, solvant : anisole	125

Figure III - 25 : Évolution de la viscosité en fonction de la température de synthèse pour les différents solvants Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, CPDTC/TBEC = 2126

CHAPITRE IV

Figure IV - 1 : Vérification de l'état quasi-stationnaire pour la polymérisation du BMA (-) courbe expérimentale ; (---) tendance linéaire ; à droite solvant : anisole ; à gauche $[BMA]_0=3 \text{ M}$, température : 110°C132

Figure IV - 2 : Profils de puissance expérimentaux et modélisés pour la polymérisation conventionnelle en présence du cyclohexanol à 110°C134

Figure IV - 3 : Profils de puissance obtenus avec différentes concentrations en inhibiteur Conditions opératoires : solvant = anisole, $[BMA]_0 = 3 \text{ M}$ 136

Figure IV - 4 : Évolution de la viscosité pour différents avancements Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température = 110°C , solvant = anisole139

Figure IV - 5 : Profils de puissance expérimentaux et modélisés avec le modèle à étapes individuelles Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température = 110°C 141

Figure IV - 6 : Profils de puissance expérimental et simulé avec le modèle à 3 étapes en présence de l'anisole ; rampe allant de 100 à 135°C en 25 minutes.....144

Figure IV - 7 : Profils de puissance expérimentaux (obtenus par DSC) et modélisés pour la polymérisation conventionnelle pour une rampe de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$146

Figure IV - 8 : Profils de puissance expérimentaux (obtenus par DSC) et modélisés pour la polymérisation thermique spontanée pour une rampe de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$147

Figure IV - 9 : Profils de puissance obtenus par la méthode d'inhibition en présence de l'agent de transfert de chaîne.....150

Figure IV - 10 : Profils de puissance expérimentaux et modélisés pour la polymérisation RAFT en présence du CPDB comme CTA et de l'anisole comme solvant.....155

Figure IV - 11 : Profils de puissance expérimentaux et modélisés durant la RAFT Conditions opératoires : solvant = xylène, $[BMA]_0 = 3 \text{ M}$, CPDTC/TBEC = 2.....157

Figure IV - 12 : Profils expérimental et simulé de l'expérience réalisée en RAFT en mode dynamique Conditions opératoires : solvant = anisole, $[BMA]_0 = 3 \text{ M}$, CPDTC/TBEC = 2.....158

Figure IV - 13 : Profils de puissance expérimentaux et modélisés durant la RAFT Conditions opératoires : solvant = anisole, $[BMA]_0 = 3 \text{ M}$, température : 110°C , CTA : CPDTC.....159

CHAPITRE V

Figure V - 1 : Proportion des accidents selon les procédés mis en œuvre entre 1988 et 2013 (Saada, Patel, et Saha 2015)	163
Figure V - 2 : Scenario d'un emballage thermique	166
Figure V - 3 : Classes critiques du scenario d'emballage thermique (Stoessel 2008)	167
Figure V - 4 : Effet de la masse de l'échantillon sur le profil de température en fonction du temps obtenu durant la polymérisation du BMA.....	169
Figure V - 5 : Profil de température en fonction du temps obtenu durant la polymérisation thermique du BMA	170
Figure V - 6 : Effet du solvant sur les profils obtenus en polymérisation conventionnelle	172
Figure V - 7 : Effet du solvant sur les profils obtenus en polymérisation RAFT	173
Figure V - 8 : Effet du solvant sur la ΔT_{ad}	174
Figure V - 9 : Effet du solvant sur la T_{D24}	175

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I - 1 : Les principales familles de CTA et leurs caractéristiques (Chiefari et al. 1998; Moad, Rizzardo, et Thang 2005; Mayadunne et al. 2000)	16
Tableau I - 2 : Constantes d'inhibition à 50 °C (Lartigue-Peyrou 1996)	23
Tableau I - 3 : Constantes de propagation pour la polymérisation en masse des méthacrylates (Hutchinson, Beuermann, et al. 1998).....	35
Tableau I - 4 : Coefficient de transfert apparent ($C_{tr,0}$) pour les dérivés du dithiobenzoate PhC(=S)S-R pour le MMA à 60 °C (Moad et al. 2000)	38
Tableau I - 5 : Méthodes de détermination de $C_{tr,0}$	39
Tableau I - 6 : Corrélation des valeurs de k_p et de la différence des paramètres de solubilité entre le solvant et le polymère (Kamachi 1981)	44

CHAPITRE II

Tableau II - 1 : Principales caractéristiques des monomères utilisés (J. Lu, Khot, et Wool 2005; W. Liu, Xie, et Qiu 2017)	59
Tableau II - 2 : Propriétés des amorceurs utilisés (Székely et Klusmann 2019)	61
Tableau II - 3 : Solvants utilisés.....	63
Tableau II - 4 : Structure chimique, couleur et masse molaire des agents de transfert utilisés dans ce travail.....	64
Tableau II - 5 : Conditions opératoires de la RAFT	75
Tableau II - 6 : Valeurs des paramètres définis par l'utilisateur	91

CHAPITRE IV

Tableau IV - 1 : Paramètres globaux estimés pour la polymérisation radicalaire conventionnelle du BMA en solution	133
Tableau IV - 2 : Modèle cinétique classique de la polymérisation à haute température	135
Tableau IV - 3 : Paramètres de l'étape d'initiation déterminés par la méthode d'inhibition	137
Tableau IV - 4 : Paramètres cinétiques de la polymérisation radicalaire conventionnelle du BMA.....	139
Tableau IV - 5 : Paramètres cinétiques de la polymérisation du BMA à haute température $[BMA]_0 = 3 M$	143
Tableau IV - 6 : Comparaison des constantes de vitesse estimées et calculées.....	143
Tableau IV - 7 : Paramètres globaux estimés pour la polymérisation radicalaire conventionnelle du BMA en DSC ($[BMA]_0 = 3 M$).....	145
Tableau IV - 8 : Paramètres globaux estimés pour la polymérisation thermique spontanée du BMA en DSC ($[BMA]_0 = 3 M$)	146
Tableau IV - 9 : Paramètres globaux estimés pour la polymérisation RAFT du BMA en solution	149

Tableau IV - 10 : Concentrations des radicaux calculées par la méthode d'inhibition en présence de l'anisole	151
Tableau IV - 11 : Modèle cinétique simplifié de la polymérisation RAFT	152
Tableau IV - 12 : Constantes cinétiques dans le cas du CPDB comme CTA	154
Tableau IV - 13 : Constantes cinétiques dans le cas du CPDTC comme CTA	156

CHAPITRE V

Tableau V - 1 : Effet de la masse de l'échantillon sur la T_{D24} pour la polymérisation du BMA dans l'anisole	169
Tableau V - 2 : T_{D24} pour la polymérisation thermique du BMA en solution.....	170
Tableau V - 3 : Comparaison entre la $TD24$ déterminée par l'ARC et celle calculée.....	177
Tableau V - 4 : Paramètres des conditions de stabilité de Trambouze.....	178
Tableau V - 5 : Paramètres des conditions de stabilité de Semenov.....	178

Nomenclature

Abréviations

AESO : acrylate de l'huile de soja époxydée (*Acrylated Epoxidized Soybean Oil*)

AIBN : AzobisIsoButyroNitrile

ARIA : Analyse, Recherche et Information sur les Accidents

ARC : calorimètre adiabatique de réaction (*Accelerating Rate Calorimeter*)

ATG : analyse thermogravimétrique (*ThermoGravimetric Analysis*)

ATRP : polymérisation radicalaire par transfert d'atome (*Atom Transfer Radical Polymerization*)

BPO : peroxyde de benzoyle (*Benzoyl PerOxide*)

BMA : méthacrylate de butyle (*Butyl MethAcrylate*)

n-BMA : méthacrylate de *n*-butyle

CO₂ : dioxyde de carbone

COV : Composés Organiques Volatils

CPDTC : 2-Cyano-2-Propyl Dodécyle TrithioCarbonate

CPDB : 2-Cyano-2-Propyl BenzoDithioate

CRP : polymérisation radicalaire contrôlée (*Controlled Radical Polymerization*)

CTA : agent de transfert de chaîne (*Chain Transfer Agent*)

DA : acrylate de dodécyle (*Dodecyl Acrylate*)

DMA : méthacrylate de dodécyle (*Dodecyl MethAcrylate*)

DMSO : DiMéthylSulfOxyde

DPPH : 2,2-DiPhenyl-1-PicrylHydrazyl

DSC : microcalorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*)

Et : éthyle

GC : chromatographie en phase gazeuse (*Gas Chromatography*)

IL : liquides ioniques (*Ionic Liquid*)

IUPAC : union internationale de la chimie pure et appliquée (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

MA : acrylate de méthyle (*Methyl Acrylate*)

MMA : méthacrylate de méthyle

MWD : distribution de la masse molaire (*Molecular Weight Distribution*)

NMP : polymérisation à médiation par nitroxyde (*Nitroxide Mediated Polymerization*)

PBMA : polyméthacrylate de butyle (*Poly Butyl Methacrylate*)

PDI : indice de polymolécularité (*PolyDispersity Index*)

PEG-400 : PolyÉthylène Glycol

Ph : Phényle

PLP : polymérisation laser pulsée (*Pulsed-Laser Polymerization*)

PLP-SEC : polymérisation laser pulsée – chromatographie d'exclusion stérique

PMMA : polyméthacrylate de méthyle

RAFT : transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (*Reversible Addition Fragmentation chain Transfer*)

RC1-RTCal : calorimétrie réactionnelle – calorimétrie en temps réel (*reaction calorimetry – real time calorimetry*)

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SEC : chromatographie d'exclusion stérique (*Size Exclusion Chromatography*)

SP-PLP-EPR : seule impulsion (*Single Pulse*) - polymérisation laser pulsée -
résonance électronique paramagnétique (*Electron Paramagnetic Resonance*)

SP-PLP-NIR : seule impulsion (*Single Pulse*) - polymérisation laser pulsée - proche infrarouge (*Near Infra-Red*)

TBEC : tert-butyl (2-ethylhexyl) monoperoxy carbonate

TEMPO : (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy

UV : ultra-violet

Symboles latins

A : surface de transfert [m^2]

A_x : facteur pré-exponentiel de l'étape x [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] ou [s^{-1}]

$A \bullet$: radical libre produit par la décomposition de l'amorceur

C : capacité calorifique du milieu réactionnel [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$]

C_1 : constante de calibration [$\text{W} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]

$C_{p,r}$: capacité calorifique du mélange [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$]

$C_{(-)tr,0}$: coefficient de transfert du pré-équilibre RAFT

C_{tr} : coefficient de transfert de l'équilibre principal RAFT

$C_{tr,S}$: coefficient de transfert au solvant

D_n : chaîne morte

E : quantité d'énergie dégagée par le milieu réactionnel

E_x : énergie d'activation de l'étape x [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]

f : efficacité de l'amorceur

I : amorceur

k_x : constante cinétique de l'étape x [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] ou [s^{-1}]

k_p' : constante cinétique de la réaction de propagation [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

k_{polym} : constante globale de la réaction de polymérisation [$m^{3/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot s^{-1}$]

$k_{tr,S}$: constante cinétique de la réaction de transfert au solvant [$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]

$k_{tr,M}$: constante cinétique de la réaction de transfert au monomère [$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]

l : critère

L_i : nombre d'étapes de propagation entre deux impulsions laser successives

M : monomère

M_n : masse molaire moyenne en nombre [$g \cdot mol^{-1}$]

$M_{n,theorique}$: masse molaire moyenne théorique [$g \cdot mol^{-1}$]

$MTSR$: température maximale de la réaction de synthèse (*Maximum Temperature of the Synthesis Reaction*) [K]

MTT : température maximale tolérable pour des raisons techniques (*Maximum Temperature for Technical reasons*) [K]

MW : masse molaire [$g \cdot mol^{-1}$]

n : ordre de la réaction

$P_1 \bullet$: radical de nature oligomérique

$P_n \bullet, P_{n+1} \bullet, P_m \bullet$: radical en propagation

P_n, P_m, P_{n+m} : polymère mort

Q_r : puissance dégagée ou absorbée par la réaction [W]

R : groupe partant

$R \bullet$: groupe partant sous sa forme radicalaire

r_x : vitesse de la réaction x [$m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$] ou [s^{-1}]

R_p : vitesse globale de la polymérisation [$m^{3/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot s^{-1}$]

S : solvant

$S \bullet$: radical issu du solvant

Se : nombre de Semenov

t_0 : intervalle de temps entre deux impulsions laser [s]

t_i : période d'induction [s]

T_c : température du fluide de refroidissement [K]

t_{R0} : temps de réaction initiale [s]

T_{D8} : température pour laquelle le TMR vaut 8 h [K]

T_{D24} : température pour laquelle le TMR vaut 24 h [K]

T_j : température du thermofluide circulant à l'intérieur de la double enveloppe [K]

T_r : température du milieu réactionnel [K]

T_p : température à la paroi du réacteur [K]

TMR_{ad} : temps nécessaire pour atteindre la vitesse maximale en conditions adiabatiques (*Time to Maximum Rate under adiabatic conditions*) [s]

U : coefficient de transfert thermique [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]

V_r : Volume réactionnel [m^3]

X : taux de conversion [%]

X_{th} : taux de conversion thermique [%]

X_n : degré de polymérisation

X_n^0 : degré de polymérisation à des taux de conversion $X = 0^+$

X_∞ : taux de conversion final [%]

$x_{wt,p}$: titre massique en polymère

Y : inhibiteur

y_n : fraction en nombre des chaînes mortes de taille n

z_0 : concentration en inhibiteur [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]

Z : groupe activateur

Symboles grecques

ΔH : enthalpie de la réaction [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]

δ : déplacement chimique [ppm]

δ_{solvant} : paramètre de solubilité du solvant [$(\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3})^{0,5}$]

ΔT : différence de température entre la double enveloppe et la masse réactionnelle [K]

ΔT_{ad} : élévation de température adiabatique [K]

ΔT_{BL} : différence entre la température du réacteur et la température moyenne de la double enveloppe en absence de réaction [K]

ρ : masse volumique du milieu réactionnel [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]

τ_c : temps de refroidissement [s]

φ : inertie thermique

λ_0 : concentration totale de macro-radicaux [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]

μ : viscosité [cP]

Indices

$0, a, b$: étape de pré-équilibre

a : amorçage

add : addition

d : décomposition

exp : expérimental

$frag$: fragmentation

I : initiation

in : entrant

mod : modélisé

out : sortant

p : propagation

t : terminaison

tr : transfert

dep : dé-propagation

y : inhibition

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La polymérisation radicalaire est le procédé le plus utilisé à une échelle industrielle pour la production des polymères de masses molaires élevées (O'Driscoll 1981; Moad et Solomon 2006). Même si d'autres procédés de production ont été développés, comme la polymérisation ionique, 40 % des polymères sont synthétisés à travers la polymérisation radicalaire (Nakamura et al. 2017), ce qui correspond à une production annuelle de millions de tonnes de polymères (Matyjaszewski et Davis 2003; Destarac 2010). Avec le choix approprié des conditions opératoires et l'ajout d'un agent de désactivation réversible, la polymérisation radicalaire peut avoir un caractère vivant. Dans le cas de la polymérisation vivante idéale, les chaînes de polymères vont avoir des tailles identiques durant la réaction. D'autres avantages sont les masses molaires qui peuvent être connues à l'avance et le contrôle des architectures et des groupes terminaux du polymère produit.

L'industrie plastique cherche aujourd'hui à développer des procédés véritablement efficaces, combinant les vertus de la polymérisation vivante avec la polyvalence et la simplicité de la polymérisation radicalaire ; d'où la polymérisation radicalaire vivante ou contrôlée. Elle permet la synthèse de polymères avec des architectures complexes, en masse, en solution et en émulsion. La plus polyvalente de ces techniques est le transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT, *Reversible Addition Fragmentation chain-Transfer*), qui permet la synthèse d'un grand nombre de polymères ayant des structures et des fonctionnalités finales prédéterminées (Monteiro 2005; Semsarilar et Perrier 2010). Cette technique permet de préparer des copolymères en blocs et d'autres polymères d'architectures complexes qui ne sont pas facilement synthétisés par d'autres méthodes (Greszta, Mardare, et Matyjaszewski 1994; Moad et Solomon 2006; Colombani et al. 1997).

Toutefois, les réactions de polymérisation représentent une grande part des réactions impliquées dans les accidents industriels selon les statistiques (48%). Ces accidents proviennent généralement d'un emballement thermique de cette réaction fortement exothermique (Barton et Nolan 1989).

Pour toutes ses potentialités et la sécurité de ce procédé, la polymérisation radicalaire fait l'objet d'une recherche accrue depuis longtemps. Sa complexité

empêche jusqu'à présent de donner une description complète du déroulement de la polymérisation radicalaire conventionnelle et contrôlée. L'ajout d'un solvant dans le cas de la polymérisation radicalaire en solution ajoute à cette complexité. La connaissance des paramètres cinétiques permet de déterminer les conditions de fonctionnement permettant de contrôler la masse molaire du polymère et conduisant aux propriétés physico-chimiques attendues des polymères. Les paramètres cinétiques sont également nécessaires pour évaluer la puissance thermique produite par ces réactions afin de concevoir des systèmes de refroidissement permettant de réduire les risques d'emballement thermique. Cependant, le comportement couplé des étapes de cette réaction rend plus difficile la détermination de leurs paramètres cinétiques.

Même si l'ordre de grandeur des constantes cinétiques est connu pour de nombreuses familles de monomère dans le cas de la polymérisation radicalaire conventionnelle, c'est loin d'être le cas pour la polymérisation radicalaire contrôlée. Les données peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur selon la méthode utilisée pour déterminer les constantes cinétiques. Ces constantes varient également de plusieurs ordres de grandeur pour le moindre changement de la nature et de la concentration de réactifs (monomères, agents de transfert, amorceur, solvant). De plus, malgré l'importance industrielle de la polymérisation RAFT ainsi que celle de l'utilisation d'un solvant, l'effet de ce dernier sur ces procédés n'a pas été abordé par la littérature, à cause principalement de la limitation des techniques.

Cette thèse s'inscrit aussi dans la thématique verte, dans une époque d'épuisement des réserves fossiles et d'émissions croissantes de gaz à effet de serre. Il s'avère évident que l'utilisation de matières premières renouvelables partout où cela est possible est une étape nécessaire vers un développement durable. En particulier, cela peut constamment fournir une base de matière première pour les produits de la vie quotidienne et éviter une contribution supplémentaire à l'effet de serre en raison de la minimisation des émissions du dioxyde de carbone. De plus, l'utilisation des matières premières renouvelables peut parfois répondre à d'autres principes de la chimie verte, tels que la conception intégrée de la dégradation ou la moindre toxicité des produits utilisés et obtenus (Meier, Metzger, et Schubert 2007; Xia et

Larock 2010). L'application de ses principes sur le choix d'un système de polymérisation « vert » est donc nécessaire, surtout au niveau du choix du monomère et du solvant.

L'objectif de cette thèse est d'utiliser une nouvelle technique, la calorimétrie réactionnelle afin de déterminer les constantes cinétiques de la polymérisation. L'information énergétique récupérée de la polymérisation radicalaire du méthacrylate de butyle est utilisée pour estimer la cinétique à l'aide d'un algorithme génétique. La polymérisation conventionnelle ainsi que celle contrôlée par RAFT ont été abordées dans ce travail. Ceci a été effectué en utilisant quatre solvants organiques. Les synthèses ont été réalisées à haute température et jusqu'à des taux de conversion élevés. Des techniques de caractérisation physico-chimiques ont été utilisées afin de mieux comprendre le comportement du milieu réactionnel. L'effet de plusieurs paramètres opératoires sur la cinétique de la réaction a été étudié ; notamment l'effet de la température de synthèse, de la concentration en monomère, de la nature du solvant, de la concentration en agent de transfert ainsi que de la famille d'agent de transfert utilisée.

Afin de définir les enjeux de ce travail de thèse, une partie bibliographique, le **Chapitre 1**, présentera le procédé de polymérisation radicalaire conventionnelle et RAFT principalement d'un point de vue cinétique. Les méthodes calorimétriques, les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail, ainsi que le système réactionnel choisi, seront présentés dans le **Chapitre 2**. Ce chapitre comprend aussi une description de la méthode d'estimation utilisée. Le **Chapitre 3** présentera les résultats de l'étude expérimentale. Les résultats des estimations des paramètres cinétiques des polymérisations conventionnelle et vivante seront présentés dans le **Chapitre 4**. L'effet des différentes conditions opératoires sur la cinétique sera aussi étudié. Enfin nous nous sommes intéressés à l'étude de sécurité du système réactionnel dans le **Chapitre 5**.

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique

Introduction

Ce chapitre fournira d'abord quelques généralités sur les différents types de polymérisation radicalaire. Une description brève des mécanismes de contrôle de la polymérisation radicalaire sera ensuite réalisée. Les différentes étapes de la polymérisation radicalaire conventionnelle et de la polymérisation radicalaire vivante seront ensuite détaillées. Par suite, les principales techniques utilisées pour déterminer la cinétique de ces étapes seront détaillées. Pour compléter cette partie, l'effet des réactifs sur la cinétique de la polymérisation sera discuté.

1. Généralités sur la polymérisation radicalaire

Historiquement la polymérisation a été divisée en 2 grandes catégories : la polycondensation et la polyaddition. La chaîne moléculaire des polymères issus de la polycondensation ne contient pas certains atomes qui sont présents dans la chaîne du monomère (Réaction I - 1).



La chaîne moléculaire des polymères issus de la polyaddition est identique à celle du monomère (Réaction I - 2) (Morton 2012).



Un procédé de polymérisation par addition comporte 3 étapes élémentaires : l'initiation, la propagation et la terminaison. L'étape d'initiation génère l'unité la plus petite capable de former le polymère par addition du monomère. La propagation est l'étape durant laquelle les molécules de monomère s'ajoutent consécutivement aux centres actifs et produisent des chaînes de plus en plus longues. La terminaison et les réactions de transfert sont les étapes qui limitent la croissance des chaînes (Szwarc 1983). Il existe deux types de polymérisation par addition : la polymérisation ionique et la polymérisation radicalaire. Alors que les groupes terminaux en croissance sont électriquement neutres durant une polymérisation radicalaire, ils sont chargés durant la polymérisation ionique

(négativement durant une polymérisation anionique et positivement durant une polymérisation cationique) (Szwarc 1983).

La polymérisation radicalaire est un processus en chaîne : les différentes étapes de la réaction se produisent simultanément. Elle tire sa popularité de son aptitude à s'appliquer à une large gamme de monomères, la facilité relative de mise en œuvre, la bonne reproductibilité des lots de polymères obtenus et de son insensibilité aux impuretés contenues dans le monomère et le solvant (Nakamura et al. 2017; Matyjaszewski et Davis 2003; Destarac 2010; Georges et al. 1994).

1.1. Techniques de polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire peut être menée en milieu homogène ou hétérogène. Le choix de la technique parmi celles présentées ci-dessous, dépend du polymère désiré. Dans tous les cas, un amorceur est utilisé pour initier la polymérisation.

1.1.1. Polymérisation en masse

La polymérisation en masse est menée en absence de solvant ou de dispersant et est la plus simple du point de vue de la formulation et du post-traitement. Dans le cas des polymérisations en chaîne, généralement exothermiques, la chaleur dégagée rend la polymérisation difficile à contrôler. Le milieu réactionnel est également difficile à agiter à cause de la viscosité élevée du milieu réactionnel (Cheremisinoff 2001).

1.1.2. Polymérisation en milieu dispersé

Les polymérisations en dispersion et en émulsion sont réalisées en milieu hétérogène. Une phase dispersée (monomère et amorceur) et une phase dispersante (eau et tensioactif) sont présentes dans le milieu réactionnel.

Durant une polymérisation en suspension, les gouttelettes jouent le rôle de microréacteurs de polymérisation. Elles sont assez grosses (10 μm à 1 mm de diamètre) et filtrables (Mujumdar 2014), en opposition à la polymérisation en émulsion où le diamètre des particules est plus petit (de 50 à 1 000 nm) et plus facilement manipulable (Monteiro et Cunningham 2012).

Un avantage de la polymérisation en émulsion est l'utilisation de l'eau qui est un solvant écologique (Mujumdar 2014). La meilleure hydrodynamique amenée par le solvant permet d'améliorer le transfert thermique et d'éviter la dérive potentielle de température en évacuant plus facilement la chaleur de la réaction. De même, dans ce type de polymérisation, la vitesse de la polymérisation ainsi que les taux de conversion sont élevés (Lovell et El-Aasser 1997; Qiu, Gaynor, et Matyjaszewski 1999).

1.1.3. Polymérisation en solution

La polymérisation en solution est une technique où le monomère est dissout dans un solvant. Le choix du solvant dépend essentiellement de la solubilité du monomère et du polymère formé. Ce procédé est surtout utilisé lorsque le polymère est directement utilisable sous sa forme dissoute, sans avoir besoin des séparations qui sont généralement coûteuses (par exemple pour la production des peintures et des vernis). Parmi les polymères fabriqués par polymérisation radicalaire, plus de la moitié est synthétisée en solution (Odian 2004). La présence de solvant maintient une faible viscosité, réduisant les problèmes liés à la viscosité lors du transfert de chaleur, du traitement, du mélange et de la manipulation des matériaux (Salehpour et Dubé 2008b). Malgré ces avantages, la polymérisation en solution présente l'inconvénient d'utiliser des composés organiques volatils (COV) comme solvants, qui posent des problèmes pour la santé et pour l'environnement.

1.2. Mécanismes de contrôle

La forte réactivité des radicaux en propagation combinée à l'existence des modes de désactivation des chaînes concomitantes ont longtemps été considérées comme une barrière pour l'obtention des polymères à architectures contrôlées (Destarac 2010). Jusqu'au milieu des années 90, l'ingénierie macromoléculaire des polymères ne pouvait être envisagée que par polymérisation vivante ionique. Cette dernière a fait l'objet de nombreuses études cinétiques et mécanistiques pour concevoir divers polymères à architectures contrôlées et à faible indice de polymolécularité (PDI). Cependant, les polymérisations ioniques vivantes présentaient un développement industriel comparativement limité en raison des conditions opératoires rigoureuses

imposées et de la pureté requise pour le monomère et le solvant. De plus, les centres en propagation sont chimiquement incompatibles avec un grand nombre de groupes fonctionnels utiles dans les applications de polymères (Chiefari et al. 1998; Destarac 2010).

Depuis la mise en évidence du potentiel des nitroxydes pour une terminaison réversible lors de la polymérisation du styrène par Georges *et al.* (Georges et al. 1993), la polymérisation à médiation par nitroxyde (NMP) et la polymérisation radicalaire contrôlée (CRP) ont été l'attention d'une recherche accrue. Une polymérisation radicalaire vivante¹ est liée à une augmentation linéaire du degré de polymérisation avec le taux de conversion et une distribution étroite des masses molaires (en général PDI < 1,2) (Figure I - 1) (Monteiro et Cunningham 2012). Les procédés CRP, parmi lesquels figurent les polymérisations radicalaires par transfert d'atomes (ATRP) et par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) (Destarac 2010), sont particulièrement explorés par la science macromoléculaire.

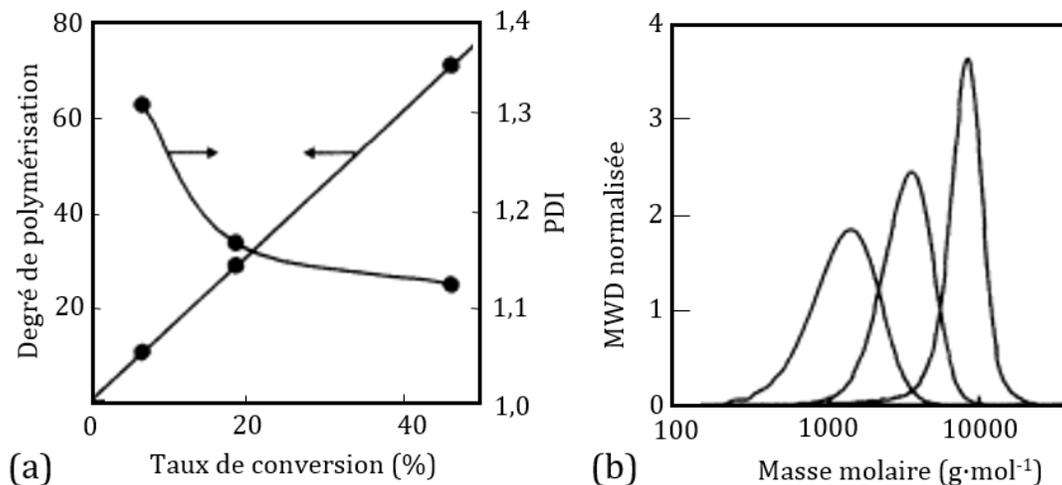


Figure I - 1 : (a) Profil du degré de polymérisation et du PDI en fonction du taux de conversion (b) Distribution des masses molaires correspondants durant une polymérisation RAFT (Scheirs et Priddy 2003)

Les polymères synthétisés par CRP trouvent leur place en tant que matériaux novateurs créant de nouveaux produits à forte valeur ajoutée, plutôt qu'en tant que produits de remplacement des polymères existants. Ils ont été utilisés pour des

¹ Les termes polymérisation « vivante » et « contrôlée » seront utilisés de façon indifférenciée dans le manuscrit.

applications comme dispersants, élastomères, lubrifiants, adhésifs, en cosmétique, biomédical ainsi que pour l'aéronautique et l'automobile (Destarac 2010).

1.2.1. Généralités sur les mécanismes de contrôle

Le principe de la polymérisation vivante est basé sur le besoin de protéger les radicaux en croissance de l'étape de terminaison. Cette étape est généralement de plusieurs ordres de grandeur plus rapide que l'étape de propagation. La polymérisation vivante compte plutôt sur une stratégie cinétique, durant laquelle les espèces en propagation sont protégées de la terminaison à travers leur captage réversible sous forme d'espèces dormantes (Coote, Krenske, et Izgorodina 2006). Il en résulte une faible concentration stationnaire des radicaux en croissance qui sont en équilibre dynamique avec les espèces dormantes. Des polymérisations radicalaires à caractère vivant peuvent être obtenues en utilisant une combinaison d'un radical qui initie la polymérisation et d'un second qui se lie de manière réversible au radical polymérique en croissance (Otsu, Yoshida, et Tazaki 1982).

La polymérisation radicalaire vivante peut être divisée en deux grands ensembles, en fonction de la manière dont la concentration des radicaux en croissance est contrôlée. Dans les polymérisations NMP et ATRP, les radicaux en croissance sont soumis à une réaction de terminaison réversible. Dans le second ensemble comportant le système RAFT, le radical en croissance subit une réaction de transfert de chaîne réversible (Georges et al. 1994).

1.2.2. NMP

La NMP est une polymérisation radicalaire contrôlée par une terminaison réversible. Elle repose sur la désactivation réversible des radicaux en propagation par un nitroxyde, ce qui implique une croissance contrôlée des radicaux (Figure I - 2). Les premiers travaux (Georges et al. 1993) ont utilisé le (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy (TEMPO).

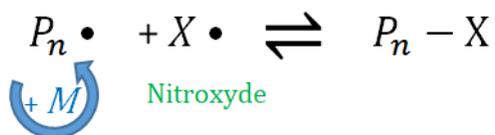


Figure I - 2 : Schéma de la NMP utilisant le TEMPO comme radical stable

Cette méthode n'arrive cependant pas facilement à contrôler tous les monomères comme le méthacrylate de méthyle (MMA) par exemple. De plus, la vitesse de la réaction est faible. Une deuxième génération de nitroxydes est capable de surmonter cette difficulté (Farcet, Charleux, et Pirri 2002; Benoit et al. 1999).

Le prix élevé du radical stable et la nécessité d'utiliser une température de réaction supérieure à 100 °C sont encore des freins à son développement (Hawker, Bosman, et Harth 2001).

1.2.3. ATRP

L'ATRP est une polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible, initialement décrite en 1995 (J.-S. Wang et Matyjaszewski 1995a; 1995b) en utilisant le chlorure de cuivre complexé par un ligand à base de pyridine. L'ATRP la terminaison réversible d'atome halogéné est favorisée par un équilibre redox entre un halogénure d'alkyle et un complexe métallique (Figure I - 3).

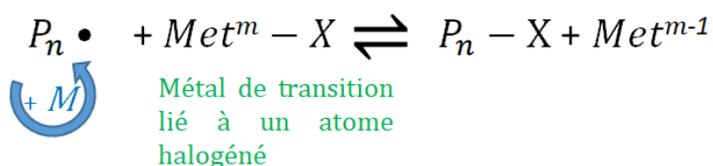


Figure I - 3 : Schéma de l'ATRP

Plusieurs métaux *Met* (d'état d'oxydation *m*, Figure I - 3) ont été utilisés en ATRP, mais le plus utilisé est le cuivre. Les ligands ont aussi un effet important sur le comportement d'un système ATRP. Cette technique est efficace pour la plupart des monomères polaires vinyliques. Un inconvénient de l'ATRP est la quantité importante de métal utilisée (Krishnan et Srinivasan 2004).

1.2.4. RAFT

La RAFT est une polymérisation radicalaire contrôlée par un transfert réversible qui a été décrite pour la première fois en 1998 (Chiefari et al. 1998).

Le procédé RAFT a une configuration identique à celle de la polymérisation radicalaire conventionnelle, dans laquelle l'agent de transfert de chaîne conventionnel est substitué par un agent de transfert de chaîne (CTA) (Figure I - 4) (Barner-Kowollik et Perrier 2008).

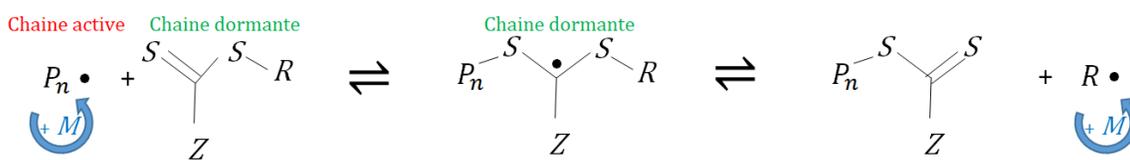


Figure I - 4 : Mécanisme de l'équilibre d'addition et de fragmentation

Durant un procédé RAFT, le CTA a la formule générale de la Figure I - 5. Les CTA sont des composés thiocarbonylthio $S=C(Z)S-$ porteurs de deux groupements distincts communément nommés R , groupe partant, et Z groupe activateur. En fonction du groupe Z , les CTA sont classés en quatre familles (Figure I - 5).

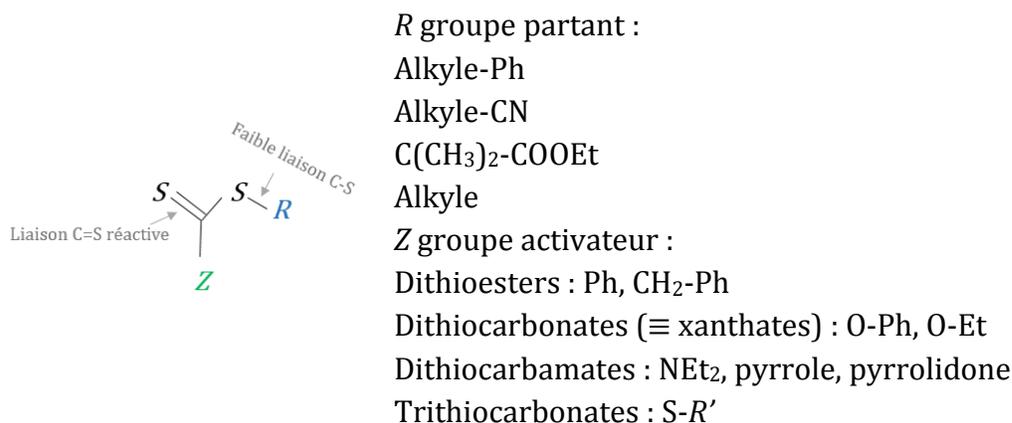


Figure I - 5 : Différentes familles de CTA classées selon la nature de leur groupe partant R et de leur groupe activateur Z

Le mécanisme de la polymérisation RAFT implique une séquence d'addition et de fragmentation réversible dans laquelle se fait un transfert du fragment thiocarbonylthio entre des chaînes actives et des chaînes dormantes. Cette séquence sert à maintenir le caractère vivant de la polymérisation (Chiefari et al. 1998).

La simplicité de son mécanisme est inégalée et est couplée avec une polyvalence unique en ce qui concerne le type de monomère et d’amorceur et les conditions de la polymérisation. La RAFT est donc une méthode très attrayante pour générer de nouveaux matériaux aux architectures macromoléculaires complexes de formes et de tailles variables et pour être une candidate pour l’exploitation industrielle (Chiefari et al. 1998; Arita et al. 2004; Barner-Kowollik et Perrier 2008; Legge, Slark, et Perrier 2006; Semsarilar et Perrier 2010). De plus, la polymérisation RAFT possède la vitesse de polymérisation la plus élevée de toutes les polymérisations radicalaires vivantes (Arita et al. 2004).

En revanche, les polymères produits par la RAFT sont colorés par la couleur du CTA utilisé (typiquement rouge, rose, jaune et orange) limitant leur application industrielle comme les revêtements automobiles. Un post-traitement est donc exigé. La toxicité de ces polymères pose un problème dans les applications biomédicales (Barner-Kowollik et Perrier 2008). Le développement industriel de la polymérisation RAFT est également empêché par la quantité insuffisante de CTA disponible sur le marché (Barner-Kowollik et Perrier 2008). Un autre obstacle est le retard potentiel du démarrage de la polymérisation, observé avec certains CTA (Chiefari et al. 1998; Moad, Rizzardo, et Thang 2005; Mayadunne et al. 2000). Le Tableau I - 1 présente les différentes familles de CTA et leurs principales caractéristiques.

Tableau I - 1 : Les principales familles de CTA et leurs caractéristiques (Chiefari et al. 1998; Moad, Rizzardo, et Thang 2005; Mayadunne et al. 2000)

Dithiobenzoate	Constante de transfert très élevée Susceptible de subir une hydrolyse Peut causer un retard de la polymérisation
Xanthate	Faible constante de transfert Rendu plus réactif par des substituants accepteur d’électrons
Dithiocarbamate	Activité déterminée par les substituants sur l’atome d’azote Efficace avec les monomères riches en électrons
Trithiocarbonate	Constante de transfert très élevée Plus résistant à l’hydrolyse Cause moins de retard

2. Mécanisme de la polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire classique comporte trois étapes principales : l'initiation, la propagation et la terminaison. Des réactions secondaires (transfert et dé-propagation) et d'autres phénomènes (effet de gel et inhibition) peuvent avoir lieu durant la réaction. Deux étapes principales (pré-équilibre et équilibre) ainsi que d'autres réactions secondaires, s'ajoutent à ce mécanisme conventionnel durant une polymérisation RAFT.

2.1. Étapes de la polymérisation radicalaire classique

2.1.1. Initiation

Le modèle cinétique de la polymérisation radicalaire implique la décomposition lente ($k_d \approx 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) par clivage homolytique d'une molécule de faible stabilité thermique (peroxyde, di-azo) appelée amorceur, I , pour produire deux radicaux libres, $A\bullet$ (Moad et Solomon 2006).

Une équation d'ordre n (Équation I - 1) est utilisée pour décrire la décomposition d'un peroxyde monofonctionnel.



$$r_d = k_d[I]^n \quad \text{Équation I - 1}$$

$[I]$ est la concentration de l'amorceur I .

La constante de vitesse de décomposition de l'amorceur est relativement facilement mesurée comme elle ne varie pas avec le taux de conversion du monomère (Buback et al. 1994).

Tous les radicaux « primaires » générés lors de la décomposition de l'amorceur ne parviennent pas à initier la polymérisation. La fraction des radicaux primaires disponibles pour réagir avec le monomère est nommée « l'efficacité de l'amorceur », notée f . Cette fraction augmente généralement avec la température et diminue avec la pression et la viscosité (Buback et al. 1994; Beuermann, Buback, et Russell 1995).

La fraction f des radicaux produits durant la première étape s'additionne au monomère, M , pour initier la chaîne active, $P_1\bullet$. Il s'agit de l'étape d'amorçage qui se fait selon la Réaction I - 4.



$$r_a = k_t[A \bullet][M] \quad \text{Équation I - 2}$$

La décomposition est l'étape limitante de l'initiation puisque la vitesse de décomposition est plus lente que l'étape d'amorçage. Une constante de vitesse « effective », produit de l'efficacité de l'amorceur f et de sa constante de vitesse de décomposition k_d , est généralement utilisée pour modéliser cinétiquement cette étape (Équation I - 3). L'ordre de la réaction est généralement considéré égal à 1 (O'Driscoll 1981; Greszta, Mardare, et Matyjaszewski 1994; Moad et al. 1984; Buback et al. 1994; Barner-Kowollik, Quinn, Nguyen, et al. 2001).

$$r_i = 2fk_d[I]^n \quad \text{Équation I - 3}$$

Une autre méthode très connue pour initier la polymérisation radicalaire est la photo-initiation. Un photo-amorceur est décomposé en utilisant des rayons ultraviolets (UV) au lieu du chauffage (Andrzejewska 2016; Gibson, Rosen, et Stucker 2010). Le simple chauffage du monomère, à une température élevée, peut aussi initier la polymérisation en l'absence d'amorceur. Dans ce cas, il s'agit de polymérisation thermique spontanée (Walling, Briggs, et Mayo 1946; Lingnau, Stickler, et Meyerhoff 1980; Stickler et Meyerhoff 1981; Lingnau et Meyerhoff 1983; 1984a; 1984b; S. Liu et al. 2012)

2.1.2. Propagation

La chaîne active se propage et croît en ajoutant plus de monomères selon la Réaction I - 5.



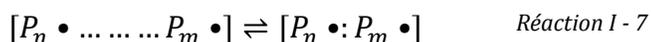
$$r_p = k_p[P_n \bullet][M] \quad \text{Équation I - 4}$$

Pour les méthacrylates, l'ordre de grandeur de k_p est de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Greszta, Mardare, et Matyjaszewski 1994).

2.1.3. Terminaison

La réaction entre deux radicaux forme un polymère dit « mort ». En effet, ce dernier ne pourra plus se développer. Les deux radicaux qui finiront par réagir pour former un polymère mort doivent d'abord subir une diffusion par translation pour entrer en collision (diffusion des centres de masse l'un vers l'autre dans le milieu

réactionnel) (Réaction I - 6). Puis ils subissent une diffusion segmentaire pour amener les extrémités des chaînes dans un très petit élément de volume suffisant pour que la réaction puisse se produire (Réaction I - 7) (O'Driscoll 1981; Buback 1990; Atherton et North 1962; North et Reed 1963). La dernière étape est la réaction chimique entre les 2 radicaux qui produit le polymère (Réaction I - 8) (North et Reed 1963).



Où $P_n \bullet$; $P_m \bullet$ représentent 2 radicaux libres ;

$[P_n \bullet \dots \dots P_m \bullet]$ les 2 radicaux libres avec des segments non-réactifs en contact ;

$[P_n \bullet : P_m \bullet]$ les 2 radicaux libres avec leurs carbones réactifs en position favorable pour une réaction chimique.

Dans cette séquence, la réaction la plus lente est celle qui contrôle la cinétique de la terminaison. Par exemple, durant une polymérisation radicalaire en masse des méthacrylates, la région du plateau initial est attribuée à la réaction de terminaison contrôlée par diffusion segmentaire (Figure I - 6). La forte diminution de k_t , pour des taux de conversion intermédiaires, résulte du contrôle cinétique de la diffusion par translation et est associée à l'augmentation considérable de la viscosité apparente. Pour un taux de conversion plus élevé, les radicaux libres sont tellement enchevêtrés que leurs centres de masse sont essentiellement immobiles sur l'échelle de temps de la propagation, de sorte que la rencontre des radicaux libres se produit par la diffusion des extrémités de chaîne qui résulte de la propagation (Russell, Napper, et Gilbert 1988). Pour les méthacrylates, l'ordre de grandeur de k_t est de $10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Greszta, Mardare, et Matyjaszewski 1994).

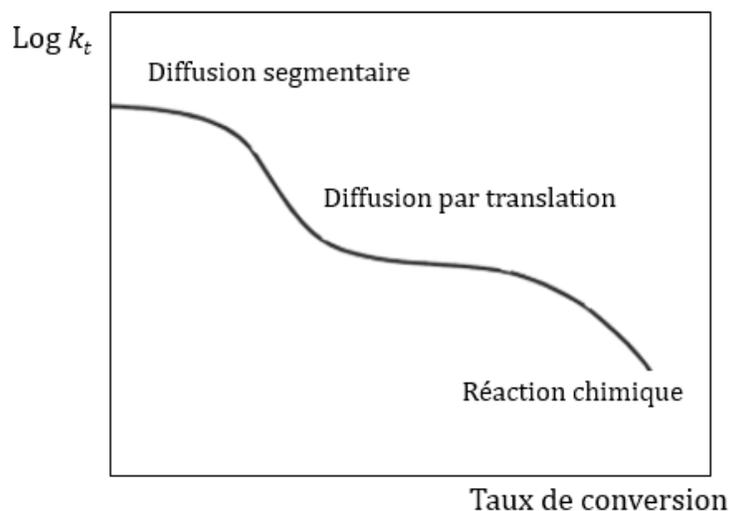


Figure I - 6 : Dépendance de la constante moyenne de terminaison des différents régimes de contrôle de la réaction en fonction du taux de conversion (Matyjaszewski et Davis 2003)

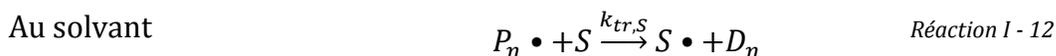
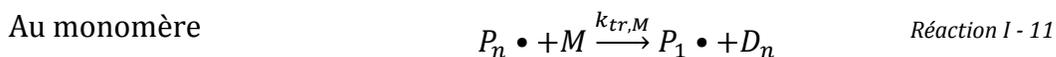
La Réaction I - 8 peut se dérouler selon 2 mécanismes : par recombinaison (Réaction I - 9) ou par dismutation (Réaction I - 10). Le mécanisme de terminaison détermine la longueur de la chaîne, le groupe terminal et la structure du polymère comme sa dureté et sa stabilité thermique (Yamago, Kayahara, et Yamada 2009). Nakamura *et al.* ont montré que la dismutation est plus fréquente par rapport à la recombinaison si la température diminue et la viscosité augmente. Ils n'ont pas trouvé de relation entre le mécanisme de terminaison et la polarité du solvant (Nakamura et al. 2017).



2.1.4. Réactions secondaires

2.1.4.1. Transfert

Les réactions de transfert peuvent avoir lieu à tout moment de la réaction entre le radical ($P_n \bullet$) et les autres constituants : le monomère (M) (Réaction I - 11), le solvant (S), l'amorceur et le polymère (W. Wang et Hutchinson 2011). Une chaîne en propagation peut former un radical $S \bullet$ et une chaîne morte D_n en réagissant avec le solvant S (Réaction I - 12). Le radical $S \bullet$ peut réagir avec le monomère et former un nouveau radical $P_1 \bullet$ (Réaction I - 13) avec une constante de vitesse k_p' (Kamachi 1981; O'Driscoll, Monteiro, et Klumperman 1997).



Parmi les nombreuses réactions de transfert potentielles, le transfert du radical au solvant est le transfert ayant le plus d'effet sur la cinétique (Sugihara et al. 2011). Son effet peut être étudié à travers la constante de transfert au solvant, $C_{tr,S}$ (Équation I - 5). Plusieurs facteurs associés au solvant affectent cette constante telle que sa structure chimique, la quantité de solvant par rapport à celle de monomère, la facilité de couper une liaison, ou encore la stabilité du radical formé à partir du solvant (Barreto et Eyler 2011; Iglesias et al. 2010).

$$C_{tr,S} = \frac{k_{tr,S}}{k_p} \quad \text{Équation I - 5}$$

Où $k_{tr,S}$ est la constante cinétique du transfert au solvant.

Les réactions de transfert peuvent être irréversibles, ce qui diminue la concentration des espèces actives, induisant un retard ou une inhibition de la réaction. Un transfert non dégradant a peu d'effet sur la cinétique de la réaction, mais plutôt sur le contrôle de la masse molaire (Favier et Charreyre 2006). Les impuretés provenant de la synthèse du CTA ou de sa dégradation sont aussi des agents de transfert potentiels irréversibles (Plummer et al. 2005; Favier et al. 2004; Favier et Charreyre 2006). Le transfert au CTA sera discuté en détail dans la section 2.2.1 à la page 23.

2.1.4.2. Dé-propagation

La dé-propagation est la réaction inverse à la propagation (Réaction I - 14) (O'Driscoll 1981).



Où $P_n \bullet$ représente un radical en croissance de longueur n et M est le monomère.

L'importance relative de la réaction de dé-propagation augmente avec la température et les faibles concentrations en monomères (Hutchinson, Paquet, et al. 1998; Grady, Simonsick, et Hutchinson 2002).

Il existe une température maximale au-dessus de laquelle la croissance de la chaîne ne se produira plus. Non seulement la vitesse effective de propagation diminue considérablement à mesure que le système approche de cette température, mais la masse molaire du polymère diminue également, car le transfert et d'autres réactions secondaires se poursuivent à vitesse plus élevée. Pour les méthacrylates, les températures maximales estimées pour $[M] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont comprises entre 200 et 210 °C (Hutchinson, Paquet, et al. 1998).

Pour la polymérisation des méthacrylates effectuée à des faibles concentrations de monomères, la dé-propagation peut avoir un effet significatif sur la vitesse et les propriétés du polymère à des températures aussi basses que 120 °C (O'Driscoll et Burczyk 1993; Bywater 1955; Barreto et Eyler 2011).

2.1.5. Phénomènes affectant la cinétique

2.1.5.1. *Effet de gel*

L'effet de gel est un phénomène qui survient durant une polymérisation radicalaire classique à des taux de conversion intermédiaires ou élevés. Il correspond à l'auto-accélération de la vitesse de la polymérisation résultant de la limitation de la diffusion ce qui diminue la vitesse de l'étape de terminaison. L'étape de propagation reste non affectée par ce changement (Norrish et Smith 1942; Cardenas et O'Driscoll 1976; Horie, Mita, et Kambe 1968).

Durant la période d'effet de gel, la viscosité croissante du système de polymérisation provoque l'accélération de la réaction. L'accélération de la vitesse se traduit par une augmentation de la masse molaire moyenne du polymère et un élargissement concomitant de la distribution des masses molaires. Schulz et Blaschke (Schulz et Blaschke 1941) ont montré que l'auto-accélération se passe entre 12 % et 25 % du taux de conversion de la polymérisation en masse du MMA à 50 et 70 °C, respectivement. Par contre l'effet de gel n'a pas été observé pour la polymérisation du styrène jusqu'à des taux de conversion élevés.

2.1.5.2. *Inhibition*

Les inhibiteurs sont des substances qui bloquent la polymérisation. Ils ont une action rapide sur l'amorceur et le radical en propagation. Ils les transforment en des

formes non radicalaires ou en des radicaux moins réactifs à la propagation (Réaction I - 15). La polymérisation sera bloquée pour une période d'induction qui varie selon la concentration de l'inhibiteur dans le milieu réactionnel et les conditions opératoires. Après cette période, la réaction se poursuit à la même vitesse qu'une réaction sans inhibiteur.

L'inhibition de la polymérisation radicalaire est très importante dans les procédés industriels afin d'éviter les polymérisations prématurées durant les étapes de production et stockage des monomères insaturés. Le Tableau I - 2 montre que l'oxygène est un inhibiteur puissant pour la polymérisation des méthacrylates, ceci n'est pas le cas pour d'autres familles de monomères.



Tableau I - 2 : Constantes d'inhibition à 50 °C (Lartigue-Peyrou 1996)

Inhibiteur	Monomère	k_y/k_p
Nitrobenzène	Styrène	0,326
	Acrylate de méthyle	0,00464
	Acétate de vinyle	11,2
p-Benzoquinone	Styrène	518
	Méthacrylate de méthyle	5,7
Diphenylpicrylhydrazine (DPPH)	Méthacrylate de méthyle*	2 000
Hydroquinone	Acétate de vinyle	0,7
	Styrène	14 600
Oxygène	Méthacrylate de méthyle	33 000
	Acrylate de méthyle	0,0002
	Acétate de vinyle	0,012

*44 °C

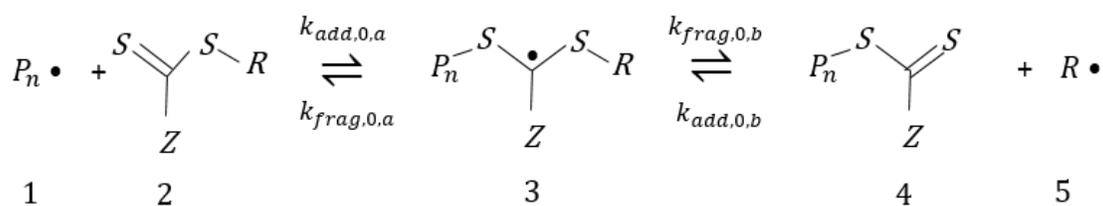
2.2. Étapes de la polymérisation RAFT

2.2.1. Pré-équilibre et équilibre

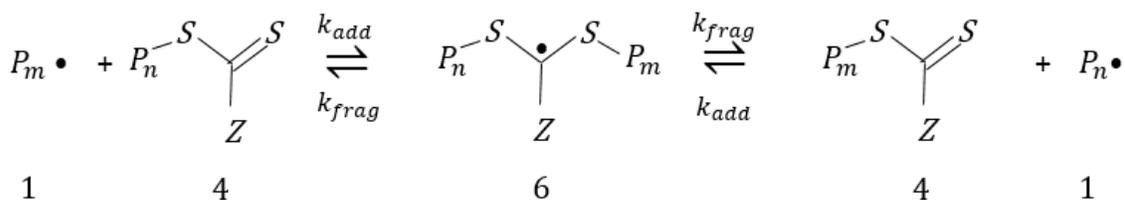
Le mécanisme de la RAFT est généralement divisé en deux étapes. Durant l'étape de pré-équilibre (Réaction I - 16 ci-dessous), le radical en propagation (composé 1, Réaction I - 16) –qui est de nature oligomérique à ce stade – s'ajoute à la double liaison soufre-carbone du CTA initial (composé 2, Réaction I - 16). Cette étape concerne le CTA initial qui sera consommé rapidement à cause de la forte réactivité de sa liaison C=S. Le radical intermédiaire (composé 3, Réaction I - 16) formé durant l'étape du pré-équilibre subit une fragmentation. Il en résulte soit les réactifs de

départ, soit un groupe initiateur partant (composé 5, Réaction I - 16) avec la formation simultanée d'un CTA-polymérique (composé 4, Réaction I - 16), aussi appelé chaîne dormante. Cette étape est suivie par l'équilibre principal où une série d'équilibres similaires se produit et le CTA-polymérique réagit avec le radical en propagation (Barner-Kowollik et al. 2006).

Les deux constantes de vitesse k_{add} et k_{frag} contrôlent la position de l'équilibre. k_{add} correspond à l'étape d'addition, réaction bi moléculaire entre les macro-radicaux libres et CTA-polymérique, qui conduit à la formation du macro-radical RAFT (composé 6, Réaction I - 17). k_{frag} peut être associée à la durée de vie (moyenne) du macro-radical RAFT. L'échange rapide durant l'étape de transfert via la formation de l'intermédiaire (composé 6, Réaction I - 17) limite la réaction de terminaison.



Réaction I - 16 : Pré-équilibre



Réaction I - 17 : Équilibre principal

Le cycle de vie d'un radical se répète jusqu'à ce que :

- (a) une réaction de terminaison irréversible se produise.
- (b) la réaction s'arrête par épuisement du monomère (si le monomère est ajouté, la réaction redémarre) (Semsarilar et Perrier 2010).
- (c) la source de chaleur ou de lumière est retirée (Georges et al. 1994).

Les constantes individuelles d'addition et de fragmentation du pré-équilibre asymétrique ne sont pas les mêmes que celles de l'équilibre principal, car les espèces sont chimiquement différentes. À l'inverse, l'équilibre principal est symétrique, à part de petites différences au niveau de la longueur de la chaîne du macro-radical, qui ont été négligées jusqu'à présent (Barner-Kowollik et al. 2006).

$$k_{tr,0} = k_{add,0,a} \frac{k_{frag,0,b}}{k_{frag,0,a} + k_{frag,0,b}} \quad \text{Équation I - 6}$$

$$k_{-tr,0} = k_{add,0,b} \frac{k_{frag,0,a}}{k_{frag,0,a} + k_{frag,0,b}} \quad \text{Équation I - 7}$$

$$k_{tr} = k_{add} \frac{k_{frag}}{k_{add} + k_{frag}} \quad \text{Équation I - 8}$$

$$C_{tr,0} = \frac{k_{tr,0}}{k_p} \quad \text{Équation I - 9}$$

$$C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p} \quad \text{Équation I - 10}$$

La classification des agents de transfert se fait en se basant sur le coefficient de transfert $C_{tr,0}$ définie selon l'Équation I - 9 (Barner-Kowollik 2008; Moad, Rizzardo, et Thang 2008; Favier et Charreyre 2006). Il dépend de plusieurs paramètres tels que le solvant, la température, les réactifs utilisés et leur concentration (Goto et Fukuda 2004; Barner-Kowollik 2008).

2.2.2. Réactions secondaires liées à la RAFT

D'autres réactions secondaires ont été décrites dans la littérature, mais seront négligées dans le modèle utilisé par les travaux de cette thèse.

Les réactions de terminaison entre les radicaux libres et les radicaux dérivés de l'amorceur, $A\bullet$, et ceux dérivés du CTA initial, $R\bullet$, peuvent être réversibles ou irréversibles (Feldermann et al. 2004; Kwak, Goto, et Fukuda 2004; A. R. Wang et al. 2003; Barner-Kowollik et al. 2003; Calitz et al. 2003; Barner-Kowollik, Quinn, Nguyen, et al. 2001).

Une autre réaction est l'attaque du radical en propagation sur le carbone central (plutôt que sur l'atome de soufre central) de la liaison C=S. Les études ont montré que cette réaction est thermodynamiquement préférée mais cinétiquement moins

favorable, par rapport à l'addition sur l'atome de soufre central, par un ou deux ordres de grandeur (Henry et al. 2004; Coote, Wood, et Radom 2002).

D'autres réactions secondaires peuvent avoir lieu, comme la réaction du radical RAFT avec le monomère (copolymérisation) et les réactions avec l'oxygène (Moad, Rizzardo, et Thang 2005).

De plus, il a été démontré qu'un retard peut avoir lieu dans certaines conditions. Plusieurs études ont été faites afin d'expliquer le retard durant une polymérisation RAFT :

- (a) la réactivité du groupe partant *R* (Monteiro 2005). Le groupe *R* préfère se lier au CTA plutôt qu'au monomère (en raison d'une constante de transfert trop élevée) (Moad et al. 2000).
- (b) les impuretés dans les dithioesters. Celles-ci ont causé l'inhibition et un retard dans les polymérisations RAFT dans plusieurs cas (Favier et al. 2004; Plummer et al. 2005).
- (c) une durée de vie longue des radicaux intermédiaires (Barner-Kowollik et al. 2002; Barner-Kowollik, Quinn, Morsley, et al. 2001) et une fragmentation lente (McLeary et al. 2004; Feldermann et al. 2004). Ainsi la concentration de ces radicaux augmente et par conséquent la probabilité des terminaisons entre ces radicaux, ou entre un radical intermédiaire et un radical en propagation (A. R. Wang et al. 2003; Chernikova et al. 2004; Calitz et al. 2003; Monteiro et de Brouwer 2001; Barner-Kowollik et al. 2003). Le retard est plus prononcé pour les systèmes contenant du dithiobenzoate à cause de la stabilité du radical intermédiaire par le groupement aromatique phényle (Barner-Kowollik et al. 2006).

3. Cinétique

Durant la réaction de polymérisation radicalaire les différentes étapes de la réaction se produisent simultanément. Elles sont difficiles à séparer et la cinétique à laquelle avance chaque étape est donc difficile à déterminer (Barner-Kowollik et al. 2005).

La connaissance précise des constantes de vitesse individuelles, en particulier de propagation, k_p , et de terminaison, k_t , est indispensable pour modéliser la cinétique des polymérisations radicalaires conventionnelle et vivante (Buback et al. 1992).

3.1. Présentation du modèle

Pour résoudre un simple modèle de polymérisation, il est généralement supposé que :

- i, la réactivité des radicaux est indépendante de la longueur de la chaîne ;
- ii, la vitesse à laquelle les chaînes sont initiées est égale à la vitesse à laquelle elles se terminent, donc la concentration des radicaux libres est supposée constante ;
- iii, les radicaux générés lors du transfert de chaîne, se réinitialisent rapidement ;
- iv, les chaînes sont très longues, de sorte que la quantité de monomères consommée dans les réactions d'initiation et de transfert de chaîne est faible comparée à celle utilisée dans la propagation (O'Driscoll 1981).

Dans ce cas, l'expression de la vitesse globale de la réaction de polymérisation, R_p , de l'état quasi-stationnaire peut être déduite (Équation I - 11).

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_I[I] + k_p[P_n \bullet][M] \quad \text{Équation I - 11}$$

La perte de monomères durant l'étape d'amorçage est considérée négligeable par rapport à celle durant l'étape de propagation, et la vitesse globale de la polymérisation devient égale à l'Équation I - 12.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[P_n \bullet][M] \quad \text{Équation I - 12}$$

Dans l'Équation I - 12, la concentration du monomère $[M]$ est facilement mesurable ce qui n'est pas le cas pour les radicaux. La concentration des radicaux est normalement très faible, dans la plage de 10^{-8} à 10^{-10} mol·L⁻¹ et donc difficile à mesurer. Le modèle quasi-stationnaire est ainsi généralement admis. Ce dernier suppose que la variation de la concentration des radicaux est beaucoup plus petite que la vitesse de leur formation ou disparition.

La variation de la concentration instantanée de $[P_n \bullet]$ s'exprime donc sous forme de l'Équation I - 13. Le terme $k_I[I]$ correspond à la vitesse de formation des radicaux et

$2k_t[P_n \bullet]^2$ à leur disparition. Ce dernier terme suppose que la dismutation et la recombinaison ont la même constante cinétique k_t .

$$\frac{d[P_n \bullet]}{dt} = k_I[I] - 2k_t[P_n \bullet]^2 \quad \text{Équation I - 13}$$

Selon l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire : $\frac{d[P_n \bullet]}{dt}$ est négligeable par rapport à $k_I[I]$ ou $2k_t[P_n \bullet]^2$ (Équation I - 14). D'après cette équation, la concentration des radicaux $[P_n \bullet]$ s'exprime sous la forme de l'Équation I - 15. La substitution de $[P_n \bullet]$ par son expression dans l'Équation I - 12 permet d'obtenir la vitesse globale de la réaction qui s'exprime dans ce cas sous la forme de l'Équation I - 16 (Chiefari et al. 1998).

$$k_I[I] \cong 2k_t[P_n \bullet]^2 \quad \text{Équation I - 14}$$

$$[P_n \bullet] = \left(\frac{k_I[I]}{2k_t} \right)^{1/2} \quad \text{Équation I - 15}$$

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [M][I]^{1/2} \quad \text{Équation I - 16}$$

L'ordre de la réaction par rapport à l'amorceur est considéré égal à 0,5 (Barreto et Eyller 2011).

La constante globale de la réaction de polymérisation k_{polym} peut être donc définie suivant l'Équation I - 17.

$$k_{polym} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} \quad \text{Équation I - 17}$$

3.2. Techniques de détermination des constantes cinétiques

Plusieurs techniques ont été utilisées pour déterminer les constantes cinétiques de la polymérisation ou une relation entre ces constantes.

3.2.1. Détermination de k_{polym}

La constante globale de la polymérisation k_{polym} a été déterminée par plusieurs méthodes permettant le suivi du taux de conversion en fonction du temps, notamment la dilatométrie et la calorimétrie.

3.2.1.1. *Suivi du taux de conversion*

Le suivi du taux de conversion au cours de la réaction peut se faire par gravimétrie ou par d'autres techniques analytiques : la résonance magnétique nucléaire (RMN) (Dwyer et al. 2014), la chromatographie en phase gazeuse (GC) ou la spectroscopie Raman (Elizalde et al. 2005) par exemple.

Kahraman *et al.* (Kahraman, Erdoğan, et Bilgiç 1996) ont étudié l'effet des différents paramètres de la polymérisation sur la cinétique de la polymérisation du propylène. Dans leur étude, l'analyse chromatographique en ligne a été utilisée pour mesurer en continu la composition de la phase gazeuse dans le réacteur.

Pasquale et Long (Pasquale et Long 1999) ont utilisé l'infrarouge pour faire le suivi du taux de conversion du monomère durant la polymérisation vivante du styrène en présence du TEMPO.

3.2.1.2. *Dilatométrie*

La dilatométrie est une mesure la vitesse de la réaction qui se base sur le changement du volume réactionnel. Le volume réactionnel typique est de 30 à 50 mL (Fonseca, Dubé, et Penlidis 2009). La production du polypropylène par exemple induit une contraction du milieu réactionnel à cause de la grande différence entre la densité du polymère et celle du monomère. La vitesse à laquelle se fait la contraction est un signal cinétique (Ali et al. 2007). Ali *et al.* ont comparé les résultats obtenus par dilatométrie à ceux obtenus par calorimétrie isopéribolique pour la polymérisation en émulsion du propylène.

3.2.1.3. *Calorimétrie*

a) *Techniques calorimétriques*

Étant donné que la réaction de polymérisation est exothermique, il est possible d'utiliser des techniques calorimétriques pour mesurer la puissance dégagée par la réaction (McKenna et al. 2000; Fonseca, Dubé, et Penlidis 2009) afin de pouvoir déterminer les taux de conversion du monomère et par suite la vitesse de la réaction (Ozawa 1970). Parmi les appareillages les plus utilisés, le microcalorimètre différentiel à balayage (DSC) est souvent cité (Horie, Mita, et Kambe 1968; Sedush, Strelkov, et Chvalun 2014; Biondi, Borzacchiello, et Netti 2010; Radičević,

Stoiljković, et Budinski-Simendić 2007; Korbar et Malavašič 1995; Mahdavian et Zandi 2003; Szocik et Jantas 2004; Hsueh et al. 2012) ainsi que le calorimètre réactionnel (Karlsen, Sjøberg, et Villadsen 1984; Lai et al. 2008; Leswin et al. 2009; Quintero et al. 2006; Shimizu et al. 2002; Samson et al. 1998; Korber, Hauschild, et Fink 2001; de Buruaga et al. 1997; Varela De La Rosa et al. 1996; Kemmere et al. 2001; McKenna et al. 2000; Lamb et al. 2005; Ben Talouba et al. 2017).

Zogg *et al.* (Zogg et al. 2004) ont comparé plusieurs techniques calorimétriques. La Figure I - 7 montre la limite de détection absolue, qui est la plus faible puissance pouvant être mesurée. Cette limite peut être réduite en augmentant le volume du réacteur. Plus cette limite de détection est faible, meilleur est le calorimètre. Cependant, l'augmentation du volume du réacteur présente des inconvénients comme l'augmentation de la constante de temps et des pertes de chaleur. Cette constante caractérise l'inertie de l'appareil. Tant que la constante de temps du calorimètre est plus faible que celle de la réaction mesurée, la mesure est valide.

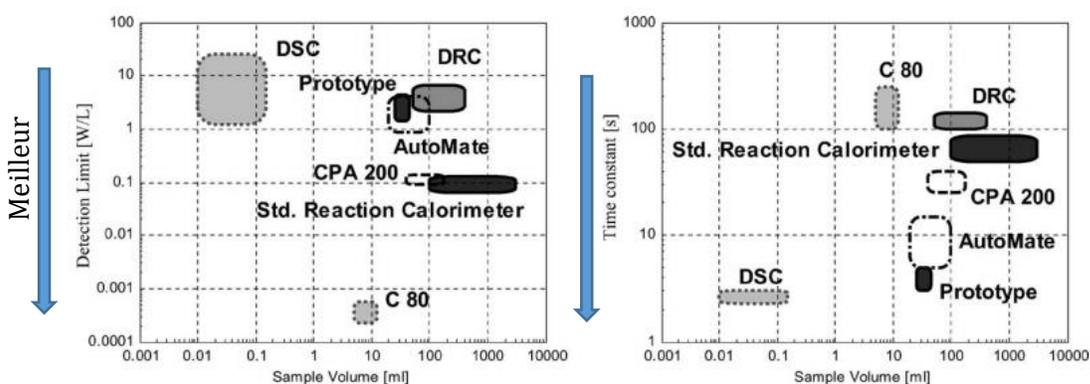


Figure I - 7 : Comparaison de plusieurs calorimètres réactionnels en se basant sur leur limite de détection (à gauche) et leur constante de temps (à droite) (Zogg et al. 2004)

b) Microcalorimétrie

L'analyse calorimétrique différentielle est une technique sensible et précise pour la mesure de la vitesse de la réaction en fonction du temps, en surveillant la vitesse avec laquelle la chaleur de la polymérisation est libérée. Les mesures de la vitesse sont faites de manière quasi continue, et sous une forme quasi isotherme (Achilias et Verros 2010; Achilias 2014; Victoria-Valenzuela et al. 2018).

L'avantage d'utiliser le DSC repose dans les petites masses utilisées, ce qui garantit un bon contrôle de la température, en particulier durant l'auto-accélération. Malgré sa facilité de mise en œuvre, l'utilisation de faible quantité de réactifs rend plus difficile le contrôle de la pollution par l'oxygène de l'air, un inhibiteur puissant de la polymérisation (Ben Talouba et al. 2017).

c) Réacteur calorimétrique

La base de la calorimétrie réactionnelle est le bilan énergétique instantané d'un réacteur agité. L'intérêt des calorimètres réactionnels est qu'ils peuvent être opérés en batch ou en semi-continu pour déterminer des données thermiques de la réaction (enthalpie et capacité calorifique) (Lamb et al. 2005). Les mesures sont non invasives, rapides et robustes (de Buruaga et al. 1997).

Il existe 3 modes de fonctionnement d'un calorimètre (Zogg et al. 2004) : isotherme (contrôle de la température du système), isopéribolique (contrôle de la température extérieure au système) et adiabatique (température extérieure égale à la température du système).

Durant le mode isotherme ou le mode isopéribolique, la vitesse globale de la polymérisation peut être reliée à la différence de température entre la double enveloppe et la masse réactionnelle ΔT selon l'Équation I - 18 (Pater, Weickert, et Swaaij 2003; Ali et al. 2007).

$$R_p \propto C \cdot (\Delta T - \Delta T_{BL}) \quad \text{Équation I - 18}$$

Où ΔT_{BL} est la différence de température de la ligne de base. C'est la différence entre la température du réacteur et la température moyenne de la double enveloppe en absence de réaction.

La capacité calorifique C peut être déterminée à l'aide du calorimètre réactionnel. Cette technique est adaptée pour une faible augmentation de température, puisque la constante de vitesse doit être reliée à une température constante et en négligeant le terme d'accumulation.

Plusieurs auteurs ont utilisé la calorimétrie pour suivre les réactions de polymérisation en solution et en émulsion (Fevotte, Barudio, et Mckenna 1996; Fevotte, Barudio, et Guillot 1996; Févotte et al. 1998; Othman et al. 2000; Sheibat-Othman et Othman 2006; de Buruaga et al. 1997; Korber, Hauschild, et Fink 2001; Varela De La Rosa et al. 1996; Maschio et al. 1999).

La calorimétrie isopéribolique, par exemple, a été utilisée pour caractériser les aspects cinétiques de la polymérisation de l'éthylène (Infante-Martínez et al. 2014).

Au niveau technologique, les calorimètres réactionnels peuvent être divisés en 3 catégories : calorimètre à flux thermique, calorimètre à bilan thermique et calorimètre à compensation de puissance (Fonseca, Dubé, et Penlidis 2009).

Dans un calorimètre à flux thermique, la température du milieu réactionnel (T_r) est contrôlée par la variation de la température du liquide de refroidissement dans la double enveloppe (T_j). La puissance dégagée par la masse réactionnelle à travers la paroi du réacteur vers le liquide de refroidissement est déterminée :

- soit en mesurant la différence de température ($T_r - T_j$). Un coefficient de transfert thermique doit être déterminé par calibration dans ce cas ;
- soit en mesurant directement le flux à l'aide d'éléments Peltier.

Le calorimètre réactionnel (RC1-RTCal) utilisé dans cette thèse est un calorimètre réactionnel à flux thermique équipé d'éléments Peltier.

Un autre type est le calorimètre à bilan thermique où T_r est contrôlée par la variation de la température de la double enveloppe (T_j). La puissance dégagée est mesurée, en mesurant le débit massique du liquide de refroidissement et la différence entre $T_{j, in}$ et $T_{j, out}$ (Zogg et al. 2004).

La comparaison des méthodes calorimétriques (Gesthuisen et al. 2005) révèlent que les calorimètres à flux thermique représentent mieux la dynamique de la réaction. Par contre, le problème réside au niveau de l'augmentation de la viscosité de la réaction et l'encrassement possible de la paroi du réacteur durant la polymérisation, en plus du problème de la variation coefficient de transfert thermique durant la réaction. Cette dernière difficulté est résolue par la mesure directe du flux par les

éléments Peltier, sans calibration. Des taux de conversion obtenus par calorimétrie similaires à ceux obtenus par spectroscopie Raman ou par gravimétrie ont été trouvés pour des systèmes de polymérisation d'un ou de plusieurs monomères (Varela De La Rosa et al. 1996; Elizalde et al. 2005).

3.2.2. Détermination de k_d

3.2.2.1. Inhibition

La vitesse d'initiation r_i a été déterminée par la méthode d'inhibition. Cette méthode consiste à déterminer le temps d'induction t_i qui correspond à une concentration z_0 en inhibiteur. La vitesse d'initiation peut être obtenue en utilisant l'Équation I - 19.

$$r_i = \frac{z_0}{t_i} \quad \text{Équation I - 19}$$

Les valeurs de r_i ont été calculées à partir de la pente de la droite moyenne de la concentration en DPPH en fonction de la période d'induction (Figure I - 8). À partir de la valeur de r_i obtenue pour la concentration en amorceur utilisée, la constante de vitesse pour l'initiation $2fk_d$ peut être déterminée à l'aide de l'Équation I - 3 (Barner-Kowollik et al. 2005; Fernández-Garcia, Martinez, et Madruga 1998; O'Driscoll et Burczyk 1993).

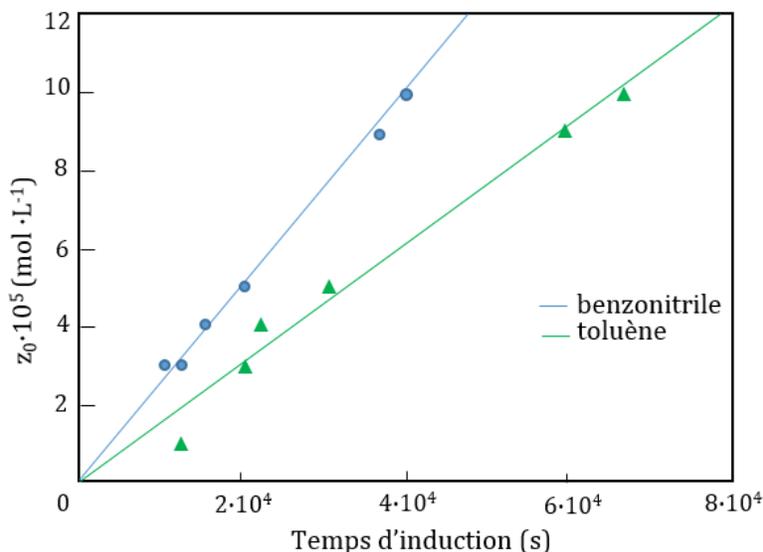


Figure I - 8 : Détermination de la vitesse d'initiation de la polymérisation du MMA en solution, à 30 °C. $[MMA] = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[AIBN] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Fernández-Garcia, Martinez, et Madruga 1998)

3.2.2.2. DSC

La vitesse de décomposition de l'amorceur peut être aussi évaluée par DSC (Malavašič et al. 1988; Lv et al. 2014; Achilias 2014; Ben Talouba et al. 2014; 2018), en utilisant l'amorceur en présence du solvant (Barreto et Eyler 2011; Ben Talouba et al. 2014; 2018). Cette méthode a été critiquée à cause de l'absence du monomère dans le mélange : le système qui se décompose en DSC ne représente pas la décomposition durant la polymérisation. k_d en présence d'éthylbenzène et du MMA est 2 fois plus grande qu'en absence du MMA, par exemple. La présence du MMA diminue l'enthalpie et l'entropie d'activation (Barreto et Eyler 2011).

3.2.3. Détermination de k_p

La constante cinétique de la propagation k_p est d'une importance particulière car généralement d'autres constantes cinétiques sont couplées à cette constante.

La polymérisation par laser pulsé (PLP) mise au point par Olaj *et al.* est une méthode expérimentale directe permettant de déterminer k_p durant une polymérisation radicalaire (Olaj, Bitai, et Hinkelmann 1987). Le principe est de déterminer k_p par PLP en conjonction avec la mesure de la distribution des masses molaires (MWD) qui en résulte. Cette MWD est obtenue par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Des impulsions laser périodiques sont appliquées à un système photopolymérisable. Quand l'impulsion suivante arrive, les radicaux restants qui ont survécu à la première période feront soudainement face à un nombre important de radicaux libres, ce qui augmente la probabilité de leur terminaison. Il en résulte la formation d'une chaîne de polymère de longueur L_0 (ou son multiple i , si le radical a survécu jusqu'à la i -ème impulsion) (Olaj et Schnöll-Bitai 1999).

La valeur de k_p , est obtenue à partir de la MWD par l'Équation I - 20.

$$L_i = i \cdot k_p \cdot [M] \cdot t_0 \quad \text{Équation I - 20}$$

Où L_i est le nombre d'étapes de propagation entre deux impulsions laser successives, $[M]$ est la concentration en monomère et t_0 est l'intervalle de temps entre deux impulsions laser.

La PLP-SEC a été utilisée pour déterminer les valeurs de k_p entre 10 et 110 °C pour une variété d'acrylates et de méthacrylates en masse et en solution (Tableau I - 3). C'est une méthode pseudo-stationnaire, signifiant que la vitesse d'initiation n'est pas égale à celle moyenne de terminaison sur une période de temps assez courte (Olaj et Schnöll-Bitai 1999).

Tableau I - 3 : Constantes de propagation pour la polymérisation en masse des méthacrylates (Hutchinson, Beuermann, et al. 1998)

Méthacrylates	$\ln A_p$ (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	E_p (J·mol ⁻¹)	k_p à 50 °C (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)
Benzyle	15,10	21 458	1224
Isobornyle	15,27	22 464	1002
Glycidyle	15,61	22 938	1118
2-hydroxypropyle	15,07	20 826	1504
Méthyle*	14,80	22 356	649
<i>n</i> -butyle ⁺	14,79	21 791	794
<i>n</i> -dodécyle ⁺	14,67	20 810	1011

(Beuermann et al. 1997),(Hutchinson et al. 1997)

Comme toutes autres méthodes, la PLP-SEC a des limites.

- Les conditions opératoires doivent être choisies de manière à ce que la MWD du polymère soit déterminée principalement par terminaison plutôt que par transfert. La famille des acrylates s'est avérée difficile d'accès par la PLP-SEC (Barner-Kowollik et al. 2014).
- Les erreurs de calibration de la SEC et l'absence de standard de calibration pour les polymères induisent des incertitudes au niveau des masses molaires déterminées (Beuermann et al. 2000).
- Une large distribution de masse molaire peut rendre difficile la détermination de L_i (Beuermann et al. 1997).

La cinétique de la dé-propagation a été aussi examinée par Olaj *et al.* par PLP-SEC (Olaj, Bitai, et Hinkelmann 1987).

3.2.4. Détermination de k_t

La détermination de la cinétique de la réaction de terminaison diffère des autres constantes. L'augmentation de la quantité de polymère change la nature du milieu réactionnel ce qui induit un changement de k_t durant la réaction. De plus, il existe une distribution, normalement large, de la longueur des chaînes. Par suite,

différentes réactions de terminaison vont avoir lieu en même temps avec des constantes cinétiques différentes à cause de la nature diffusionnelle de cette étape de la réaction (Barner-Kowollik et al. 2005).

3.2.4.1. Secteur tournant

La méthode du secteur tournant soumet de manière intermittente et périodique le système à une initiation photochimique, afin de mesurer la durée de vie moyenne des radicaux. Par la suite, le rapport k_p/k_t peut être calculé.

En combinant ce rapport avec k_p obtenue par PLP-SEC (Beuermann et Buback 2002) ou avec le rapport $k_p/k_t^{1/2}$ obtenu à partir de l'analyse des données de la vitesse stationnaire (Olaj et Schnöll-Bitai 1999), la constante de terminaison peut être calculée.

3.2.4.2. SP-PLP-EPR

L'échantillon est placé dans une cavité et irradié par des impulsions laser UV à travers une grille (PLP). L'intensité du signal EPR est mesurée en fonction du temps après application d'une seule impulsion laser (SP). Le spectromètre à résonance électronique paramagnétique (EPR) et le laser sont synchronisés par un générateur d'impulsions et l'intensité du signal est calibrée pour la concentration absolue en radicaux à l'aide des solutions diluées de radicaux stables (Buback, Schroeder, et Kattner 2016). Le spectromètre EPR est capable de mesurer la concentration des radicaux $P_n \bullet$ sur une échelle de quelques microsecondes (Buback et al. 2004), ce qui permet la détermination de k_t en état quasi-stationnaire à l'aide de l'Équation I - 21.

$$\frac{d[P_n \bullet]}{dt} = -2 \cdot k_t \cdot [P_n \bullet]^2 \quad \text{Équation I - 21}$$

La méthode SP-PLP-EPR, recommandée par l'union internationale de la chimie pure et appliquée (IUPAC), prend en compte que la terminaison est dépendante de la longueur de la chaîne dans les solutions et permet également. La détermination de la constante de vitesse de propagation (Buback, Schroeder, et Kattner 2016; Barner-Kowollik et al. 2005).

La polymérisation RAFT peut aussi être couplée avec la méthode SP-PLP pour déterminer la constante de terminaison avec le temps. Dans la méthode SP-PLP-NIR-

RAFT, la polymérisation est amorcée par une seule impulsion, et la diminution de la concentration en monomère est mesurée par spectroscopie proche infra rouge (NIR) avec une résolution temporelle de l'ordre de la microseconde. La présence du CTA assure la corrélation entre la longueur de chaîne et le taux de conversion. Cette méthode a été utilisée pour déterminer la constante de terminaison de l'acrylate de méthyle et de dodécyle (Buback et al. 2007).

3.2.5. Détermination de $C_{tr,0}$

Le coefficient de transfert du pré-équilibre $C_{tr,0}$ peut être calculée par plusieurs méthodes. Pour estimer un coefficient de transfert C_{tr} , l'équation de Mayo est classiquement utilisée (Mayo 1943). Dans le cas du transfert de la RAFT, elle s'écrit sous la forme de l'Équation I - 22.

$$\frac{1}{X_n} = \frac{k_{tr}\lambda_0[CTA]_0 + \langle k_t \rangle \lambda_0^2}{k_p\lambda_0[M]_0} = C_{tr} \frac{[CTA]_0}{[M]_0} + \frac{\langle k_t \rangle \lambda_0}{k_p[M]_0} \quad \text{Équation I - 22}$$

Où $[CTA]_0$ est la concentration initiale du CTA, λ_0 la concentration totale de macro-radicaux [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$], $[M]_0$ est la concentration initiale en monomère [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$], et $\langle k_t \rangle$ la constante moyenne de terminaison [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]. Le degré de polymérisation moyen en nombre X_n s'exprime sous forme du rapport de la masse molaire moyenne en nombre, à la masse molaire du monomère (Heuts, Forster, et Davis 1999).

Selon l'Équation I - 22, le tracé de $\frac{1}{X_n}$ en fonction de $\frac{[CTA]_0}{[M]_0}$ doit donner une droite de pente C_{tr} (Nikitin et al. 2011; Heuts, Forster, et Davis 1999).

L'équation de Mayo (Équation I - 22) peut être utilisée pour estimer le coefficient de transfert pour les agents de transfert moins actifs (un solvant par exemple). Dans le cas des CTA plus actifs, qui donnent des PDI étroits, l'application de l'équation de Mayo sous-estime le coefficient de transfert.

Gilbert et Clay (Clay et Gilbert 1995) ont proposé une méthode qui peut déterminer $C_{tr,0}$ à partir de la pente du logarithme de la distribution en nombre des longueurs des chaînes pour différents ratios CTA/monomère. Cette méthode peut être utilisée pour un CTA ayant un faible coefficient de transfert $C_{tr,0}$. Dans ce cas un comportement pseudo-conventionnel de la polymérisation est observé.

$$\frac{d \ln(y_n)}{dn} \approx -C_{tr,0} \frac{[CTA]}{[M]} + \frac{\langle k_t \rangle \lambda_0}{k_p [M]} \quad \text{Équation I - 23}$$

y_n est la fraction en nombre des chaînes mortes de taille n .

Moad *et al.* ont développé une méthode expérimentale afin de déterminer le coefficient de transfert $C_{tr,0}$. Cette méthode est basée sur la diminution de la concentration du CTA (Chiefari *et al.* 2003; Chong *et al.* 2003; Moad *et al.* 2002) en supposant un état quasi-stationnaire pour la concentration des radicaux. Le Tableau I - 4 présente le coefficient de transfert $C_{tr,0}$ de plusieurs dithiobenzoates en suivant la vitesse de consommation de l'agent de transfert et du monomère (Équation I - 24).

$$C_{tr,0} \approx \frac{\ln([CTA])}{\ln([M])} \quad \text{Équation I - 24}$$

Tableau I - 4 : Coefficient de transfert apparent ($C_{tr,0}$) pour les dérivés du dithiobenzoate PhC(=S)S-R pour le MMA à 60 °C (Moad *et al.* 2000)

Groupe R	$C_{tr,0}$	Groupe R	$C_{tr,0}$
C(CH ₃) ₂ CN	13	CH(CH ₃)Ph	0,16
C(CH ₃) ₂ Ph	10	C(CH ₃) ₃	0,03
C(CH ₃) ₂ CO ₂ Et	2	CH ₂ Ph	0,03

Une autre méthode pour la détermination de $C_{tr,0}$ a été développée (Theis *et al.* 2005; Barner-Kowollik 2008). Elle s'applique aux systèmes qui ont des comportements RAFT hybrides : où les polymérisations conventionnelle et RAFT ont lieu en même temps. $C_{tr,0}$ peut donc être déterminée à partir des mesures SEC de la distribution en nombre de la longueur des chaînes (Équation I - 25) ($X_n^0 : X_n$ à des taux de conversion $X = 0^+$) (Theis *et al.* 2005; Barner-Kowollik 2008).

$$X_n^0 \approx \frac{[M]_0}{C_{tr,0}[CTA]_0} + 1 \quad \text{Équation I - 25}$$

Les méthodes présentées sont résumées dans le Tableau I - 5.

Tableau I - 5 : Méthodes de détermination de $C_{tr,0}$

Méthode	Équation	$C_{tr,0}$	Longueur de chaîne ciblée	Exigence	Résultat expérimental
Clay et Gilbert ^a	Équation I - 23	< 5	Élevée	Mesurée à faible taux de conversion	Distribution large des masses molaires
Moad <i>et al.</i> ^b	Équation I - 24	< 100	Élevée	$C_{tr,0}$ négligeable	$\ln([CTA])$ en fonction de $\ln([M])$ linéaire
Barner-Kowollik <i>et al.</i> ^c	Équation I - 25	$1 < C_{tr,0} < 100$	Faible	Comportement hybride	Augmentation importante du degré de polymérisation initial

^a(Clay et Gilbert 1995), ^b(Chieffari *et al.* 2003; Chong *et al.* 2003; Moad *et al.* 2002), ^c(Theis *et al.* 2005; Barner-Kowollik 2008)

3.2.6. Détermination de C_{tr}

Pour le transfert de chaîne réversible avec le CTA polymérique (C_{tr} ou k_{tr}) les mêmes principes sont applicables que ceux pour le CTA. Les mêmes méthodes de Moad *et al.* et de Barner-Kowollik *et al.* peuvent être appliquées afin de déterminer le coefficient de transfert du CTA-polymérique. Par contre, ces méthodes seront soumises à certaines limitations. La diminution de la concentration du CTA-polymérique est difficile à quantifier.

Alternativement, les valeurs de C_{tr} peuvent aussi être déterminées en se basant sur des corrélations qui représentent une approximation analytique du profil de polymolécularité du polymère. En se basant sur les travaux de Muller *et al.* (Mueller *et al.* 1995), Goto et Fukuda (Goto et Fukuda 2004) ont proposé plusieurs méthodes pour déterminer C_{tr} . Parmi ces méthodes, une méthode directe est basée sur une expression simplifiée pour déterminer C_{tr} à partir de l'indice de polymolécularité et le taux de conversion (X) selon l'Équation I - 26.

$$PDI \approx 1 + \frac{1}{X_n} + \frac{2 - X}{X \cdot C_{tr}} \quad \text{Équation I - 26}$$

Une extension de cette équation a été donnée par Gao et Zhu (Gao et Zhu 2011) qui ont inclus l'initiation conventionnelle et les réactions de terminaison.

Les calculs numériques ont déjà aidé à établir des modèles de réactivité d'une polymérisation RAFT (Feldermann et al. 2004; Coote 2005; Coote et Radom 2003; 2004; Coote 2004; Coote et Henry 2005; Matyjaszewski et Poli 2005). Derboven *et al.* (Derboven et al. 2016) ont résumé dans leur travail ces méthodes, leurs expressions ainsi que leurs domaines d'applicabilité et exigences.

3.3. Effet des réactifs de la polymérisation sur la cinétique

3.3.1. Monomère

La vitesse globale ainsi que les constantes cinétiques individuelles peuvent varier d'un monomère à l'autre, dans les mêmes conditions (Grady, Simonsick, et Hutchinson 2002).

3.3.1.1. Propagation

Un comportement de « famille » des *n*-alkyl acrylates et des *n*-alkyl méthacrylates a été mis en évidence surtout pour la constante de propagation : k_p augmente avec la longueur de la chaîne alkyle. Cette constante est de 20 % plus élevée pour les *n*-butyles par rapport aux méthyles correspondants. L'énergie d'activation varie peu au sein d'une même famille (celle du MMA est de 0,5 kJ·mol⁻¹ plus faible par rapport au méthacrylate de butyle (BMA)), mais elle est de ~5 kJ·mol⁻¹ plus faible en passant des méthacrylates aux acrylates (Barner-Kowollik et al. 2014; Beuermann et al. 1997; 2000). La valeur de k_p des acrylates est plus d'un ordre de grandeur supérieure à celle des méthacrylates correspondants (Buback, Kurz, et Schmaltz 1998; Lyons et al. 1996; Beuermann et al. 1996). Généralement, la valeur de k_p est plus élevée lorsque le groupement ester est plus large et encombré (Beuermann et al. 1997; 2000; Zammit et al. 1998; Hutchinson et al. 1997). La macromolécule est moins mobile, ce qui conduit à un radical plus réactif et facilitera l'ajout de nouvelles molécules du monomère (Beuermann et al. 2000; Siegmann, Jeličić, et Beuermann 2010). Comparés aux acrylates, les méthacrylates entravent gravement la mobilité de rotation en raison des groupes alpha-méthyle présents sur le squelette du polymère (Beuermann 2009; Barner-Kowollik et al. 2014).

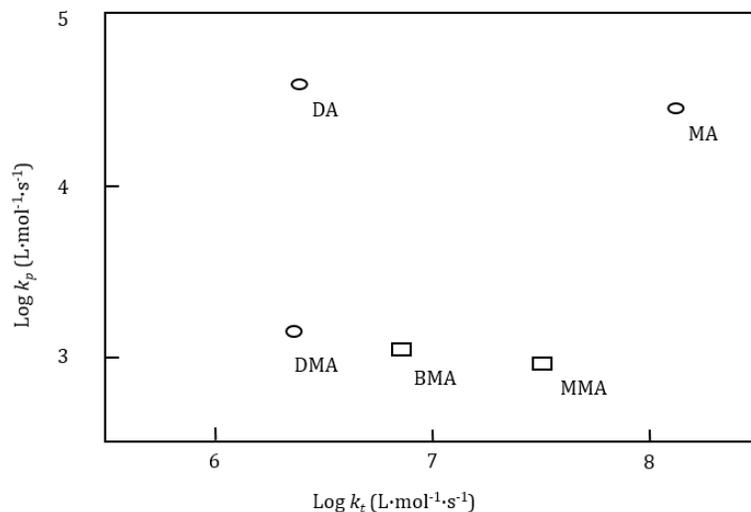


Figure I - 9 : Les constantes de propagation et de terminaison pour plusieurs acrylates et méthacrylates à 40 °C et 1000 bar (Beuermann et Buback 2002)

3.3.1.2. Terminaison

La constante de vitesse de terminaison diminue quand la taille du groupe alkyle augmente (North et Reed 1963) (Figure I - 9). La terminaison des radicaux méthacrylates ayant de gros substituants cycliques ou de longues chaînes *n*-alkyles, peut être affectée par la protection stérique du radical (Beuermann et Buback 2002; Buback et al. 2000; Buback, Müller, et Russell 2006).

3.3.2. Concentration en amorceur

La nature de l'amorceur n'a pas d'effet sur la constante de propagation des monomères méthacryliques (Beuermann et al. 2000). Par contre la concentration en amorceur a un effet sur la vitesse de la réaction de terminaison. Une vitesse de terminaison plus rapide résulte d'une concentration croissante en amorceur. En raison de la vitesse de terminaison plus élevée, une fraction plus petite de polymères de masses molaires élevées est produite (Beuermann et al. 2000).

La concentration en amorceur devient encore plus importante durant un procédé RAFT : quand la quantité d'amorceur par rapport au CTA est faible, la majorité des polymères obtenus seront dérivés du CTA et porteront son groupe fonctionnel et sa couleur. Dans ce cas, le procédé est mieux contrôlé et la MWD est étroite (J. Xu et al. 2006).

De plus, la réaction d'addition des radicaux primaires issus de l'amorceur sur ceux du CTA a été généralement négligée. Cette réaction devient importante dans le cas d'une concentration en amorceur élevée (Barner-Kowollik et al. 2006).

3.3.3. Solvant

Les solvants sont souvent employés durant une polymérisation radicalaire à cause du caractère fortement exothermique de ces réactions et de l'effet de gel qui a lieu en absence de solvant (Matyjaszewski et Davis 2003; Brandrup, Immergut, et Grulke 1999; Norrish et Smith 1942).

3.3.3.1. Effet sur la cinétique des étapes de la polymérisation

Le solvant affecte, par sa nature et sa concentration, la cinétique de la polymérisation et par la suite le produit obtenu.

a) Initiation

Plusieurs études ont montré que le solvant influence l'étape d'initiation durant une polymérisation thermique des acrylates et des méthacrylates (Buback et al. 1994; Srinivasan et al. 2010; Kaim 1984; Y. Xu et al. 2007; Moroni 1967). Les solvants affectent l'efficacité de l'amorceur, en particulier des peroxydes. L'efficacité de l'amorceur f diminue avec l'augmentation de la quantité du solvant : les radicaux formés subissent l'« effet de cage » durant lequel les molécules de solvant enveloppent les molécules d'amorceur et piègent les radicaux primaires. Les radicaux dans la cage du solvant peuvent subir une recombinaison, ou réagir avec le solvant (réaction de transfert), ou peuvent diffuser hors de la cage du solvant. Une fois sortis de la cage, les radicaux peuvent réagir avec le monomère (Ben Talouba et al. 2017).

b) Propagation

Malgré la variation de k_p en présence des solvants, une conclusion commune à tous les systèmes est que les énergies d'activation pour les polymérisations en solution ne sont pas significativement différentes des valeurs des polymérisations en masse correspondantes (Beuermann et García 2004). L'absence d'un effet du solvant sur k_p n'est pas forcément liée à l'absence d'un effet sur la réaction de propagation

(Zammit et al. 1997). Les facteurs susceptibles d'agir sur la réaction de propagation ont été discutés par Kamachi (Kamachi 1981) dont les six principaux sont :

1. La polarité du solvant et du radical en propagation (O'Driscoll, Monteiro, et Klumperman 1997).
2. La différence de réaction de transfert de chaîne et/ou de ré-initiation du radical formé à partir du solvant (Kamachi 1981).
3. La solvation du monomère.
4. La solvation du polymère.
5. Les interactions donneur/accepteur d'électrons entre le radical et le solvant
6. Les effets possibles des radicaux appelés « radicaux chauds » ayant des réactivités différentes de celles des radicaux non excités (Nagy et al. 1983).

Les facteurs 1 à 3 se sont révélés n'avoir aucune ou une faible importance sur l'homo-polymérisation en solution des méthacrylates (Olaj et Schnöll-Bitai 1999; Kamachi 1981; Zammit et al. 1997; Clarke, Howard, et Stockmayer 1961).

Aucune corrélation générale entre les paramètres de solubilité des solvants et des polymères d'une part et les constantes de vitesse de propagation d'autre part n'a pu être trouvée (Tableau I - 6). Il a été suggéré (Olaj et Schnöll-Bitai 1999; Harwood 1987) que les effets observés résultent d'une solvation préférentielle des polymères par le solvant ou le monomère. Ce phénomène se traduit par l'apparition d'une concentration locale de monomère à proximité du radical en croissance qui est différente de sa concentration dans la solution (Hutchinson, Paquet, et al. 1998; Bamford et Brumby 1967).

Un effet stabilisant par rapport à l'état transitoire peut être amené par les interactions électroniques du solvant avec le radical, ce qui peut réduire l'énergie d'activation et favoriser la réaction (De Sterck et al. 2010; Kamachi, Liaw, et Nozakura 1977; Allen et Bateup 1973; Burnett, Cameron, et Joiner 1973; Burnett, Cameron, et Zafar 1970). Cette théorie est en contradiction avec les résultats obtenus par des polymérisations dans des solvants donneur d'électrons comme le mésitylène et le diméthylformamide (Olaj et Schnöll-Bitai 1999).

Tableau I - 6 : Corrélation des valeurs de k_p et de la différence des paramètres de solubilité entre le solvant et le polymère (Kamachi 1981)

Monomère	Solvant	k_p (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	δ_{solvant} (cal·cm ⁻³) ^{0,5}	$\delta_{\text{solvant}} - \delta_{\text{polymère}}$ (cal·cm ⁻³) ^{0,5}
MMA	Benzène	450	9,2	0,05
	Chlorobenzène	498	9,5	0,25
	Benzonitrile	614	8,4	0,85
Acétate de vinyle	Benzène	117	9,2	0,2
	Chlorobenzène	61	9,5	0,1
	Benzonitrile	8	8,4	1,0

c) Terminaison

La constante de terminaison, k_t , est contrôlée par la diffusion des chaînes dans le mélange réactionnel et non pas par la réaction chimique (Atherton et North 1962; North et Reed 1963; Buback et al. 1992; Buback 1990). Elle est insensible aux interactions avec le solvant et par conséquent à sa nature chimique (Terazima et al. 1996). Par contre, k_t est inversement proportionnelle à la viscosité du milieu (Bamford et Brumby 1967; North et Reed 1961; 1961; O'Driscoll et Mahabadi 1976; Burnett, Cameron, et Zafar 1970; Olaj et Schnöll-Bitai 1989; Nagy et al. 1983; Ghosh et Mukhopadhyay 1980; Burnett, Cameron, et Joiner 1973; Kamachi, Liaw, et Nozakura 1977; Beuermann, Buback, et Russell 1995).

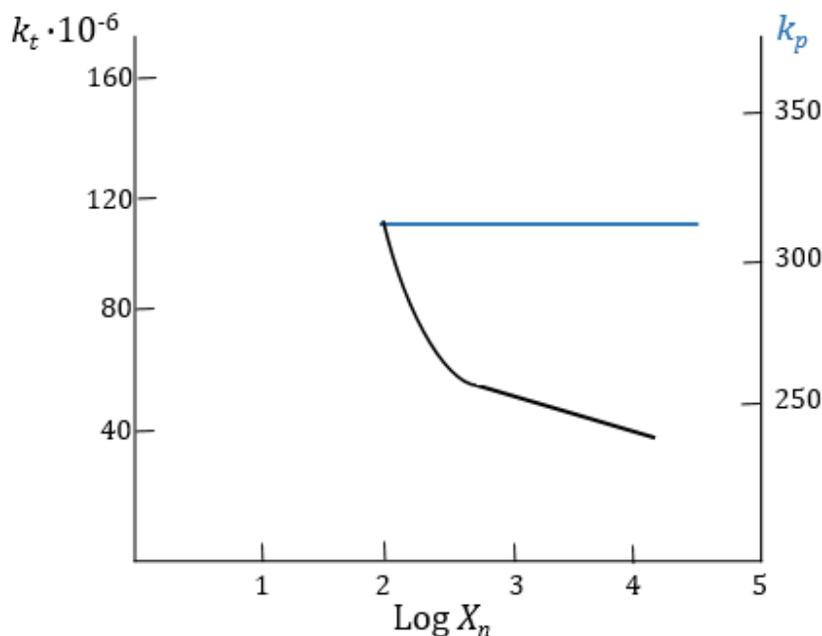


Figure I - 10 : Dépendance de k_p et de k_t en fonction de la longueur de chaîne (Nakamura et al. 2017)

La longueur de la chaîne influence la cinétique de terminaison. Ainsi, tout ce qui réduit la solubilité du solvant vis-à-vis du polymère provoquera le rétrécissement des chaînes. Dans la chaîne la plus petite, l'extrémité sera trouvée plus facilement par l'extrémité de l'autre chaîne, et par conséquent, k_t sera plus grande et réduira la vitesse globale de polymérisation (O'Driscoll 1981).

L'augmentation de la concentration du solvant augmente la fréquence des réactions de transfert (Ben Talouba et al. 2017). Il en résulte des radicaux plus courts (Czerwinski 1992), qui peuvent se déplacer plus rapidement, ce qui augmente k_t (Salehpour et Dubé 2008b).

d) RAFT

Peu d'études traitent l'effet du solvant sur la cinétique de la RAFT. Le solvant semble avoir peu d'effet sur la cinétique apparente (Benaglia et al. 2005; Wood et al. 2007; Cauët et Wooley 2010), mais peut influencer le retard du démarrage de la polymérisation (X. Zhang et al. 2010). L'effet du solvant sur la cinétique de la RAFT est généralement interprété par son effet sur les étapes de la polymérisation conventionnelle (initiation, propagation et terminaison) plutôt que sur les équilibres de la RAFT (Perrier 2017).

Il a été montré que la dilution favorise les réactions intramoléculaires, comme la fragmentation et le transfert au polymère, ainsi que le transfert au solvant (Feldermann et al. 2004; Benaglia et al. 2005).

3.3.3.2. Classes de solvant

Quatre classes de solvant peuvent être utilisées pour permettre de réaliser une polymérisation radicalaire en milieu dispersé ou en solution : l'eau, le CO₂ supercritique, les solvants organiques et les liquides ioniques.

a) Eau

L'utilisation de l'eau comme solvant pour la RAFT a été le sujet de plusieurs études. L'eau a été utilisée en milieu dispersé ainsi que dans les milieux homogènes comme solvant (Cunningham 2008; Lowe et McCormick 2007; McCormick et al. 2008).

La forte liaison hydrogène entre les molécules d'eau et le groupe carbonyle des méthacrylates entre en compétition avec la liaison hydrogène entre la fonction acide du groupe carbonyle dans le macro-radical et dans le monomère. Plus la teneur en eau est importante, plus l'obstacle stérique est faible et la mobilité de l'extrémité de la chaîne radicalaire est importante. L'affectation des variations de k_p induites par l'eau aux modes de rotation de la structure est corroborée par le fait que l'énergie d'activation n'est pas affectée par la présence de l'eau, alors que le facteur pré-exponentiel peut augmenter d'un facteur dix (Beuermann 2009).

b) Dioxyde de carbone supercritique

La solubilité est limitée entre le monomère et le polymère dans le CO₂ supercritique, ne favorisant pas les interactions réduisant les valeurs de k_p obtenues par rapport à celles en masse correspondantes (Beuermann 2009).

Pour les acrylates et les méthacrylates d'alkyle, l'influence du CO₂ sur k_p diminue avec la longueur du groupe ester alkylique. Ces derniers, flexibles et longs, peuvent protéger de manière significative le groupe carbonyle, réduisant ainsi les interactions intra-polymères des segments polaires d'une façon significative par rapport aux groupes ester avec un segment alkyle réduit (Buback et Junkers 2006; Beuermann 2009).

La polymérisation RAFT a été étudiée en présence du CO₂ supercritique. Des microparticules de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) en dispersion dans du CO₂ supercritique ont été synthétisées en présence de plusieurs agents de transfert (Gregory, Thurecht, et Howdle 2008).

c) Solvants organiques

L'influence de plusieurs solvants organiques sur la cinétique de la polymérisation, surtout sur l'étape de propagation, a déjà été établie : anisole, isobutyrate de méthyle, bromobenzène, benzène, mesitylène, 1,2-dichloroéthane (Olaj et Schnöll-Bitai 1999), méthanol, acétate d'éthyle (Henrici-Olivé et Olivé 1963), éthanol (Morrison et al. 1993), toluène, 2-butanone (Beuermann, Buback, et Russell 1994). L'influence de ces solvants sur k_p s'est avérée modérée ($\pm 20\%$). Les résultats n'ont pas favorisé une des théories présentées par Kamachi (Kamachi 1981) sur l'autre.

D'autre part, certains solvants, comme l'alcool benzylique (O'Driscoll, Monteiro, et Klumperman 1997; Zammit et al. 1997), le diméthylsulfoxyde, le diéthyle phthalate, le N-méthylpyrrolidinone (Zammit et al. 1997), le 2,6-dithiaheptane (Harrisson et al. 2005) causent une diminution significative de k_p . Les solvants organiques peuvent être classés selon 3 catégories : les solvants sans interaction chimique sur la cinétique, les alcools (solvants avec interaction) et le biodiesel.

Solvants sans interaction cinétique avec le milieu réactionnel

Même si les interactions entre le solvant et le monomère ou le macro-radical ne devraient pas se produire, des interactions dipolaires inter et intra-segmentaires entre les groupes carbonyle des méthacrylates sont effectives. Ces interactions peuvent être affectées par des effets de taille : la taille du groupe ester ou la taille de la molécule du solvant.

La plupart des solvants organiques appartiennent à cette catégorie de solvants qui n'induisent pas d'interaction chimique avec le radical.

Au cours d'une polymérisation en solution, l'effet des solvants organiques a été attribué à la concurrence entre le solvant et le monomère sur le plan des molécules qui sont positionnées près de l'extrémité de la chaîne radicalaire. Si le volume de la molécule de solvant est plus petit que le volume du monomère, la concentration en monomère local à proximité du radical qui se propage devrait être plus petite que la concentration globale en monomères entraînant une baisse des valeurs de k_p . Au contraire, si les molécules de solvant étaient plus grosses que les molécules monomères, le site actif serait facilement atteint par le monomère, donnant lieu à des valeurs de k_p plus grandes. Les énergies d'activation en présence des solvants sans association ne varient pas (Beuermann 2009).

Alcools

Les alcools peuvent former une liaison hydrogène avec le monomère et le radical en propagation. La formation de liaisons hydrogène se fait entre les groupes carbonyles du monomère méthacrylaté et le groupe hydroxyle du solvant (Beuermann 2009).

L'effet de l'alcool sur la cinétique est traduit par un changement au niveau de l'énergie d'activation mais non pas du facteur pré-exponentiel parce que les

différences de taille entre le monomère et l'alcool ne sont pas aussi prononcées que dans les systèmes aqueux (Beuermann 2009).

Plusieurs auteurs ont indiqué une augmentation importante de k_p jusqu'à 80 % pour la polymérisation du MMA (Figure I - 11) (Zammit et al. 1997; O'Driscoll, Monteiro, et Klumperman 1997) et du BMA (Beuermann 2004) dans l'alcool benzylique par rapport à une polymérisation en masse. En raison de la formation d'une liaison hydrogène, la densité électronique de l'atome oxygène du groupe carbonyle serait réduite et par conséquent au niveau de la double liaison, parce que le groupe carbonyle et la double liaison sont conjugués. Ainsi, la réactivité de la double liaison pour l'addition d'un radical devrait être augmentée par rapport à la réactivité de la double liaison dans une molécule qui n'est pas engagée par une liaison hydrogène, et k_p est ainsi augmentée (Beuermann 2009; Fischer et Radom 2001).

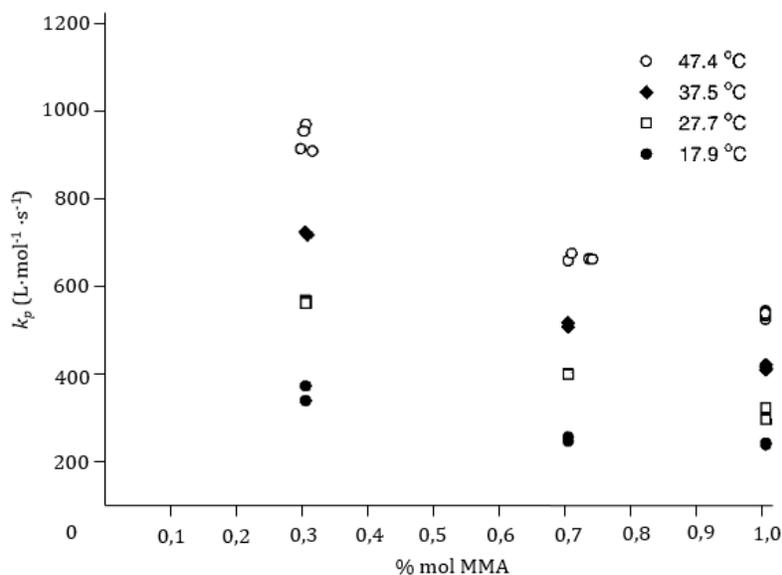


Figure I - 11 : Polymérisation du MMA en solution d'alcool benzylique (Zammit et al. 1997)

Non seulement la réactivité des monomères peut être affectée par la formation des ponts hydrogènes, mais également la réactivité et la stabilité du radical en propagation peuvent également être influencées (Beuermann 2009).

Biodiesel

Le biodiesel a une faible volatilité et est une ressource renouvelable avec une faible viscosité (Y. Zhang et al. 2003). En plus de l'intérêt environnemental, le biodiesel a

une température d'ébullition élevée, supérieure à 300 °C. La polymérisation peut donc être effectuée à haute température sans poser de risques d'évaporation pouvant entraîner une augmentation de pression dans le réacteur (Salehpour et Dubé 2008b). Le biodiesel a déjà été utilisé comme solvant de polymérisation (Hu et al. 2004; Salehpour et Dubé 2008b), en particulier pour l'homo-polymérisation du MMA, du styrène, de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle à 120 °C (Salehpour et Dubé 2008b).

Le biodiesel a une constante de transfert supérieure aux hydrocarbures aliphatiques et aromatiques à cause de la rupture de la liaison C-H et la stabilisation du radical par un groupe carbonyle adjacent. La constante de transfert pour le biodiesel est supérieure à celle du benzène, xylène et toluène (Salehpour et Dubé 2008a).

d) Liquides ioniques

Les liquides ioniques (IL) offrent l'avantage de pouvoir utiliser des réacteurs standards et les propriétés du solvant peuvent être largement modifiées en ajustant les structures du cation et de l'anion. Cette variabilité structurale est intrinsèquement limitée par la stabilité des liquides ioniques dans les conditions de réaction. L'avantage d'utiliser des liquides ioniques réside dans leur volatilité négligeable et ininflammabilité, leur capacité à dissoudre de manière homogène beaucoup de composés organiques et inorganiques, et la possibilité d'influencer les produits de la réaction (Strehmel et al. 2006; Beuermann 2009; J. Li, Zhang, et Liu 2006; Erdmenger et al. 2010; Santha Kumar, Roy, et Singha 2018).

Surtout, ils peuvent être récupérés, recyclés et réutilisés sans perte d'efficacité et de rendement (Erdmenger et al. 2010; Strehmel et al. 2006; Santha Kumar, Roy, et Singha 2018). Par contre, certains liquides ioniques se sont révélés toxiques (Romero et al. 2008; Amde, Liu, et Pang 2015; Ruokonen et al. 2016). De plus, la polymérisation de monomères réactifs dans quelques liquides ioniques conduit à des réactions secondaires (Santha Kumar, Roy, et Singha 2018).

Du point de vue cinétique, les IL sont connus pour augmenter la vitesse et le rendement de la polymérisation (Singha et al. 2016; Santha Kumar, Roy, et Singha 2018; Kokubo et Watanabe 2008). Les liquides ioniques induisent des changements

dans la constante de propagation k_p (qui peut être multiplié par quatre par rapport à une polymérisation en masse) qui sont plus forts que ceux induits par les solvants organiques.

Les liquides ioniques ont été utilisés comme solvants pour étudier la polymérisation conventionnelle (Strehmel et al. 2006) et RAFT (Perrier et al. 2003) du méthacrylate de butyle. Ils permettent une augmentation significative de la vitesse de la polymérisation et les CTA permettent à leur tour d'obtenir un bon contrôle de la réaction (PDI < 1,3) (Perrier et al. 2003).

3.3.4. Agent de transfert de chaîne

3.3.4.1. Effet de la structure

Le CTA doit assurer une constante de transfert élevée tout en présentant une faible probabilité de retarder la polymérisation ou de subir des réactions secondaires. Le CTA doit également avoir une solubilité appropriée dans le milieu réactionnel et posséder les fonctions convenables pour l'application visée (Keddie et al. 2012). Le choix de Z et de R du CTA (Figure I - 5, page 15) est donc crucial pour le succès du procédé RAFT.

Le groupe Z modifie la vitesse d'addition du radical en propagation ($P_n\bullet$) au groupement thiocarbonyl et la vitesse de fragmentation des radicaux intermédiaires. La constante d'addition peut être ajustée jusqu'à 5 ordres de grandeur en manipulant le groupe Z . Les CTA les plus réactifs sont les dithioesters et les trithiocarbonates qui possèdent un atome de carbone ou de soufre adjacent au groupement thiocarbonylthio. Le groupe Z doit activer (ou au moins ne pas désactiver) la double liaison C=S pour l'addition radicalaire. Les groupes Z appropriés sont les groupes aryles et alkyles. D'autre part, les composés où Z est un dialkylamino ou un alcoxy (c'est-à-dire, respectivement, les dithiocarbamates et les xanthates) ont de faibles constantes de transfert et sont relativement inefficaces (Figure I - 12) (Keddie et al. 2012).

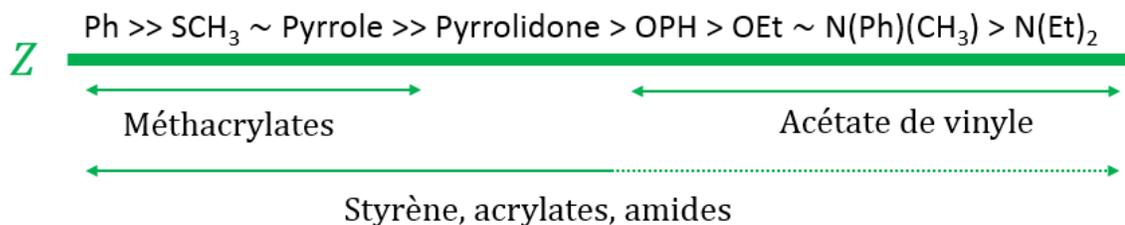


Figure I - 12 : Guides pour la sélection des CTA [Z-C(=S)S-R] en fonction du groupement Z²

Le groupe *R* doit être un bon groupe partant, à la fois en terme absolu et par rapport aux espèces en propagation dérivées du monomère en cours de polymérisation (Keddie et al. 2012). En tant que radical expulsé, *R*• doit être efficace pour relancer la polymérisation radicalaire (Chiefari et al. 1998). Les radicaux benzyliques sont de meilleurs groupes partants que les radicaux alkyles primaires (Moad et al. 2000). La constante de transfert plus importante pour les cyanoalkyles que pour les groupes benzyliques est attribuée aux effets de la polarité (Figure I - 13) (Keddie et al. 2012). L'efficacité du groupe *R* dépend des facteurs stériques, polaires et de sa stabilité (Chong et al. 2003).

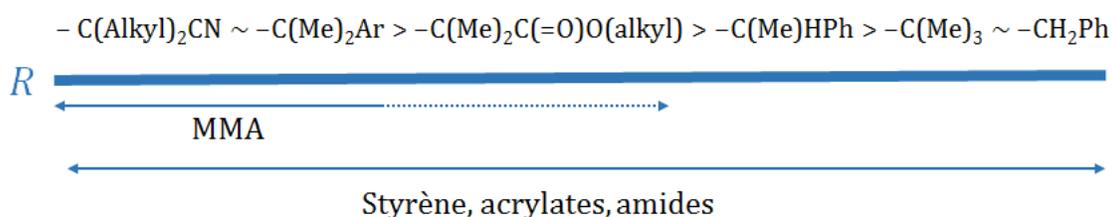


Figure I - 13 : Guides pour la sélection des CTA [Z-C(=S)S-R] en fonction du groupement R²

L'évolution du degré de polymérisation et de la dispersion des polymères formés en fonction du taux de conversion est montrée dans la Figure I - 14 pour différentes valeurs du coefficient de transfert pour une polymérisation vivante idéale. Les caractéristiques d'une polymérisation vivante, notamment une droite qui décrit l'évolution de la masse molaire avec le taux de conversion (avec PDI < 1,2), nécessite un $C_{tr,0}$ minimale de 10 (Keddie et al. 2012).

² La vitesse d'addition diminue et celle de fragmentation augmente de gauche à droite. Les lignes discontinues indiquent un contrôle de la masse molaire mais pas du PDI (Moad, Rizzardo, et Thang 2009; Chong et al. 2003; Chiefari et al. 2003).

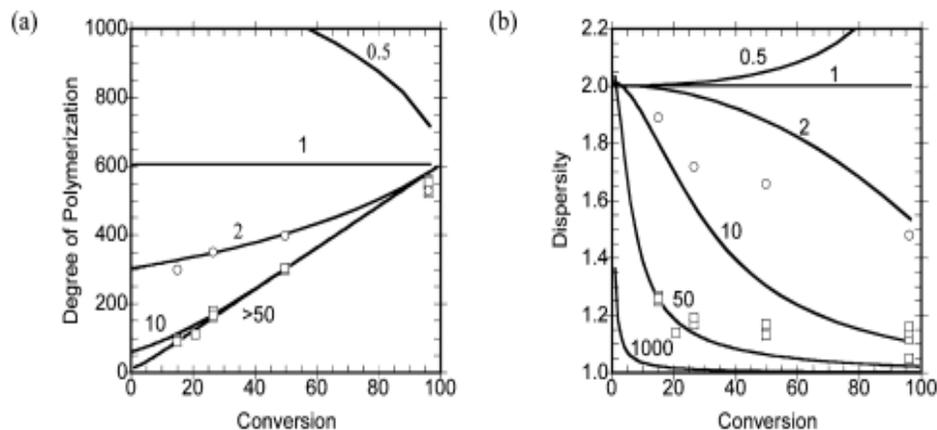


Figure 1 - 14 : Évolution (a) du degré de la polymérisation et (b) du PDI en fonction du taux de conversion pour différentes valeurs du coefficient de transfert $C_{tr,0}$ (Keddie et al. 2012)

3.3.4.2. Stabilité du CTA

Si le procédé RAFT est utilisé à des échelles industrielles et éventuellement à des températures élevées, la stabilité du groupe terminal RAFT et du CTA devient une préoccupation majeure. Certains CTA commencent à se dégrader à partir de 120 °C, limitant ainsi la température supérieure du réacteur et les vitesses de réaction pouvant être atteintes (Legge, Slark, et Perrier 2006). En général, l'ordre de stabilité thermique est le suivant : dithiobenzoates > trithiocarbonates > xanthates. La stabilité du CTA varie considérablement d'une classe à l'autre. Les groupes R et Z affectent tous les deux la stabilité thermique (Legge, Slark, et Perrier 2006).

En règle générale, les liaisons simples carbone-soufre semblent les plus labiles, et les facteurs qui affectent leur résistance à la décomposition incluent :

- un groupe Z donneur d'électrons puissant (par exemple les dithiobenzoates) ;
- une pénalité d'énergie élevée pour la formation des produits de dégradation (Legge, Slark, et Perrier 2006).

Les polymères contenant les fragments du CTA sont beaucoup plus thermiquement stables que le CTA lui-même (Legge, Slark, et Perrier 2006).

De plus, la stabilité des groupes terminaux RAFT vis-à-vis d'une gamme de solvants est un facteur important à prendre en compte. En effet, les solvants à éviter (s'ils ne sont pas rigoureusement purifiés directement avant utilisation) comprennent les éthers cycliques tels que les dioxanes et les tétrahydrofuranes, car les peroxydes

facilement formés dans ceux-ci peuvent oxyder les groupes terminaux (Vana et al. 2002) et ainsi rendre le procédé RAFT inefficace.

La stabilité thermique d'un nombre limité de dithioesters a été étudiée. Arita *et al.* (Arita, Buback, et Vana 2005) ont montré qu'à des hautes températures et pressions durant la polymérisation du styrène en présence du dithiobenzoate de cumyle aucune perte du contrôle ou du caractère vivant n'a été mise en évidence : le CTA est consommé rapidement et la structure résultante a une stabilité supérieure au groupe cumyle de départ.

Conclusion

Dans ce chapitre, la polymérisation radicalaire notamment des méthacrylates a été présentée. Les mécanismes conventionnel et vivant ont été présentés, tels que décrits par plusieurs auteurs. Les techniques utilisées pour déterminer les paramètres cinétiques des différentes étapes de la réaction de polymérisation ont été présentées.

Plusieurs travaux ont porté sur la détermination de la cinétique des étapes de cette réaction ainsi que sur les conditions opératoires pouvant affecter cette cinétique. Si plusieurs auteurs ont abordé la cinétique de la polymérisation radicalaire conventionnelle malgré la limitation des techniques, ceci n'est pas le cas pour la polymérisation vivante, surtout concernant l'effet du solvant sur la cinétique. Aucune tendance claire n'a été dégagée, avec des résultats contradictoires provenant de plusieurs équipes.

CHAPITRE II : Matériels, produits et méthodes

Introduction

Le but de la thèse est d'utiliser un monomère présentant des propriétés « vertes » (biorenouvelable, biosourcé ou biodégradable) et de conduire un suivi calorimétrique de la réaction de polymérisation radicalaire conventionnelle et vivante.

Dans ce chapitre, les outils calorimétriques ainsi que la stratégie expérimentale seront présentés, en même temps que le choix du système de polymérisation permettant d'étudier :

- l'effet de la nature du solvant sur les polymérisations radicalaires conventionnelle et vivante ;
- l'effet de la concentration en monomère ainsi que de la température sur cette polymérisation ;
- l'effet de la nature et de la quantité d'agent de transfert sur la polymérisation RAFT.

Le choix du système de polymérisation est basé sur le concept de la chimie « verte », avec l'utilisation de réactifs qui ne sont pas nocifs pour l'homme et pour l'environnement. Le choix du système de polymérisation est contraint également par les techniques calorimétriques utilisées. La nécessité de disposer d'un signal thermique exploitable lors de la polymérisation radicalaire en solution exclut quelques solvants et monomères.

Les trois calorimètres, dans lesquels sera réalisée la réaction, seront décrits avec le mode opératoire correspondant : le calorimètre réactionnel RC1-RTCal de *Mettler Toledo*, le calorimètre différentiel à balayage DSC Q20 de *TA Instruments* ainsi que le réacteur adiabatique de réaction ARC254 de *Netzsch*. Les techniques d'analyses et de caractérisation du taux de conversion final (RMN) ainsi que des propriétés des polymères produits seront ensuite présentées : ATG, SEC et viscosimètre. Ce chapitre se terminera avec la présentation de la méthode d'estimation des paramètres cinétiques utilisée.

1. Choix du système de polymérisation

Dans cette partie le système réactionnel choisi est présenté : le monomère, l'amorceur, les solvants ainsi que les agents de transfert de chaîne.

1.1. Nature du monomère

Actuellement, les polymères les plus commercialisés sont produits à partir de monomères issus de ressources pétrolières non durables, ce qui consomme environ 7 % de ces ressources fossiles (Williams et Hillmyer 2008). Vu l'augmentation des préoccupations environnementales et l'épuisement des ressources pétrolières, le développement des polymères issus de ressources renouvelables est mené sur plusieurs fronts afin de répondre aux législations et aux pressions exercées par les consommateurs (Gandini 2008). Ces polymères deviennent de plus en plus attrayants comme matières premières, pour remplacer les matières premières pétrolières (Williams et Hillmyer 2008; Gandini 2008; J. Lu, Khot, et Wool 2005), mais bénéficient également d'une perspective d'élimination des déchets plastiques (Meier, Metzger, et Schubert 2007). Actuellement, la majorité de ces polymères se retrouvent dans des décharges où ils sont encombrants et envahissants (Williams et Hillmyer 2008).

Deux monomères ont été choisis : l'acrylate de l'huile de soja époxydée (AESO) et le *n*-méthacrylate de butyle (*n*-BMA ou BMA), présentés dans le Tableau II - 1. Ces 2 monomères sont biosourcés et possèdent une température d'ébullition élevée, permettant de mener la synthèse à haute température sans risque d'évaporation. Ils présentent des différences au niveau de leur famille chimique : le BMA appartient à la famille des méthacrylates et l'AESO aux acrylates. Leurs propriétés physiques, également différentes, peuvent entraîner un comportement différent durant la polymérisation.

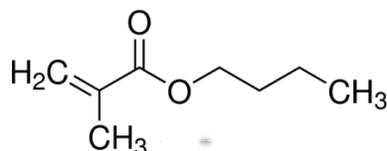
Tableau II - 1 : Principales caractéristiques des monomères utilisés (J. Lu, Khot, et Wool 2005; W. Liu, Xie, et Qiu 2017)

Nom	Température d'ébullition °C	Masse molaire g·mol ⁻¹	Viscosité* cP	Densité* g·ml ⁻¹
AESO	400	1200	18–32	1,04
<i>n</i> -BMA	162-165	142,20	0,857	0,894

*à 25 °C

1.1.1. BMA

Le *n*-BMA peut être produit à partir du *n*-butanol qui est un produit de fermentation ; ceci permet de considérer le BMA comme un monomère renouvelable. Il peut être fabriqué par exemple à partir d'un mélange peu traité d'une bio-huile et ensuite polymérisé, en gardant les espèces non réactives dans la bio-huile pour servir de solvant de polymérisation (Holmberg, Karavolias, et Epps 2015). Les termes « *n*-BMA » et « BMA » seront utilisés de façon indifférenciée dans le manuscrit.

Figure II - 1 : Structure chimique du *n*-BMA

L'intérêt d'utiliser le BMA tient également au fait que la majorité des données cinétiques sur la polymérisation radicalaire en solution porte sur le MMA et le styrène (O'Driscoll, Monteiro, et Klumperman 1997; Zammit et al. 1997; Olaj et Schnöll-Bitai 1999; Harrison et al. 2005; Woecht et al. 2008). Le BMA a également une température d'ébullition supérieure par rapport au MMA, ce qui permettra une plus grande plage d'étude de l'influence de la température.

1.1.2. AESO

L'AESO est une huile de soja modifiée à doubles liaisons acryliques (J. Lu, Khot, et Wool 2005). Elle contient des fonctions acrylates et hydroxyles, comme illustré sur

la Figure II - 2, qui introduit une liaison hydrogène entre les molécules de triglycérides et augmentent la viscosité du monomère.

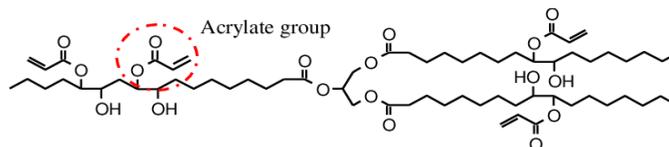


Figure II - 2 : Structure chimique de l'AESO

L'huile fonctionnalisée présente une réactivité supérieure à l'huile naturelle permettant de fabriquer des thermodurcissables en utilisant une polymérisation radicalaire (Xia et Larock 2010).

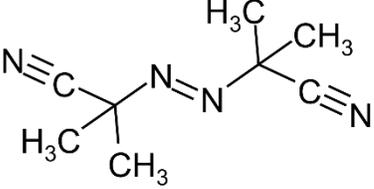
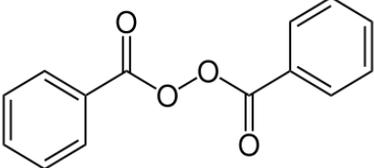
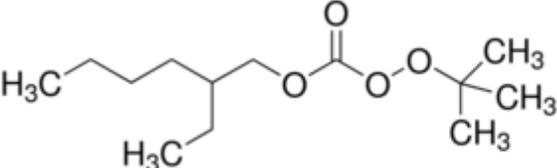
1.2. Amorceur

Dans ce travail, un peroxyde organique est utilisé pour amorcer thermiquement la polymérisation : le Tert-Butyl peroxy 2-Ethylhexyl Carbonate (TBEC).

Deux autres amorceurs thermiques monofonctionnels ont été aussi considérés : le peroxyde de benzoyle (BPO) et le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN). Le Tableau II - 2 présente les trois amorceurs, leur structure chimique ainsi que leur temps de demi-vie. Le TBEC a été choisi à cause de son temps de demi-vie permettant d'atteindre un taux de conversion important à haute température. Le TBEC a un temps de demi-vie d'1 h à 120 °C (Scorah, Dhib, et Penlidis 2004; Dias et al. 2007) ce qui va garantir une production continue de radicaux durant toute la durée de la réaction. Le TBEC est un amorceur qui a été déjà utilisé dans la polymérisation conventionnelle des méthacrylates (Scorah, Dhib, et Penlidis 2004) et pour la polymérisation vivante du styrène (Dias et al. 2007).

Le TBEC (Luperox®, 95 %) est fourni par *Sigma-Aldrich*, stocké à 4 °C et utilisé comme reçu.

Tableau II - 2 : Propriétés des amorceurs utilisés (Székely et Klussmann 2019)

Nom	Formule chimique	Température pour un temps de demi-vie de 10 h (°C)
AIBN		65
BPO		70
TBEC		99

1.3. Nature du solvant

Dans cette étude, la polymérisation radicalaire a été effectuée en solution, afin de maintenir une viscosité compatible avec le milieu agité du calorimètre réactionnel tout au long de la réaction. Lors d'une synthèse industrielle, le solvant permet d'assurer un volant thermique afin d'amortir les dérives de température. La sélection des solvants utilisés dans ce travail a été basée sur plusieurs critères :

- une température d'ébullition élevée ;
- une faible toxicité pour l'homme et pour l'environnement ;
- une solubilité totale avec le monomère et le polymère, pour garantir l'homogénéité du mélange réactionnel tout le long de la réaction et l'obtention d'un signal thermique homogène et représentatif de la réaction ;

- des propriétés physico-chimiques différentes entre les solvants pour évaluer une éventuelle influence de leurs propriétés sur la cinétique de la polymérisation.

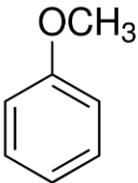
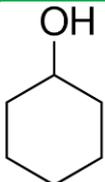
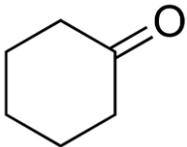
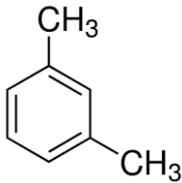
L'étude menée par Prat *et al.* (Prat, Hayler, et Wells 2014) a permis de classer en cinq catégories des solvants organiques : recommandé (■), recommandé ou problématique (■), problématique (■), dangereux, très dangereux. Ces solvants sont classés selon trois critères : santé, sécurité et environnement (Tableau II - 3). Parmi les solvants classés, il a été retenu :

- l'anisole qui est un solvant recommandé ;
- la cyclohexanone et le cyclohexanol (Byrne et al. 2016) classés comme des solvants recommandés ou problématiques ;
- le xylène qui est un solvant problématique.

Des essais de polymérisation avec le polyéthylène glycol PEG-400 ou le diméthylsulfoxyde (DMSO) comme solvant ont généré des milieux hétérogènes ne permettant pas de les utiliser dans le reste de notre étude. Les solvants choisis possèdent des volumes molaires similaires mais ont des propriétés physico-chimiques différentes pouvant modifier les interactions avec le monomère et les radicaux (cf. Tableau II - 3). Ces solvants ne possédant pas de fonctions soufrées, ne vont pas créer un transfert de chaîne important ou comparable à l'agent de transfert.

Tous les solvants ont une pureté de 99 % et sont *reagent grade* fournis par *Sigma-Aldrich*. Ils ont été stockés à température ambiante et utilisés sans prétraitement.

Tableau II - 3 : Solvants utilisés

Solvant	Formule chimique	Température d'ébullition °C	Masse molaire g·mol ⁻¹	Densité à 25 °C g·ml ⁻¹	Constante diélectrique	Viscosité à 25 °C cP
Anisole		154	108,14	0,995	4,33	1,52
Cyclohexanol		160-161	100,16	0,948	15	41,1
Cyclohexanone		155	98,14	0,947	18,2	2,02
Xylènes (mélange d'isomères)		138-139	106,17	0,868	2,5	0,812

1.4. Nature et concentration de l'agent de transfert de chaîne

Dans cette étude, deux agents de transfert ont été utilisés pour effectuer la polymérisation contrôlée par RAFT : le 2-Cyano-2-Propyl Dodécyle Trithiocarbonate (CPDTC) et le 2-Cyano-2-Propyl DithioBenzoate (CPDB). Leur structure et leurs principales caractéristiques sont détaillées dans le Tableau II - 4. Les deux agents de transfert ont été choisis en fonction de leur disponibilité commerciale et leur compatibilité avec le monomère.

Tableau II - 4 : Structure chimique, couleur et masse molaire des agents de transfert utilisés dans ce travail

Nom	Formule	Couleur	Masse molaire g·mol ⁻¹
CPDTC	<p>The structure shows a central carbon atom double-bonded to a sulfur atom (S) and single-bonded to another sulfur atom (S). The first sulfur is bonded to a long alkyl chain, CH₃(CH₂)₁₀CH₂. The second sulfur is bonded to a cyanoisopropyl group, -C(CH₃)₂CN. The Z configuration is indicated by a green dashed circle around the alkyl chain and the sulfur it is bonded to. The R configuration is indicated by a blue dashed circle around the cyanoisopropyl group.</p>	Jaune	345,63
CPDB	<p>The structure shows a central carbon atom double-bonded to a sulfur atom (S) and single-bonded to another sulfur atom (S). The first sulfur is bonded to a phenyl ring. The second sulfur is bonded to a cyanoisopropyl group, -C(CH₃)₂CN. The Z configuration is indicated by a green dashed circle around the phenyl ring and the sulfur it is bonded to. The R configuration is indicated by a blue dashed circle around the cyanoisopropyl group.</p>	Rose	221,34

Le choix de ces CTA se justifie aussi par la volonté d'étudier l'effet de la famille du CTA sur la cinétique de réaction de polymérisation ainsi que sur les propriétés du polymère et le contrôle de la RAFT. Ils appartiennent à deux familles de CTA différentes : les trithiocarbonates (CPDTC) et les dithiobenzoates (CPDB). Les trithiocarbonates sont plus résistants aux réactions secondaires : ils induisent moins de retard que les dithiobenzoates correspondants (Moad, Rizzardo, et Thang 2009). Le groupe *R* (cyanoisopropyl), commun aux deux agents de transfert, est celui qui donne la meilleure constante de transfert avec les méthacrylates selon les études bibliographiques (Moad, Rizzardo, et Thang 2009; Keddie et al. 2012; Moad et al. 2000). Il est aussi capable d'éviter le retard dans la polymérisation, car il est efficace pour l'initiation (Moad et al. 2000).

Les deux agents de transfert utilisés sont purs à 97 % et sont fournis par *Sigma-Aldrich*, stockés à 4 °C et utilisés comme reçus.

2. Principe des calorimètres utilisés

Dans la littérature, la majorité des études cinétiques de la polymérisation se font par PLP-SEC, ce qui donne une bonne compréhension de la cinétique de cette réaction mais aucune information thermique.

Dans le cas des réactions de polymérisation, les deux calorimètres les plus utilisés sont le calorimètre différentiel à balayage (DSC) et le calorimètre réactionnel (RC). L'avantage particulier d'utiliser le DSC repose dans les faibles quantités utilisées et la possibilité d'étudier des réactions fortement exothermiques. Cependant, le DSC fonctionne généralement dans des conditions particulières qui ne représentent pas les conditions industrielles. L'utilisation du calorimètre réactionnel, caractérisé par un volume du réacteur plus élevé peut s'affranchir de ces contraintes. De plus, la géométrie du réacteur permet l'insertion de capteurs et la réalisation des opérations industrielles (agitation, ajout, refroidissement et chauffage). Plusieurs auteurs ont discuté de l'avantage d'utiliser des calorimètres réactionnels pour les réactions de polymérisation (Varela De La Rosa et al. 1996; 1999; Elizalde et al. 2005; de Buruaga et al. 1997).

2.1. Microcalorimètre (DSC)

2.1.1. Principe

L'analyse calorimétrique différentielle a été effectuée à l'aide du microcalorimètre à flux de chaleur DSC Q20 de *TA Instruments*. Un DSC à flux de chaleur mesure la différence de température entre échantillon et référence, et la convertit directement par étalonnage en flux de chaleur différentiel.

L'appareil contient un four dans lequel il y a deux supports, qui sont équipés chacun d'un thermocouple. Sur chaque support sera posé un creuset (Figure II - 3). Le creuset de référence est vide dans notre cas. Le deuxième creuset contient l'échantillon à analyser. Les températures de l'échantillon et de la référence sont mesurées avec les thermocouples de zone.

Le DSC Q20 peut fonctionner en mode isotherme ou en mode dynamique (rampe de température) sur une plage de température allant de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les capteurs de température ont une précision de $0,05\text{ K}$.

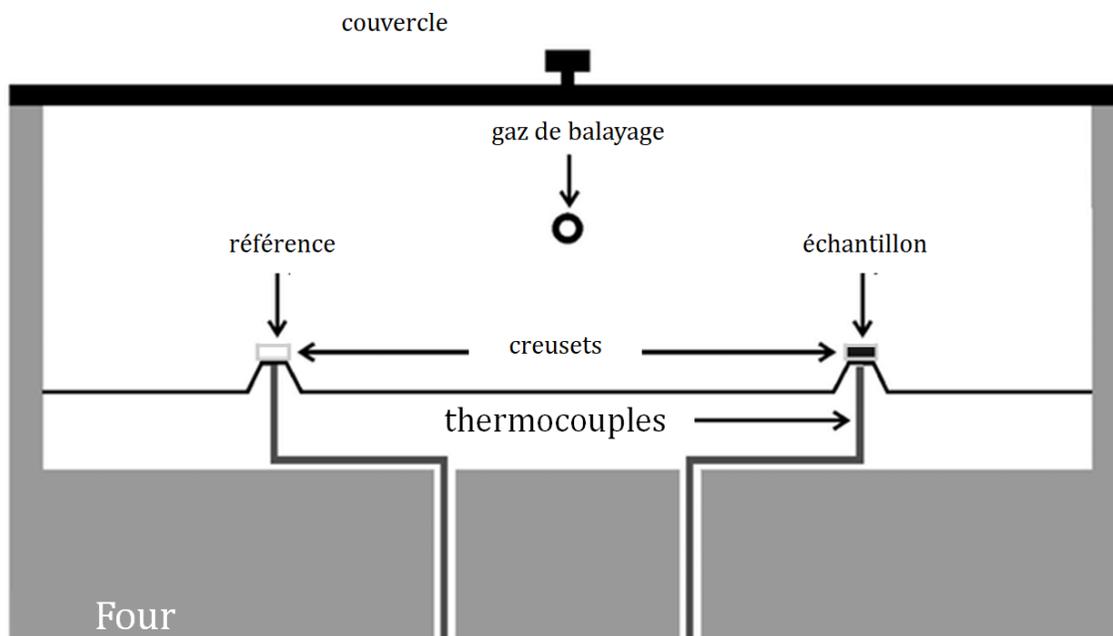


Figure II - 3 : Schéma de principe du DSC

2.1.2. Protocole expérimental

Des creusets en acier couverts par une couche d'or de $10\text{ }\mu\text{m}$ ont été utilisés pour effectuer la réaction de polymérisation. Ces creusets ont une masse légèrement inférieure à 1 g , sont chimiquement inertes et hermétiques jusqu'à 217 bar .

Un débit d'azote U ($\text{N}_2 \geq 99,995\%$) de $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ balaie en continu le four durant l'analyse, permettant d'éliminer l'humidité, l'oxygène et les vapeurs qui peuvent se dégager de l'échantillon durant l'analyse. L'intérêt de l'azote comme gaz de balayage est sa faible conductivité thermique, ce qui élimine le risque qu'il interfère durant la mesure et améliore la sensibilité de l'analyse. De plus, il est inerte.

Une solution initiale de 25 g contenant le solvant, le BMA (concentration initiale en BMA de $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et le TBEC (masse équivalente à 1% de la masse du BMA) est préparée à température ambiante. La solution est bien agitée, sous balayage d'argon, puis une masse de $10,0 \pm 1,0\text{ mg}$ de cette solution est incorporée à l'aide

d'une micropipette dans un creuset. Un autre balayage est effectué avant de sertir le creuset. Un autre creuset de masse la plus approchante est serti vide et utilisé comme creuset de référence.

Les analyses en DSC ont été effectuées à 2 et 5 °C·min⁻¹ pour chaque solvant, allant de -20 °C à 250 °C. Le creuset est pesé à la fin de l'analyse pour vérifier s'il y a eu une perte de masse de l'échantillon en raison d'une fuite.

2.2. Calorimètre réactionnel (RC1-RTCal)

2.2.1. Principe

Dans un calorimètre réactionnel, la réaction est réalisée dans une cuve agitée. Cette cuve est entourée d'une double enveloppe dans laquelle circule un thermofluide qui échange de la chaleur avec le réacteur. Des capteurs de flux, composés d'éléments Peltier, sont positionnés dans la paroi entre le milieu réactionnel et le thermofluide. Les éléments Peltier mesurent d'une part le flux spécifique et d'autre part la surface d'échange, permettant d'accéder en temps réel sans calibration du coefficient de transfert thermique à la puissance thermique dégagée ou absorbée par le milieu réactionnel. Les données obtenues par un calorimètre réactionnel sont la mesure instantanée du flux thermique et de la surface d'échange ainsi que les propriétés thermodynamiques comme la capacité calorifique ou l'enthalpie de la réaction. Ces données peuvent être utilisées pour :

- la détermination des paramètres cinétiques ;
- l'établissement des limites de sécurité en mode batch, semi-batch et continu ;
- le développement des stratégies de contrôle de la réaction.

2.2.2. Description du calorimètre réactionnel

Le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des solutions des polymères est le calorimètre réactionnel RC1-RTCal (*Real Time Calorimetry*) de Mettler Toledo présenté dans la Figure II - 4.

Le calorimètre réactionnel RC1-RTCal consiste en un réacteur triple enveloppe d'un volume de 0,5 litre équipé d'un condenseur. La taille de la cuve du réacteur permet

d'étudier la réaction dans des conditions hydrodynamiques proches de celles de la synthèse industrielle. Le système d'agitation est composé d'une turbine en verre de quatre pales avec une chicane. Une vanne de fond est utilisée pour la vidange du réacteur. La régulation de température est effectuée par un groupe cryostat, alimenté avec un fluide unique (huile silicone Rhodorsil 47 V20). La température peut être ajustée entre -40 et $+200$ °C. Le débit important de la circulation du thermofluide dans la double enveloppe du RC1 garantit une température uniforme à l'intérieur de la double enveloppe. Les gradients de température à l'intérieur de la double enveloppe restent inférieurs à $0,1$ °C (Eveleigh 2016). Les températures mesurées et affichées par le logiciel de commande sont :

- la température de la masse réactionnelle : T_r ;
- la température du thermofluide (huile Rhodorsil 47 V20) à l'entrée de la double enveloppe : T_j ;
- la température du fluide de refroidissement (température de la réserve de froid) : T_c .

Les conditions opératoires et la puissance thermique sont enregistrées automatiquement par le logiciel associé.

Le RC1 peut être utilisé en mode isotherme, isopéribolique ou adiabatique. Dans cette étude, la polymérisation est effectuée en mode isotherme. La température désirée de la réaction est contrôlée et T_j est modifiée par le système de régulation de façon à atteindre la valeur de T_r souhaitée (Varela De La Rosa et al. 1996).

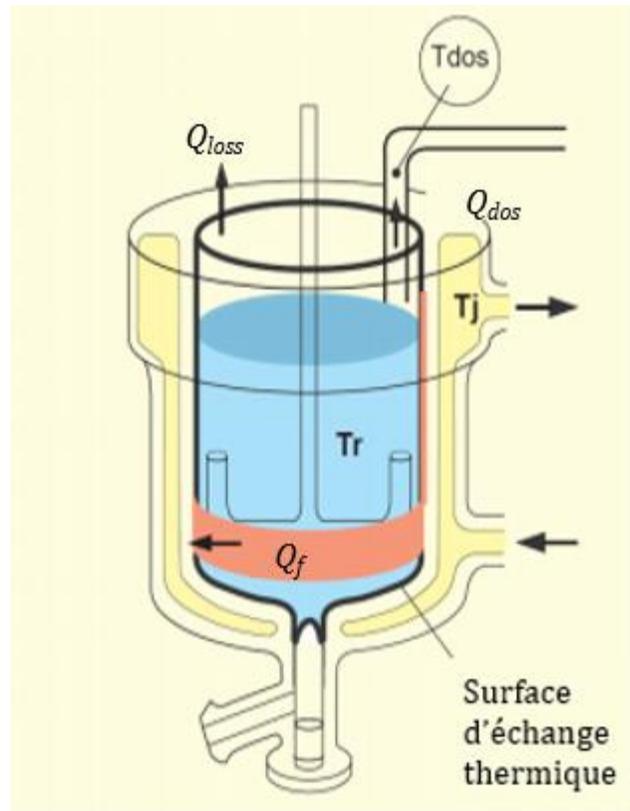


Figure II - 4 : Schéma de principe du réacteur utilisé (Ma, Wang, et Zhong 2018)

Les principaux avantages d'utiliser le réacteur RC1 pour réaliser la réaction de polymérisation sont :

- l'obtention du taux de conversion thermique à partir de la puissance dégagée par la réaction ;
- le contrôle de la température ;
- l'obtention d'une information énergétique pseudo-continue du procédé (toutes les 2 secondes).

Avec ces informations, la cinétique de la polymérisation peut être déterminée tout en observant les phénomènes qui ne peuvent pas être observés avec les techniques classiques (Varela De La Rosa et al. 1996).

2.2.3. Bilan d'énergie

Le RC1-RTCAl permet de résoudre le bilan d'énergie sur le contenu du réacteur exprimé sous forme de l'Équation II - 1.

$$Q_r + Q_{dos} + Q_{cond} + Q_{base} = Q_{acc} + Q_f + Q_{loss} \quad \text{Équation II - 1}$$

L'Annexe A page 187 détaille les équations des différentes puissances mentionnées (Équation 1 - Équation 4). Ainsi Q_{cond} est la puissance due à la condensation des vapeurs au niveau du condenseur. Elle s'exprime sous forme de l'Équation 1. Q_{loss} est la puissance échangée entre la masse réactionnelle et l'extérieur. Cet échange se fait majoritairement à travers le couvercle du réacteur et s'exprime sous forme de l'Équation 2. Q_{acc} représente la puissance accumulée par le milieu réactionnel et peut être exprimée sous la forme de l'Équation 3. La puissance due à l'ajout d'un réactif Q_{dos} peut être exprimée sous forme de l'Équation 4.

Les mesures calorimétriques sont effectuées par rapport à une ligne de base Q_{base} , correspondant à la puissance du même système, en absence de réaction, et prenant en considération la chaleur associée avec d'autres aspects du système comme la chaleur d'agitation. Cette ligne de base peut être choisie proportionnelle au taux de conversion ou linéaire (proportionnelle au temps) entre le début et la fin de la réaction (Lamb et al. 2005).

Q_r est la puissance dégagée ou absorbée par la réaction qui est déterminée expérimentalement à l'aide de l'Équation II - 1. Pour une réaction de polymérisation à pression constante, Q_r peut être modélisée sous forme de l'Équation II - 2.

$$Q_r^{mod} = V \cdot (-\Delta H_p) \cdot R_p = V \cdot (-\Delta H_p) \cdot [M]_0 \cdot \frac{dX}{dt} \quad \text{Équation II - 2}$$

Où V est le volume réactionnel [m^3]

ΔH_p est l'enthalpie de la réaction de polymérisation [$J \cdot mol^{-1}$]

R_p est la vitesse de la réaction de polymérisation [$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$]

La vitesse de la réaction est donc proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée et mesurée par le calorimètre réactionnel. L'Équation II - 2 est valide pour une seule réaction ou lorsqu'une étape de la réaction est prédominante par rapport aux autres, ce qui est le cas de la polymérisation radicalaire.

Le taux de conversion finale X_{∞} , déterminé par une analyse chimique externe, peut être utilisé afin de déterminer le taux de conversion instantané $X(t)$ selon l'Équation II - 3 (Varela De La Rosa et al. 1996; Hojjati et Rohani 2009; Ben Talouba et al. 2017).

$$X(t) = \frac{\int_{t_0}^t Q_r dt}{\int_{t_0}^{t_{\infty}} Q_r dt} X_{\infty} \quad \text{Équation II - 3}$$

Où $\int_{t_0}^t Q_r dt$ est la quantité de chaleur dégagée entre le début de la réaction et l'instant t ;

$\int_{t_0}^{t_{\infty}} Q_r dt$ est la quantité de chaleur totale dégagée par la réaction.

Le ratio $\frac{\int_{t_0}^t Q_r dt}{\int_{t_0}^{t_{\infty}} Q_r dt}$ représente le taux de conversion thermique X_{th} à l'instant t . Il est déterminé à travers la mesure de la puissance thermique dégagée par la réaction.

Q_f est la puissance échangée à travers la paroi du réacteur, entre le milieu réactionnel et le thermofluide qui circule dans la double enveloppe.

$$Q_f = U \cdot A \cdot (T_r - T_j) \quad \text{Équation II - 4}$$

Où A est la surface mouillée [m²] ;

U coefficient global de transfert thermique [W·m⁻²·K⁻¹].

La valeur de la surface de transfert A ainsi que du coefficient global de transfert thermique peuvent changer durant la réaction à cause du changement de la température ainsi que de la composition du système réactionnel durant la réaction (Zogg et al. 2004).

La technologie RTCal s'appuie sur un capteur de flux intégré dans la paroi du réacteur (entre la paroi interne en verre et le thermofluide). Le capteur mesure la puissance thermique en temps réel.

Dans le cas du RC1 utilisé dans cette étude, la technologie RTCal permet de calculer le flux à partir de l'Équation II - 5.

$$Q_f = C_1 \cdot A \cdot V \quad \text{Équation II - 5}$$

Où C_1 est la constante de calibration [$\text{W V}^{-1} \text{m}^{-2}$], A [m^2] est la surface de transfert de chaleur et V est le voltage produit par la thermopile (Eveleigh 2016).

Une bande d'éléments Peltier en position verticale sert à mesurer le niveau du liquide et à calculer la surface A . Une autre bande en position horizontale sert à mesurer le flux thermique spécifique ($C_1 V$).

2.2.4. Protocole expérimental

La mesure du flux thermique en mode isotherme sera privilégiée durant cette étude. Des essais en dynamique (avec une rampe de température) seront aussi effectués pour la validation du modèle proposé.

Le volume réactionnel est fixé à 250 mL. Le monomère et le solvant sont introduits dans le réacteur. Un balayage d'argon de $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ est maintenu tout le long de la réaction pour éviter l'inhibition provoquée par la présence de l'oxygène.

La Figure II - 5 présente un cycle typique obtenu pour la polymérisation du BMA dans le RC1. Le mélange est chauffé jusqu'à 3°C en dessous de la température souhaitée pour la synthèse (T_r). Ensuite, l'étape de calibration est effectuée pour déterminer la capacité calorifique du mélange ($C_{P,r}$). Cette étape consiste à mesurer l'énergie nécessaire pour augmenter la température du milieu réactionnel de 3°C sur une durée de 10 minutes. En absence de réaction chimique ($Q_r = 0$), la capacité calorifique initiale du mélange réactionnel peut être déterminée à l'aide de l'Équation II - 6.

$$Q_f = m_r C_{P,r} \frac{dT_r}{dt} + m_i C_{P,i} \frac{dT_r}{dt} \quad \text{Équation II - 6}$$

Où $m_i C_{P,i}$ représente la capacité calorifique des éléments plongeants dans le milieu réactionnel

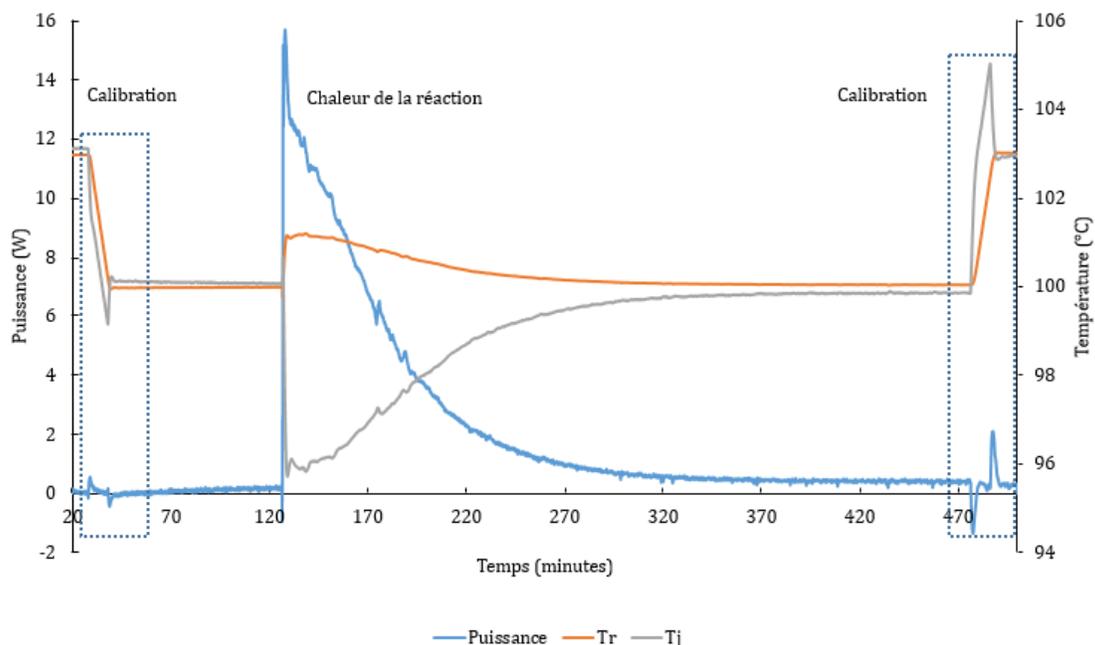


Figure II - 5 : Exemple de profil de puissance obtenu durant une réaction dans le RC1

Après la calibration de la capacité calorifique du milieu réactionnel, une masse d'amorceur équivalente à 1 % de la masse du monomère est injectée à la surface du milieu réactionnel à l'aide d'une pipette. Cette masse permet d'avoir suffisamment de radicaux libres pour obtenir un signal thermique suffisant par rapport à la sensibilité du capteur d'une part et d'obtenir des chaînes suffisamment longues d'autre part (Ben Talouba et al. 2017). La vitesse d'agitation est fixée à 400 rpm.

Durant la réaction, la température du mélange réactionnel (T_r) est contrôlée. Les déviations de T_r de sa valeur de consigne dues à la chaleur dégagée par la réaction, sont compensées par des variations de la température de la double enveloppe (Figure II - 5).

La fin de la réaction est marquée par le retour du signal thermique à la ligne de base.

Une deuxième calibration est effectuée après la fin de la réaction. À la fin de cette étape, la solution produite est récupérée.

2.2.5. Conditions opératoires

La réaction de polymérisation a été menée dans trois calorimètres. En revanche, l'utilisation du calorimètre réactionnel, qui va enregistrer la puissance dégagée par la réaction, implique quelques contraintes.

Afin que le signal thermique obtenu par le calorimètre réactionnel soit exploitable, un minimum de 3 W de puissance maximale doit être mesuré. De plus le signal est représentatif du milieu réactionnel, en s'assurant que le milieu réactionnel reste homogène tout le long de la réaction. Pour vérifier cette dernière contrainte, la viscosité doit rester suffisamment faible pour que l'agitation soit efficace. La température ainsi que la concentration en monomère et en agent de transfert agissent sur ces deux contraintes.

Température

La température a une influence sur la puissance dégagée par la réaction. Afin d'avoir un signal thermique exploitable, une température élevée doit être utilisée, tout en étant inférieure à la température d'ébullition des composants du milieu réactionnel (le monomère et le solvant) et à la température de décomposition du CTA. Un temps de demi-vie de l'amorceur suffisant est également nécessaire. Une plage de température entre 100 et 130 °C a été définie pour les différentes synthèses.

Concentration en monomère

La concentration en monomère est limitée par l'occurrence du phénomène de prise en masse pour une forte concentration en monomère d'une part et la faiblesse du signal thermique dans le cas d'une faible concentration en monomère d'autre part.

Pour le BMA, deux concentrations en monomère ont été utilisées, 2 et 3 mol·L⁻¹. Une concentration en BMA de 3,5 mol·L⁻¹ a généré un mélange trop visqueux, qui a été difficile à agiter et à vidanger du réacteur à la fin de la réaction. Pour l'AESO la concentration minimale qui donne un signal thermique exploitable était de 0,4 mol·L⁻¹.

Concentration en agent de transfert

Pour la mise en œuvre de la polymérisation RAFT, il est généralement recommandé que le rapport molaire entre la concentration en CTA et celle en amorceur soit supérieure à 10 (Moad, Rizzardo, et Thang 2005). Le Tableau II - 5 récapitule les conditions opératoires utilisées pour la polymérisation RAFT. Compte tenu du prix élevé des CTA et du nombre important d'essais à effectuer, une étude préalable de polymérisation RAFT menée avec le CPDTC comme agent de transfert dans l'anisole a mis en évidence qu'un rapport molaire de 2 est suffisant pour avoir une polymérisation contrôlée tout en évitant un retard ou un temps d'induction (Moad et al. 2000; Barner-Kowollik, Quinn, Nguyen, et al. 2001; Moad et al. 2002; Monteiro et de Brouwer 2001; Barner-Kowollik, Quinn, Morsley, et al. 2001).

Tableau II - 5 : Conditions opératoires de la RAFT

CTA	Ratio molaire CTA/TBEC	Température °C	Solvant
	0,71 ; 1,22 ; 2 et 10	110	Anisole
CPDTC	2	105-110-115	Anisole, cyclohexanol, cyclohexanone et xylène
	2	130	Anisole et cyclohexanol
CPDB	2	110 – 115	Anisole et cyclohexanol

2.3. Calorimètre adiabatique

Un calorimètre adiabatique (ARC) est un appareil permettant de faire une étude calorimétrique en mode adiabatique dans des conditions contrôlées du laboratoire.

À partir des données expérimentales, des procédures de sécurité peuvent être développées afin de limiter les risques causés par le système réactionnel.

2.3.1. Principe du calorimètre adiabatique

Le calorimètre adiabatique *ARC254* (*Accelerating Rate Calorimeter*) de *Netzsch* est utilisé dans ces travaux et est présenté sur la Figure II - 6.

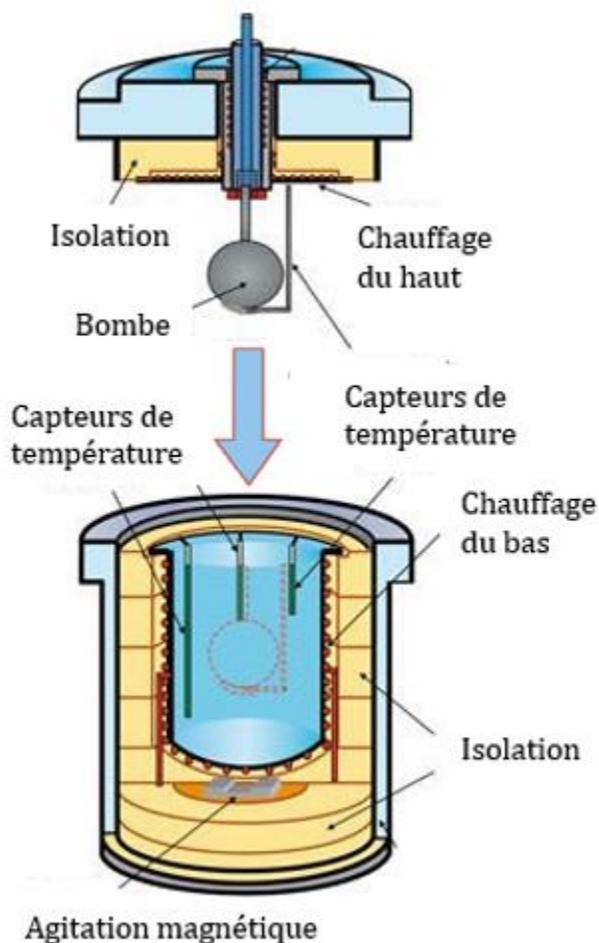


Figure II - 6 : Schéma du réacteur adiabatique ARC (« ARC® 244 » s. d., 244)

Des petites enceintes réactionnelles de forme sphérique avec une contenance classique de 10 ml, appelées bombes, sont utilisées. Le milieu réactionnel peut être agité magnétiquement. L'injection de réactif est réalisable au cours du temps avec un système d'injection et un pousse-seringue. L'ARC est conçu pour fonctionner jusqu'à une température de 500 °C et une pression de 200 bar. Il peut être utilisé en mode isotherme ou « *Heat-Wait-Search* » (HWS).

L'ARC mesure simultanément la température et la pression. La bombe peut absorber une partie de l'énergie de la réaction. La quantité d'énergie absorbée dépend de la masse et de la capacité calorifique de la bombe et est quantifiée par le facteur d'inertie thermique φ . L'inertie thermique peut-être calculée selon la méthode ASTM E1981 par l'Équation II - 7.

$$\varphi = \frac{m_s \cdot C_{P,s} + m_c \cdot C_{P,c}}{m_s \cdot C_{P,s}} = 1 + \frac{m_c \cdot C_{P,c}}{m_s \cdot C_{P,s}} \quad \text{Équation II - 7}$$

Où m_c est la masse de la bombe ;

$C_{P,c}$ est la capacité calorifique de la bombe ;

m_s est la masse de l'échantillon ;

$C_{P,s}$ est la capacité calorifique de l'échantillon.

Quand la masse de l'échantillon est importante comparée à celle de la bombe, φ a une valeur proche de 1. Une valeur de $\varphi = 1$ décrit le scénario le plus grave qui peut avoir lieu.

Durant un procédé industriel, la masse du réacteur est généralement faible comparée à celle de la masse réactionnelle et φ tend vers 1. Ceci n'est pas toujours le cas, d'où l'importance de pouvoir varier le facteur φ expérimental comme le permet l'ARC254 avec l'option *VariPhi*.

2.3.2. Protocole expérimental

Avant chaque expérience, une calibration des sondes de température est effectuée à l'aide d'une bombe en hastelloy (bombe avec la plus grande inertie thermique). Cette calibration consiste à balayer la plage de 40 à 200 °C tous les 5 °C pour étalonner l'ensemble des capteurs de température. Ensuite un test de dérive est effectué entre 50 et 200 °C tous les 25 °C afin de vérifier qu'aucune exothermie n'est détectée artificiellement par la dérive des capteurs.

Un mélange de 50 mL (solvant, amorceur, BMA) est préparé dans une coupelle. Une masse de $3,0 \pm 0,1$ g de ce mélange est injectée dans une bombe en tantale. L'emballement thermique est étudié en utilisant le mode HWS se déroulant suivant 3 étapes pour chaque palier de température (Figure II - 7) :

1. chauffage de l'échantillon jusqu'à la température étudiée (*Heat*) ;
2. stabilisation isotherme pendant 15 minutes (*Wait*) ;
3. mode adiabatique (*Search*) pour détecter une auto-accélération, selon la limite de sensibilité définie par l'utilisateur ($0,02 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

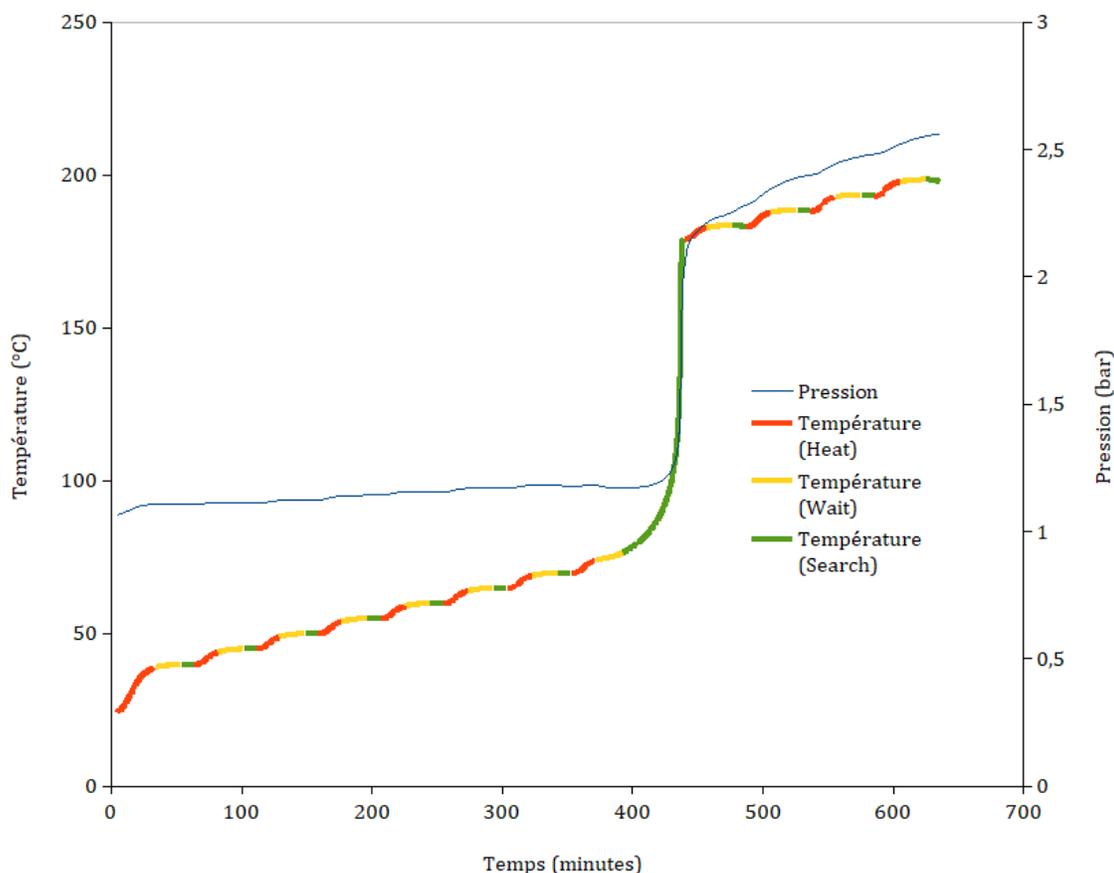


Figure II - 7 : Profil de température et de pression obtenu lors de la polymérisation conventionnelle en masse du BMA dans l'ARC

Une fois l'expérience terminée, l'analyse des mesures se fait à l'aide du logiciel *Proteus*.

Pour identifier les risques liés à la réaction dans des conditions adiabatiques, le *Time to Maximum Rate* (TMR_{ad}) est utilisé. Le TMR_{ad} est le temps entre le début de l'emballage thermique et le moment où la réaction atteint sa vitesse maximale. Le TMR_{ad} obtenu en utilisant l'ARC dépend du facteur ϕ . Le logiciel *Proteus* permet d'extrapoler pour d'autres valeurs de ϕ la valeur du TMR_{ad} , ainsi que de déterminer

la température pour laquelle le TMR_{ad} vaut une certaine valeur (classiquement 8 h ou 24 h, correspondant respectivement à T_{D8} et T_{D24}). La Figure II - 8 montre la détermination de la T_{D24} à partir de la TMR_{ad} pour le facteur φ expérimental (pointillés) et pour un facteur φ égal à 1 (trait continu).

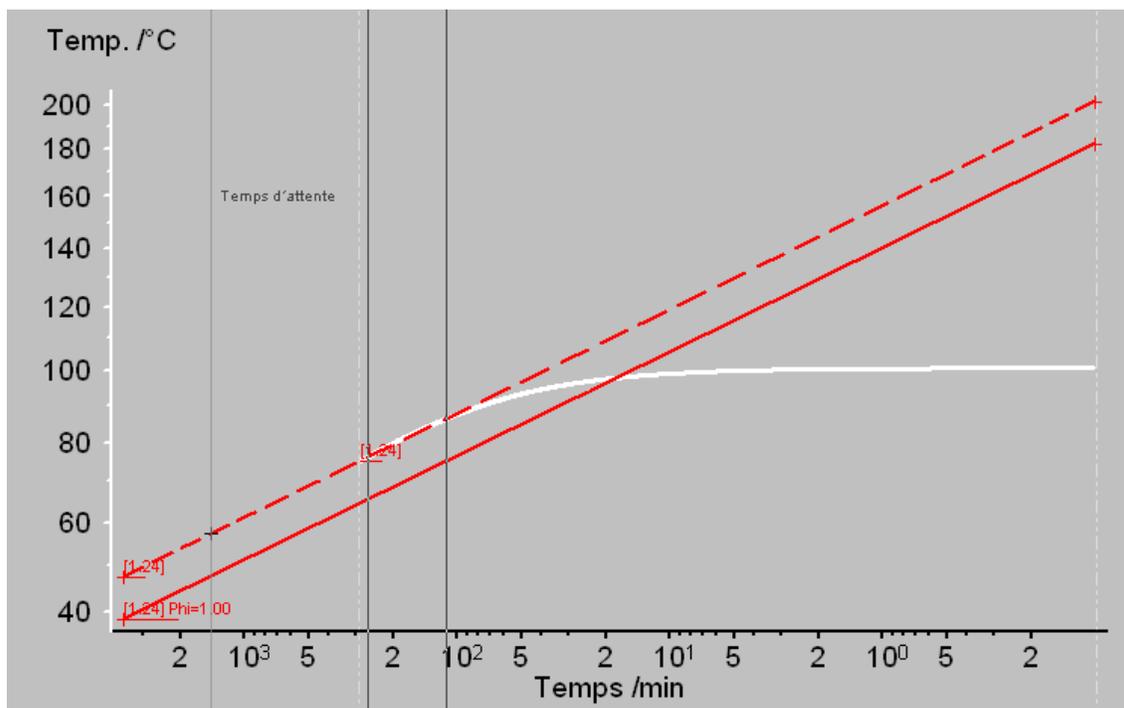


Figure II - 8 : Détermination de la T_{D24} à l'aide du logiciel Proteus pour le facteur φ expérimental (pointillés) et pour un facteur φ égal à 1 (trait continu)

3. Méthodes de caractérisation

3.1. Thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique (ATG) donne une information sur la stabilité thermique du polymère produit (Strehmel et al. 2006).

3.1.1. Principe

L'analyse thermogravimétrique est effectuée en utilisant un thermogravimètre TGA Q500 de TA Instruments. L'appareil mesure la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. Il est constitué d'un four qui permet de passer de la température ambiante jusqu'à 1000 °C avec une rampe maximale de 200 °C·min⁻¹.

Les échantillons sont balayés en continu avec un débit de gaz inerte (N_2) (Figure II - 9).

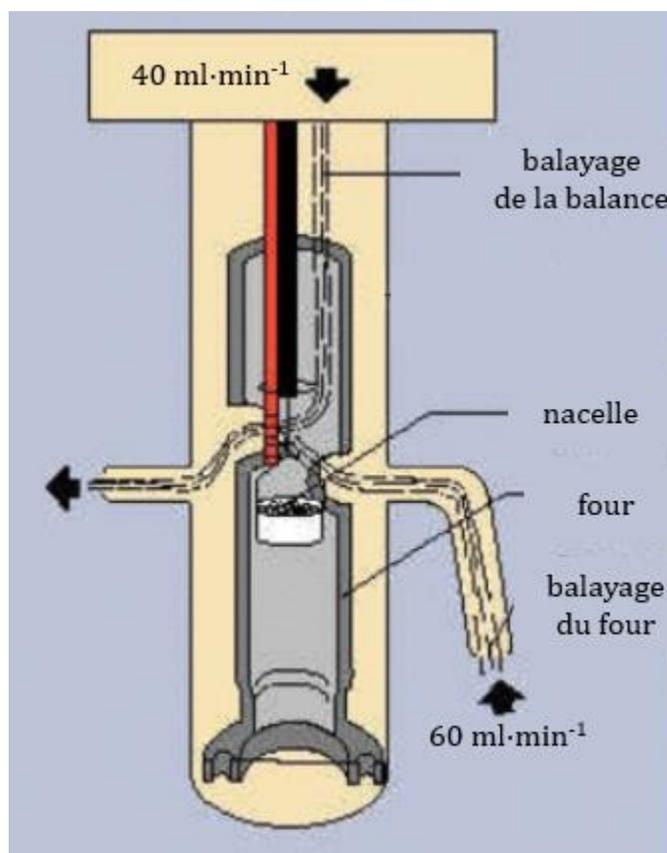


Figure II - 9 : Schéma de principe du thermogravimètre

Un système de gaz de purge horizontal efficace permet de balayer directement à travers l'échantillon. Une quantité régulée de gaz balaie la partie contenant la balance pour éviter le refoulement. Les deux gaz combinés en plus des vapeurs pouvant être générées par l'échantillon quittent le système. La conception minimise les effets de flottabilité et optimise l'élimination des produits de décomposition de la zone qui contient l'échantillon. Un débit d'azote U ($N_2 \geq 99,995 \%$) est envoyé dans le four ($60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) et la balance ($40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

3.1.2. Protocole expérimental

L'ATG a été utilisée pour évaluer la stabilité thermique des polymères.

Le polymère obtenu est extrait de son solvant et analysé par thermogravimétrie pour déterminer sa plage de température de décomposition. Après avoir taré la

nacelle en platine, une masse de 30 ± 3 mg a été déposée sur celle-ci. Les mesures ont été faites en rampe de température de l'ambiante à 1000 °C avec la méthode haute résolution (*HighRes-dynamic-ramp* pour une vitesse maximale de $30\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$). Ainsi la vitesse de chauffe est adaptée en fonction de la dérivée de la perte de masse : vitesse élevée pour de faible dérivée lorsqu'il n'y a pas de phénomène et vitesse faible permettant une meilleure résolution lorsque la masse varie rapidement.

Extraction du polymère

À la fin de la réaction, la solution obtenue est récupérée puis purifiée en éliminant le solvant par extraction à l'éthanol pour ne prendre en compte que le comportement thermique du polymère (O'Driscoll et Burczyk 1993).

L'éthanol a été préféré par rapport au méthanol du fait de sa plus faible dangerosité et sa potentialité d'être biosourcé/renouvelable (Holmberg, Karavolias, et Epps 2015; Capello, Fischer, et Hungerbühler 2007). Afin d'extraire le polymère de sa solution, un mélange de 500 g d'éthanol et de 20 g du solvant correspondant à la solution est préparé (anisole, xylène, cyclohexanol ou cyclohexanone). Une masse de 10 g de la solution de polymère est ajoutée lentement au mélange solvant/éthanol en maintenant une température de 40 °C et une bonne agitation. Le polymère précipite en 24 heures à froid. Le solide obtenu est séché à l'aide d'une thermobalance.

3.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN du proton a été utilisée pour déterminer le taux de conversion à la fin de la réaction (X_{∞}) et pour déterminer la masse molaire moyenne théorique des polymères synthétisés par RAFT.

3.2.1. Principe

Durant une analyse RMN du proton, le proton est plongé dans un champ magnétique. Il dispose de deux états d'énergie E_1 et E_2 , d'autant plus éloignés que le champ magnétique est intense. Le proton peut passer de E_1 vers E_2 en absorbant un rayon électromagnétique. Cette absorption correspond à un phénomène : la

résonance. La fréquence de cette résonance du proton varie suivant son environnement (liaisons et atomes).

Dans un spectre RMN, la résonance des différents protons, ou atomes d'hydrogène, est traduite par la position du pic sur l'axe des abscisses qui montrent les déplacements chimiques. Le spectre RMN du proton aura donc plusieurs signaux avec différents déplacements chimiques, représentant les différents environnements. L'intégration des signaux afin d'obtenir l'aire sous les pics permet de connaître le nombre total de protons présents.

La RMN du proton est efficace dans notre cas en raison de l'abondance d'atomes hydrogène dans les molécules étudiées (le monomère et le polymère) et de la différence de leur environnement en passant du monomère aux polymères. Le solvant organique présent dans l'échantillon peut impacter les signaux des protons du monomère et du polymère.

3.2.2. Protocole expérimental

La solution de polymère obtenue à la fin de chaque synthèse est analysée par RMN.

L'échantillon est préalablement solubilisé dans un solvant deutéré, qui est le chloroforme deutéré dans notre cas. Comme le deutérium n'est pas excité par le champ magnétique, il n'interférera pas avec le signal de l'échantillon.

L'analyte en solution est placé dans un fin tube en verre adapté. Les mesures de RMN ont été effectuées, à température ambiante, avec un spectromètre BioSpin 300 MHz de Bruker. Le champ magnétique est créé par une bobine supraconductrice plongée dans un bain d'hélium. Pour ralentir l'évaporation de l'hélium causée par la chaleur dégagée par la bobine, la RMN possède une double enveloppe contenant de l'azote liquide.

La Figure II - 10 représente un exemple de spectre RMN. Le taux de conversion, X_{∞} , est calculé en prenant les 2 protons du carbone α du polymère obtenu à partir du

BMA (PBMA) (position 3 sur la Figure II - 10) comme référence. Les solvants utilisés n'ont pas de protons à cette même résonance et ne perturbent pas ces pics. Les protons du carbone vinylique du BMA en position 2 apparaissent dans la zone $\delta = 5,6 - 6,4$ ppm et disparaissent pour le PBMA. Dans le cas de la cyclohexanone, celle-ci n'ayant pas de protons dans la plage $\delta = 0,5 - 1,2$ ppm, cela permet de vérifier le nombre de protons $-CH_3$ présents dans le polymère (positions 2 et 6).

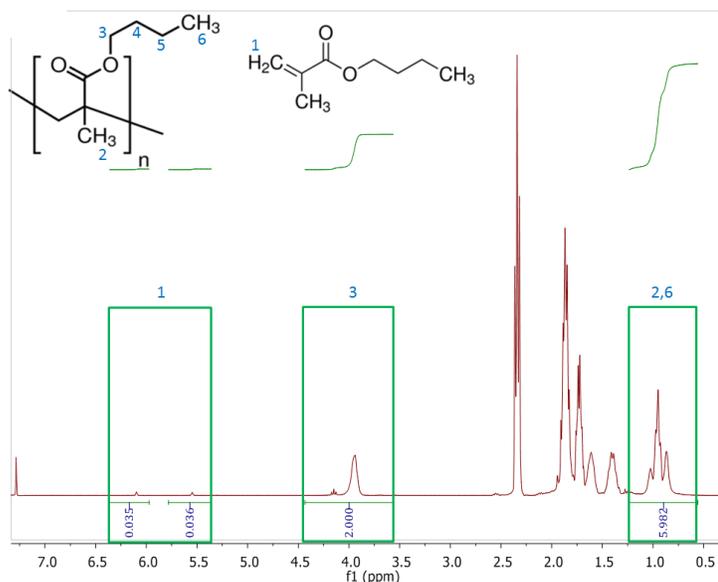


Figure II - 10 : Spectre RMN du proton du PBMA en solution en polymérisation conventionnelle
Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : $110 \text{ }^\circ\text{C}$, solvant : cyclohexanone

La masse molaire moyenne du polymère dans le cadre de la polymérisation RAFT peut être aussi calculée à travers les spectres RMN du proton. Pour le CPDTC, la première étape est de déterminer le nombre d'unités de monomère n dans la chaîne de polymère. Ce nombre n correspond au rapport des intégrales des pics représentant le CH_2 en position 6 (Figure II - 11) et le CH_2 lié au soufre (position 3). Le proton 2, est utilisé comme référence. La masse molaire moyenne en nombre peut être calculée à partir de la formule du polymère.

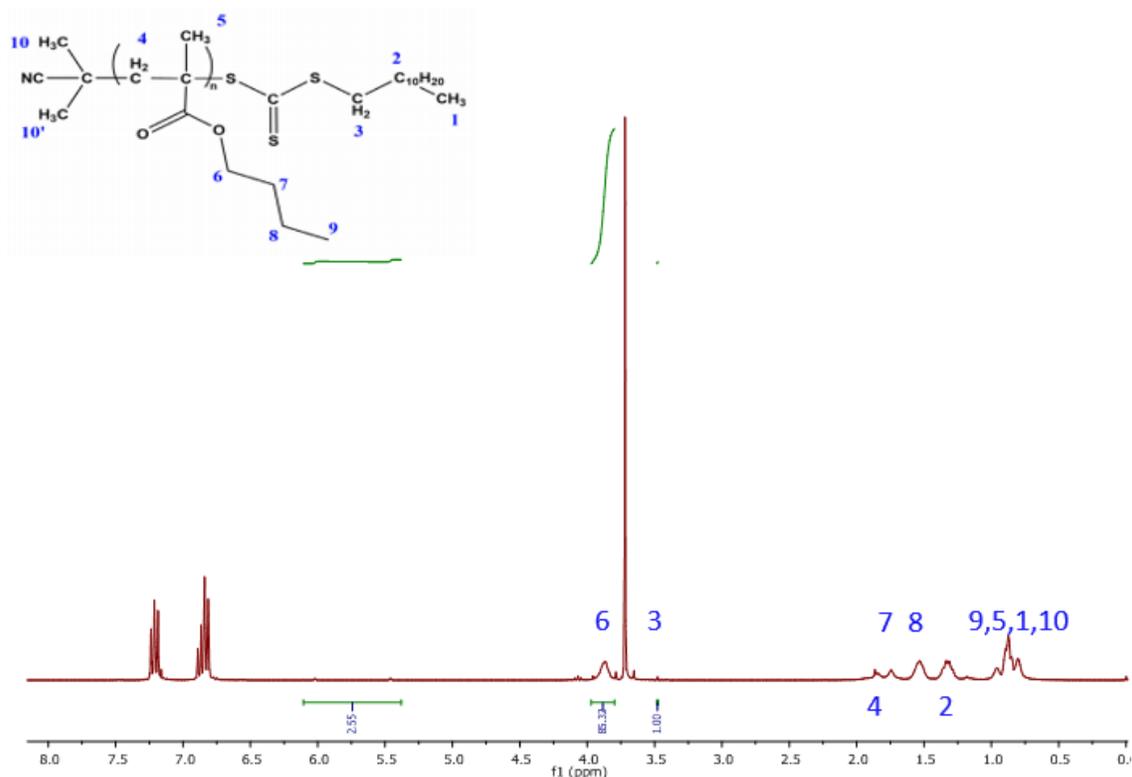


Figure II - 11 : Spectre RMN du proton du PBMA obtenu en présence du CPDTC
 Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : $110 \text{ }^\circ\text{C}$, solvant : anisole, CTA/TBEC = 10

Pour le CPDB, ce calcul ne peut pas être fait de la même façon. En présence du CPDB, le polymère théoriquement produit a la structure présentée dans la Figure II - 12. Dans cette structure, les protons qui sont en position 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 10' sont les mêmes que ceux dans la Figure II - 11. Par contre, le proton 2, qui a été utilisé comme référence pour le CPDTC, n'existe pas dans les dithiobenzoates. Les protons du cycle benzénique qui interviennent à sa place apparaissent vers la même position que le cycle de l'anisole. Ainsi, seule la masse molaire dans le cyclohexanol peut être déterminée par cette méthode.

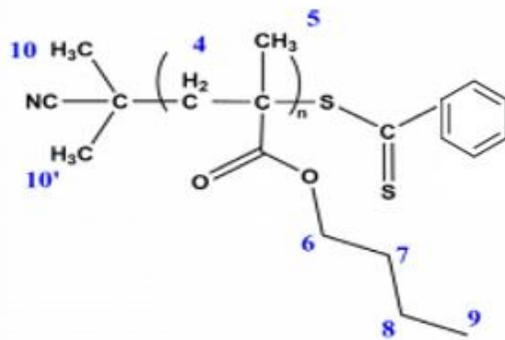


Figure II - 12 : PBMA obtenu en présence du CPDB

3.3. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une méthode classiquement utilisée pour déterminer la masse molaire moyenne et la distribution des masses molaires.

3.3.1. Principe

La chromatographie d'exclusion stérique est une chromatographie en phase liquide. La séparation des échantillons se fait selon le volume hydrodynamique et donc en fonction de la taille des molécules dans la solution. La colonne contient des pores de tailles différentes. Les grandes molécules ne rentrent pas dans les petits pores, traversant ainsi plus rapidement la colonne. Les petites molécules diffusent dans la plupart des pores et sont retenues plus longtemps.

Un réfractomètre est utilisé comme détecteur et fonctionne en mesurant des indices de réfraction différentiels à travers la déviation d'un faisceau lumineux induite par la présence du polymère dans le solvant. Des indices de réfraction différentiels sont connus pour les polymères en fonction de la concentration. Ainsi le réfractomètre donne un signal qui est proportionnel à la concentration de l'échantillon.

3.3.2. Protocole expérimental

La chromatographie d'exclusion stérique a été effectuée à l'aide d'un chromatographe Varian *PL-GPC50* et d'un réfractomètre comme détecteur (*Shimadzu RID-10A*).

Les échantillons des solutions de polymères obtenus à la fin de la réaction sont analysés par SEC afin de déterminer l'indice de polymolécularité et les masses molaires moyennes en nombre et en masse. Les échantillons sont dissous dans du dichlorométhane (CH_2Cl_2), filtrés ($0,45 \mu\text{m}$). Après la dissolution complète de l'échantillon, il est injecté dans deux colonnes en série remplies de gel (*Agilent PL gel mixed type C*) caractérisées par un diamètre de particule de $5 \mu\text{m}$ et analysés à $27,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Le CH_2Cl_2 filtré est utilisé comme éluant.

Pour obtenir les masses molaires moyennes des échantillons, un étalonnage est nécessaire. Une courbe d'étalonnage reliant la masse molaire moyenne en fonction du volume hydrodynamique des molécules a été tracée à l'aide des standards de PMMA. Les standards ont des masses molaires, des architectures et des PDI connus. Les standards utilisés pour la calibration proviennent d'*Agilent* et ont une plage de $2810 - 26550 - 72000 - 298900 - 625500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ en PMMA.

3.4. Viscosité

La viscosité dynamique des solutions de polymères obtenues à la fin de la réaction est mesurée à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'aide d'un viscosimètre rotatif équipé d'un cylindre à double enveloppe (*Fungilab Premium series*).



Figure II - 13 : Viscosimètre Fungilab utilisé

La température de la double enveloppe a été maintenue à 100 °C à l'aide d'un bain thermostaté dans lequel circule une huile de silicone Rhodorsil 47 V20. Le viscosimètre impose au moyen d'un moteur une vitesse de rotation donnée par l'utilisateur et mesure la contrainte de cisaillement. La viscosité correspondante est directement affichée sur l'écran du viscosimètre en centipoise (cP).

Le mobile L1, qui est adapté aux viscosités supérieures à 10 cP, a été utilisé. Un volume de 16 ml de la solution de polymère est versé dans le viscosimètre. Après stabilisation de la température de la solution de polymère à 100 °C, les mesures de viscosités ont été effectuées. Afin de valider la mesure, trois vitesses de rotation différentes ont été utilisées pour chaque échantillon en s'assurant que la mesure restait dans la plage de 15 à 95 % du maximum de mesure.

4. Méthode d'estimation des paramètres cinétiques

4.1. Principe de l'estimation

L'exploitation du profil de puissance se fait à l'aide d'un modèle traduisant les bilans instantanés de matière et d'énergie. Le profil calculé est ensuite comparé au profil

expérimental mesuré par le RC1 (Équation II - 1, page 70) ou le DSC. Afin de pouvoir calculer la puissance libérée, un modèle chimique est proposé permettant de représenter les réactions à modéliser.

Le calcul de la puissance libérée Q_r^{mod} par la masse réactionnelle est donné par l'Équation II - 8 :

$$Q_r^{mod} = -V_r \sum_{k=1}^n r_k \Delta H_k \quad \text{Équation II - 8}$$

Où V_r est le volume réactionnel, r_k la vitesse de la réaction k , calculée à partir du modèle chimique choisi et ΔH_k l'enthalpie de chaque réaction. Si une seule réaction chimique est prédominante dans la contribution à l'exothermie mesurée (comme dans le cas de la polymérisation), la puissance modélisée peut se simplifier comme l'Équation II - 2.

La méthode d'estimation utilisée est celle développée par Balland *et al.* (Balland et al. 2000). Elle consiste en un algorithme génétique couplé à une méthode localement convergente : la méthode de Rosenbrock (Rosenbrock 1960). Cette méthode a été mise en œuvre à l'aide d'un logiciel développé au laboratoire, codé en langage C++ (Balland et al. 2000). Le modèle réactionnel (étapes de la réaction), les fichiers de puissance expérimentaux ainsi que les contraintes sur les constantes à estimer doivent être fournis par l'utilisateur. Dans cette étude, cette méthode doit prendre en compte que le modèle est fortement non linéaire (loi d'Arrhenius) et a plusieurs paramètres à évaluer.

Une méthode d'estimation va rechercher les valeurs de différents paramètres du modèle (paramètres cinétiques et énergétiques) permettant de représenter au mieux les profils expérimentaux au moyen de l'Équation II - 8. Les bornes mini/maxi des valeurs des paramètres vont délimiter un espace de recherche multidimensionnel. Ces bornes sont précisées par l'utilisateur en fonction des données bibliographiques. Dans cet espace, chaque point représente un jeu de valeurs des différents paramètres et est une solution possible de la méthode d'estimation.

Un ensemble de valeurs des paramètres est appliqué au modèle proposé et le profil calculé par l'Équation II - 8 est comparé au profil de puissance expérimental de l'Équation II - 1. Un critère défini selon l'Équation II - 9 est ainsi généré.

$$l = \sum_{k=1}^{NE} \frac{\sum_{début}^{fin} |Q_{r,k}^{exp}(t) - Q_{r,k}^{mod}(t)| \times \Delta t}{E_{r,k}^{exp}} \quad \text{Équation II - 9}$$

Où NE représente le nombre d'expériences ;

Δt représente l'intervalle de temps entre deux points expérimentaux ;

$E_{r,k}^{exp}$ représente la quantité d'énergie expérimentale libérée par chaque expérience.

Plus le critère sera faible, mieux le modèle représentera l'expérience.

Selon l'Équation II - 9, la valeur du critère correspond à la surface entre le profil de puissance expérimental de l'Équation II - 1 et celui modélisé selon l'Équation II - 8, normalisée avec l'énergie totale libérée, de façon à conserver le critère adimensionnel.

En plus de la puissance expérimentale le critère peut prendre en compte d'autres données comme la concentration d'une espèce ou son taux de conversion.

4.2. Algorithme génétique

L'algorithme génétique consiste en un processus itératif permettant de générer et sélectionner des points de l'espace de recherche (appelés individus). L'ensemble de ces individus à un instant donné est la population. Une boucle du processus itératif est appelée génération. Lors de la première génération, la population est créée suivant un maillage uniforme de l'espace de recherche. Le critère est calculé pour chaque individu de la population.

Une fois la population complète, les meilleurs individus (ceux disposant du critère le plus faible) sont sélectionnés. Un **taux de sélection** est défini par l'utilisateur : il indique la proportion de la population conservée pour chaque génération.

La taille de la population ayant chuté, de nouveaux individus sont créés à partir des individus sélectionnés. Il s'agit d'un tirage aléatoire de deux individus et du

croisement des chaînes de codage binaire de chaque individu. La chaîne binaire obtenue permet de construire un nouveau jeu de valeurs des paramètres et constitue un individu. Lors de cette étape, afin de maintenir de la diversité dans la population, une mutation (changement d'un bit de la chaîne binaire) aléatoire peut intervenir suivant une probabilité (taux de mutation) définie par l'utilisateur. Ce taux de mutation décroît avec l'avancement des générations.

Une fois la taille de la population revenue à sa taille initiale, une nouvelle génération démarre avec l'étape de sélection.

4.3. Recherche de groupes

Le regroupement des individus ne fait pas partie à proprement parlé de l'algorithme génétique. Après l'étape de sélection, les individus sont classés par ordre croissant du critère, pour être répartis en groupes. Un groupe contient les individus dont la distance euclidienne avec le meilleur individu de ce groupe est inférieure à la **distance** définie par l'utilisateur. Le nombre d'individus varie d'un groupe à l'autre.

Le nombre de groupes diminue avec les générations. L'algorithme génétique peut être arrêté manuellement pour passer à la méthode localement convergente de minimisation du critère. Il s'arrête aussi lorsque le **nombre de groupes pour passer à la méthode de Rosenbrock** (défini par l'utilisateur) est atteint.

4.4. Méthode localement convergente et résultats

Le meilleur point de chaque groupe constitue le point de départ de la méthode localement convergente. La méthode utilisée est celle de Rosenbrock (Rosenbrock 1960). À partir du point de départ, cette méthode va chercher dans les diverses directions de l'espace des paramètres afin de réaliser une progression et de minimiser le critère. L'estimation s'arrête quand la **progression** est inférieure ou égale à une valeur définie par l'utilisateur ou après avoir atteint un **nombre maximal d'itérations** défini par l'utilisateur.

Les valeurs des paramètres de la méthode d'estimation, utilisés dans ce travail sont données dans le Tableau II - 6.

Tableau II - 6 : Valeurs des paramètres définis par l'utilisateur

Paramètre	Valeur
Algorithme génétique	
Taux de sélection	40 %
Taux de mutation	5 %
Longueur de la chaîne binaire	10 bits par paramètre
Groupes	
Distance euclidienne minimale entre les meilleurs de chaque groupe	0,2
Nombre de groupes pour passer à Rosenbrock	6
Rosenbrock	
Progression pour l'arrêt	0,001 %
Nombre maximal d'itérations	100 000

L'estimation aboutit à plusieurs solutions (une par groupe) permettant d'évaluer la dispersion des résultats et de sélectionner une moyenne ou d'éliminer des résultats aberrants.

Conclusion

Les réactions de polymérisation ont été réalisées dans le calorimètre réactionnel, le microcalorimètre et le calorimètre adiabatique selon les protocoles décrits dans ce chapitre.

Lors de la polymérisation du monomère AESO menée dans le RC1, un problème de gélification est survenu assez rapidement et à de faible taux de conversion, quelles que soient les conditions opératoires (température, présence du CTA, nature et concentration de l'amorceur, du solvant). Ce problème empêchait l'agitation efficace du milieu réactionnel et par suite l'obtention d'un signal thermique représentatif de l'exothermie. Les profils thermiques étaient inexploitable afin d'obtenir les paramètres cinétiques. Les essais réalisés avec l'AESO sont résumés dans l'Annexe B à la page 221. Ainsi seules les polymérisations conventionnelle et contrôlée par RAFT du BMA seront présentées dans le reste du manuscrit.

Le taux de conversion final de la réaction a été déterminé par RMN du proton. Le polymère en solution, récupéré du RC1 et extrait du solvant, a été analysé par thermogravimétrie pour caractériser sa stabilité thermique. La masse molaire moyenne et le PDI du polymère obtenu ont été déterminés par SEC. Un viscosimètre rotatif a permis d'obtenir la viscosité de la solution finale. Tous ces résultats seront présentés dans le Chapitre III.

Dans le Chapitre IV, la méthode d'estimation présentée sera utilisée, cette méthode utilise l'information énergétique expérimentale, afin d'estimer les paramètres cinétiques de la réaction. Enfin, une étude de sécurité de la réaction a été réalisée et sera présentée dans le Chapitre V.

*CHAPITRE III : Étude expérimentale
sur la polymérisation du BMA*

Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter les résultats obtenus à l'issue de l'étude expérimentale menée selon les protocoles et les conditions opératoires présentés dans le Chapitre II.

Les profils de puissance et de taux de conversion présentés seront ceux enregistrés par le calorimètre réactionnel RC1-RTCal durant la polymérisation radicalaire conventionnelle et la polymérisation contrôlée par RAFT du BMA en solution. Dans cette partie, en plus de l'effet de la température et du solvant (nature et concentration), d'autres conditions opératoires ont été choisies afin d'étudier l'effet de la nature du CTA et du ratio CTA/TBEC.

De plus, les viscosités des solutions finales ainsi que les résultats des caractérisations des polymères par SEC et par ATG seront présentés, afin d'établir le lien entre les profils de puissance et les résultats des caractérisations.

1. Profils de puissance

L'effet des différents paramètres opératoires sur les profils de puissance et de taux de conversion du monomère en fonction du temps est étudié. L'effet de la température, de la concentration et de la nature du solvant est analysé pour les deux polymérisations (conventionnelle et contrôlée par RAFT). Les effets de la concentration et de la nature de l'agent de transfert (trithiocarbonate et dithiobenzoate) ont également été étudiés dans le cas de la polymérisation RAFT.

1.1. Polymérisation conventionnelle

La réaction a été menée avec différents solvants (anisole, cyclohexanol, cyclohexanone et xylène) à deux concentrations en monomère (2 et 3 mol·L⁻¹) et à trois températures (100, 110 et 130 °C).

1.1.1. Effet de la température

La Figure III - 1 montre l'effet de la température sur les profils de taux de conversion et de puissance thermique dégagée par la polymérisation du BMA menée dans le cyclohexanol. L'allure des profils est identique pour les autres solvants étudiés ; ils

sont présentés dans l'Annexe D (cf. page 233). La pente à $t = 0$ de la courbe de conversion chimique est proportionnelle à la puissance maximale ainsi qu'à la vitesse initiale de polymérisation. Cette dernière augmente avec la température.

Un épaulement sur le profil de puissance est également observé. Cet épaulement apparaît à des taux de conversion augmentant avec la température de synthèse : 9 %, 18 % et 57 % à 100, 110 et 130 °C respectivement. L'influence de la température sur cet épaulement permet d'attribuer ce dernier à l'effet de gel comme cela a été décrit (Schulz et Blaschke 1941) pour différents systèmes de polymérisation en masse en DSC dans la littérature (Horie, Mita, et Kambe 1968). Durant la période de l'effet gel, la viscosité croissante du milieu ralentit la diffusion des espèces présentes, diminuant la vitesse de la réaction de terminaison et provoquant ainsi l'accélération de la réaction de propagation (Norrish et Smith 1942; Cardenas et O'Driscoll 1976). Lorsque l'effet de gel s'estompe, le mélange devient de plus en plus vitreux ne favorisant plus la réaction de polymérisation (O'Driscoll 1981), ce qui se traduit par une baisse du signal de puissance relevé.

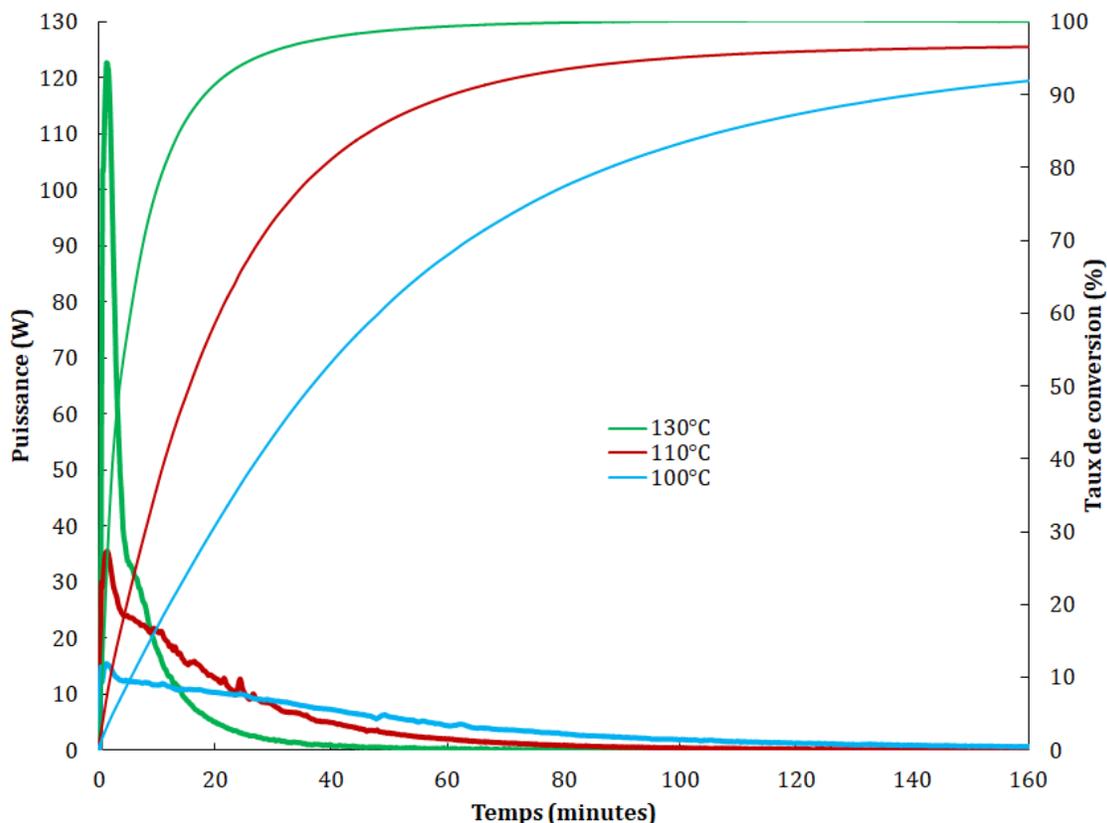


Figure III - 1 : Effet de la température sur la polymérisation du BMA dans le cyclohexanol
Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, solvant : cyclohexanol

1.1.2. Effet de la concentration en monomère

La Figure III - 2 et la Figure III - 3 montrent l'effet de la concentration initiale en monomère sur le profil thermique de la polymérisation menée dans le cyclohexanol à 100 °C et à 130 °C respectivement. Les profils des autres solvants sont présentés dans l'Annexe D (cf. page 233). L'intensité maximale de la puissance est proportionnelle à la concentration à 100 °C, mais ne l'est pas à 130 °C. Celle-ci peut être expliquée par la présence d'une exothermie résiduelle à 130 °C avant l'injection de l'amorceur, plus prononcée dans le cas d'une concentration initiale en monomère de 3 M (Figure III - 3). Sachant que tous les mélanges réactionnels ont été chauffés durant la même durée avant l'injection de l'amorceur, ce phénomène thermique indique probablement une polymérisation thermique spontanée (en absence d'amorceur). Cette exothermie a été notée pour tous les solvants sauf l'anisole.

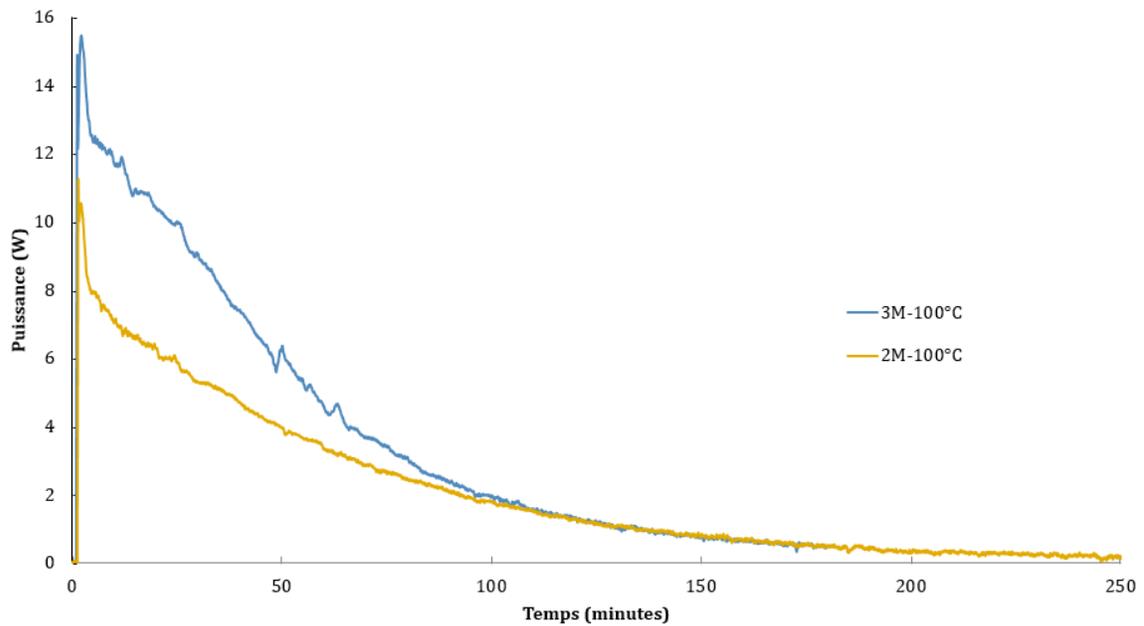


Figure III - 2 : Effet de la concentration initiale en BMA sur la polymérisation
Conditions opératoires : solvant : cyclohexanol, température : 100 °C

De plus, l'épaulement visible sur le profil de puissance est plus marqué pour une concentration initiale en monomère de 3 M. Ce résultat confirme l'attribution de l'épaulement au phénomène d'auto-accélération puisque ce dernier dépend de la viscosité du milieu. En effet, la viscosité du mélange à une concentration initiale en monomère de 2 M est plus faible que celle à 3 M grâce à la dilution par le solvant.

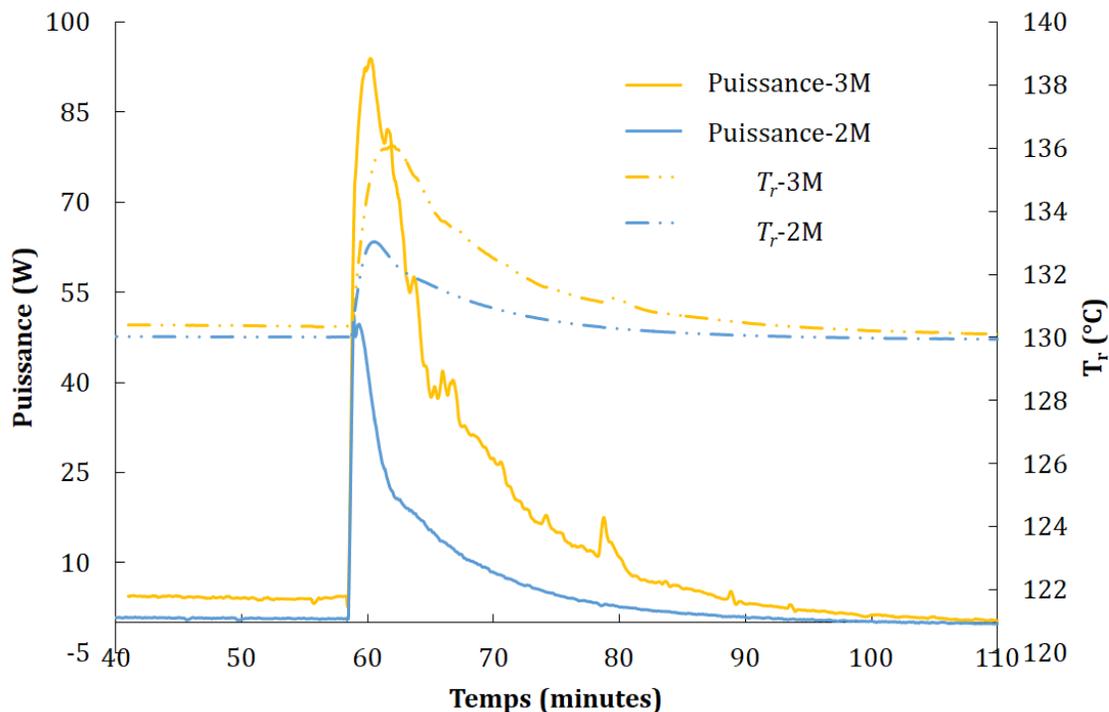


Figure III - 3 : Effet de la concentration du BMA sur la polymérisation
Conditions opératoires : solvant : cyclohexanol, température : 130 °C

1.2. Polymérisation vivante en RAFT

Le protocole opératoire de la polymérisation radicalaire vivante diffère d'une étape par rapport à celui de la polymérisation conventionnelle. Après la calibration de la capacité calorifique du milieu réactionnel, l'agent de transfert est injecté à la surface du milieu réactionnel suivi (moins d'une minute après) par l'injection de l'amorceur, en respectant un certain ratio molaire.

La réaction a été menée avec les différents solvants avec une concentration initiale en monomère de $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et à différentes températures (105, 110, 115 et 130 °C) en présence de deux agents de transfert (le CPDTC et le CPDB).

1.2.1. Effet de la température

La Figure III - 4 montre l'effet de la température sur les profils thermiques dégagés par la polymérisation menée dans l'anisole. L'allure des profils de puissance est identique en présence des autres solvants. La puissance maximale augmente avec la

température, comme cela a été reporté dans le cas d'une polymérisation conventionnelle.

Le même effet de la température visible pour une polymérisation conventionnelle et contrôlée par le CPDTC est aussi visible dans le cas du CPDB (non présenté).

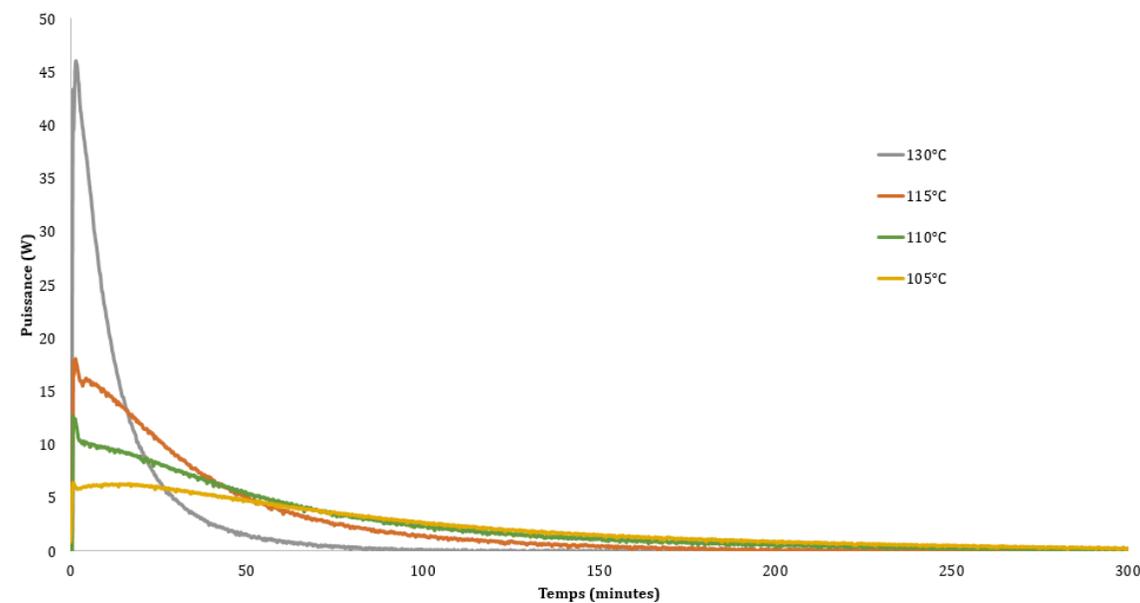


Figure III - 4 : Effet de la température sur la polymérisation RAFT du BMA
Conditions opératoires : solvant : anisole, $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $CTA/TBEC = 2$

1.2.2. Effet de la concentration en agent de transfert

La Figure III - 5 montre l'effet du ratio CTA/TBEC sur la polymérisation RAFT du BMA dans l'anisole à 110 °C. Le maximum de puissance est réduit de moitié avec l'introduction du CTA dans le milieu réactionnel, puis il diminue légèrement avec l'augmentation du ratio CTA/TBEC toujours dans les mêmes conditions opératoires. De plus, l'épaule visible sur le profil de puissance durant une polymérisation conventionnelle, qui a été attribuée à l'auto-accélération, est absent dans le cas de la RAFT. Ce résultat a été observé quelle que soit la température de réaction (Figure III - 4).

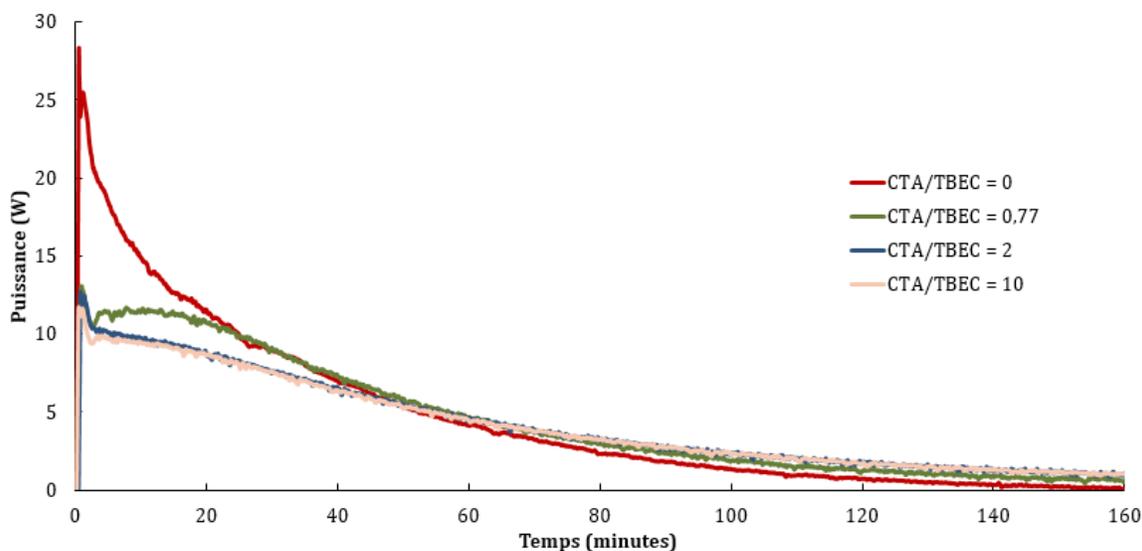


Figure III - 5 : Effet du ratio CTA/TBEC sur le profil de puissance de la polymérisation du BMA
 Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : $110 \text{ }^\circ\text{C}$, solvant : anisole

1.2.3. Effet de la nature de l'agent de transfert

La Figure III - 6 montre l'effet de la nature de l'agent de transfert (CPDTC ou CPDB) sur le profil de puissance dans les mêmes conditions opératoires. La même allure du profil de puissance est obtenue pour les deux agents de transfert. Aucun retard du démarrage de la réaction n'a été mis en évidence, malgré le fait que le CPDB est un CTA connu pour causer du retard dans la réaction (Barner-Kowollik et al. 2006; Chong et al. 2003; Perrier et al. 2002). Pour un même ratio molaire CTA/TBEC = 2, la puissance obtenue pour le CPDB à un instant donné est inférieure par rapport à celle en présence du CPDTC au même instant.

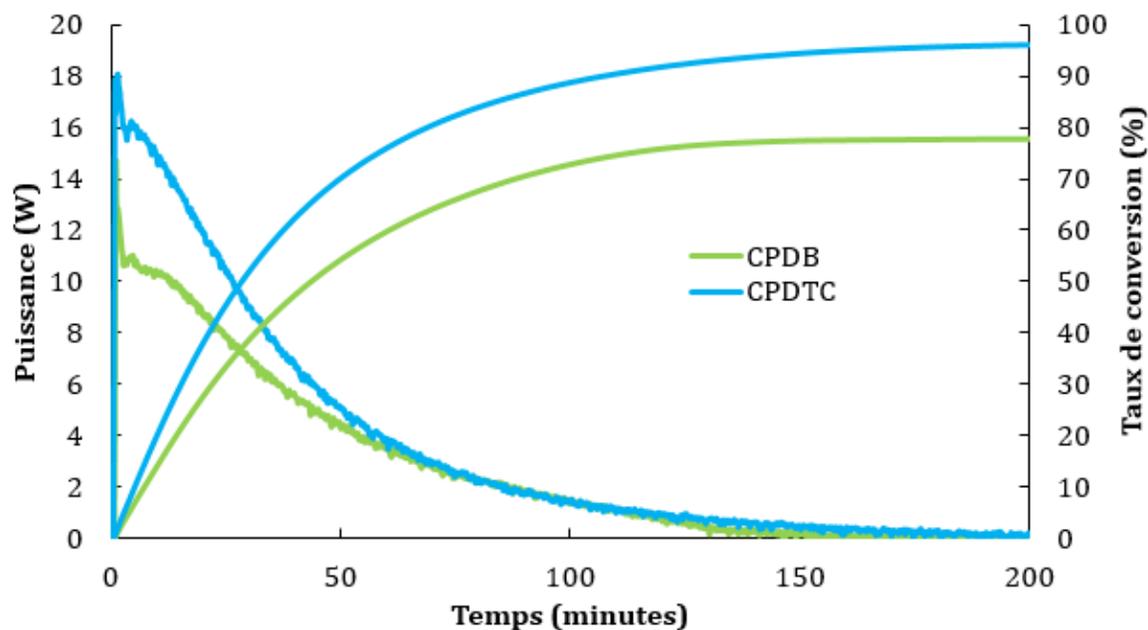


Figure III - 6 : Effet de la nature de l'agent de transfert sur le profil de puissance
 Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : $115 \text{ }^\circ\text{C}$, solvant : anisole, $CTA/TBEC = 2$

1.3. Effet de la nature du solvant

La polymérisation du BMA a été réalisée dans 4 solvants organiques : l'anisole, le cyclohexanol, le xylène et la cyclohexanone.

La Figure III - 7 montre l'influence de la nature du solvant sur les profils de puissance thermique et sur le taux de conversion chimique $X(t)$. Les conditions opératoires sont identiques pour les 4 solvants. La vitesse initiale de la polymérisation est dépendante du solvant et est la plus élevée dans le cyclohexanol, puis dans l'ordre décroissant l'anisole, la cyclohexanone et le xylène. De même, la puissance maximale obtenue varie d'un solvant à l'autre. L'épaulement apparaît à différents taux de conversion, dépendant du solvant, présentés dans le Tableau III - 1. Le classement des solvants correspond à l'inverse de celui des vitesses initiales.

Tableau III - 1 : Taux de conversion correspondant à l'épaulement en fonction des solvants

Solvant	Taux de conversion (%)
Cyclohexanol	23
Anisole	29
Cyclohexanone	32
Xylène	38

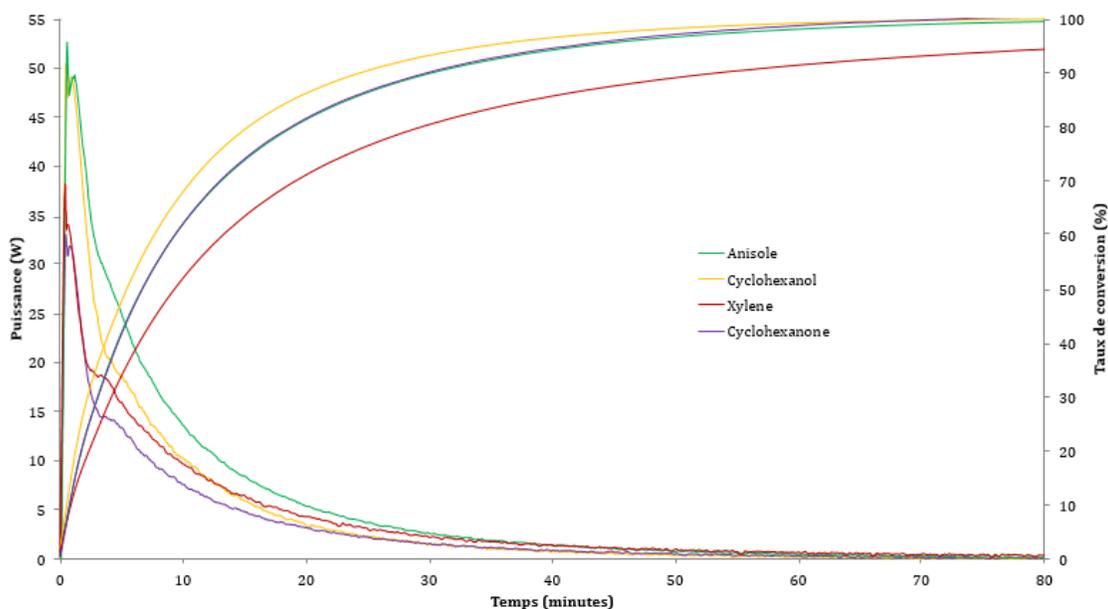


Figure III - 7 : Influence du solvant sur les profils thermiques de la polymérisation du BMA
Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : $130 \text{ }^\circ\text{C}$

La Figure III - 8 montre l'influence de la nature du solvant sur les profils de puissance thermique dans les mêmes conditions opératoires dans le cas de la RAFT (en présence du CPDTC). D'après ces profils, l'influence de la nature du solvant sur la puissance dégagée au cours du temps reste faible, avec le cyclohexanol présentant toujours la puissance maximale la plus importante.

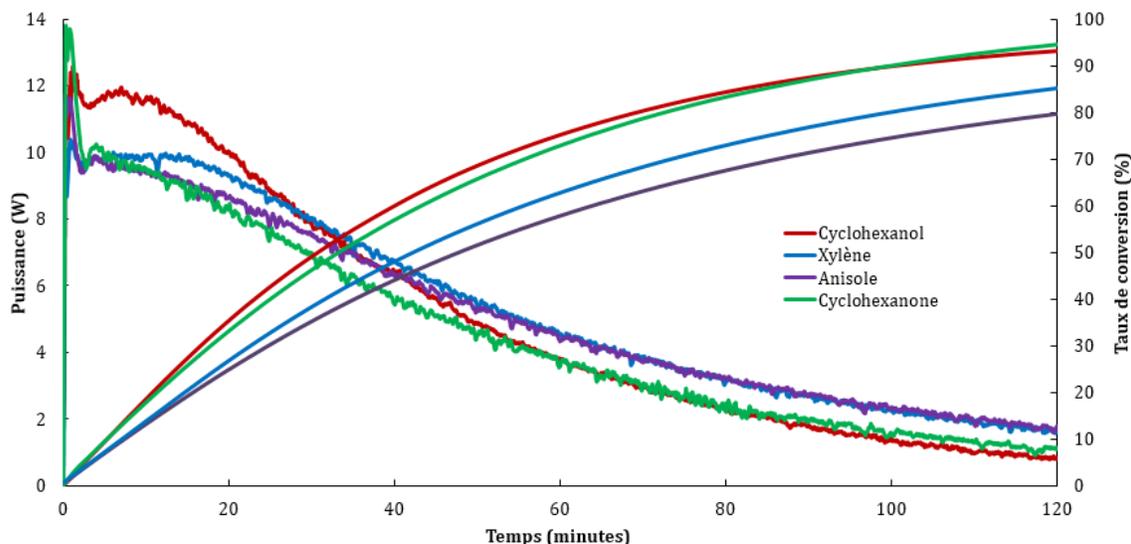


Figure III - 8 : Effet du solvant sur la polymérisation RAFT du BMA
 Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : $110 \text{ }^\circ\text{C}$, $CTA/TBEC = 2$

D'après le tracé des taux de conversion sur la Figure III - 9, il est évident aussi que la polymérisation RAFT contrôlée par le CPDB en présence du cyclohexanol est plus rapide que celle en présence de l'anisole dans les mêmes conditions. Ce même constat a été mis en évidence à 110 et $115 \text{ }^\circ\text{C}$.

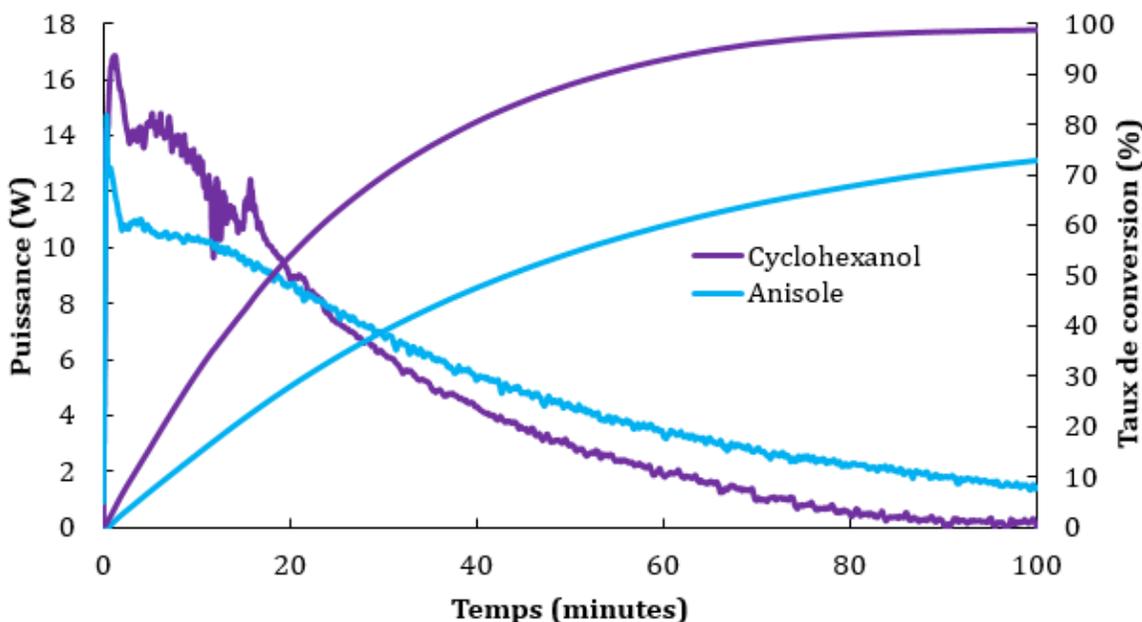


Figure III - 9 : Effet de la nature du solvant sur le profil de puissance en présence du CPDB
 Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : $115 \text{ }^\circ\text{C}$, solvant : anisole, $CTA/TBEC = 2$

2. Taux de conversion et enthalpie

2.1. Polymérisation à 100-110 °C

L'intégration des courbes de puissance en fonction du temps correspond à l'énergie dégagée par le milieu réactionnel, E , qui permet de déterminer l'enthalpie globale ΔH de la réaction à partir de l'Équation III - 1.

$$\Delta H = \frac{E}{[BMA]_0 \cdot X_\infty \cdot V_r} \quad \text{Équation III - 1}$$

Où $[BMA]_0$ est la concentration initiale en BMA, V_r le volume réactionnel et X_∞ le taux de conversion final de la réaction, obtenu par RMN.

L'enthalpie de la réaction de polymérisation radicalaire du BMA varie entre -60 et -50 kJ·mol⁻¹ aussi bien pour la polymérisation vivante que conventionnelle, quelles que soient les conditions opératoires. Cette enthalpie est en accord avec l'enthalpie de polymérisation des méthacrylates déterminée pour la polymérisation radicalaire conventionnelle (Czerwinski 1992; Ben Talouba et al. 2017).

Le Tableau 3 et le Tableau 4 dans l'Annexe C (cf. page 229-230) récapitulent les taux de conversion finaux X_∞ dans le cas des polymérisations conventionnelle et RAFT respectivement. Les taux de conversion du monomère sont dans la plage de 95 - 100 % pour l'ensemble des conditions opératoires testés durant la polymérisation du BMA excepté à 130 °C.

Les taux de conversion finaux obtenus en présence du CPDB (Tableau 5 page 230) sont similaires à ceux obtenus en présence du CPDTC. Ce résultat est en accord avec les travaux de Chiefari *et al.* (Chiefari et al. 2003) qui n'ont pas trouvé un effet marqué de la nature du CTA sur le taux de conversion. Aucun effet du ratio CTA/TBEC n'a été mis en évidence sur les taux de conversion : ces derniers sont égaux à 97 % quel que soit le ratio CTA/TBEC (Tableau 6 page 231).

2.2. Polymérisation à 130 °C

À 130 °C, l'intégration du profil de puissance ne donne pas la même enthalpie de polymérisation du BMA qu'à 100-110 °C. En effet, la polymérisation thermique spontanée a lieu à cette température plus élevée. Ainsi, la consommation du

monomère par polymérisation thermique avant l'injection de l'amorceur réduit la quantité de monomère disponible au début de l'enregistrement.

Le taux de conversion obtenu à la fin de la réaction et mesuré en RMN, X_{∞} , prend ainsi en compte la conversion du monomère obtenue par polymérisation thermique spontanée (avant et après l'injection du TBEC) et par polymérisation amorcée par TBEC. En supposant que le ΔH n'est pas modifié par la température et est donc le même que celui déterminé sur la plage de 100-110 °C, il est possible de déterminer le taux de conversion obtenu après l'injection de TBEC à l'aide de l'Équation III - 1. La Figure III - 10 montre ainsi la répartition de la conversion entre avant et après l'injection de TBEC.

Un effet du solvant sur le taux de conversion après l'injection de l'amorceur peut être mis en évidence et étant maximal pour la cyclohexanone et nul pour l'anisole. Il a déjà été reporté par S. Liu *et al.* (S. Liu et al. 2012) que le taux de conversion de la polymérisation thermique spontanée du MMA en présence de la cyclohexanone est supérieur à celui en présence du xylène. La dilution a aussi un effet sur la polymérisation thermique : les taux de conversion obtenus à 2 M sont inférieurs à ceux obtenus à 3 M.

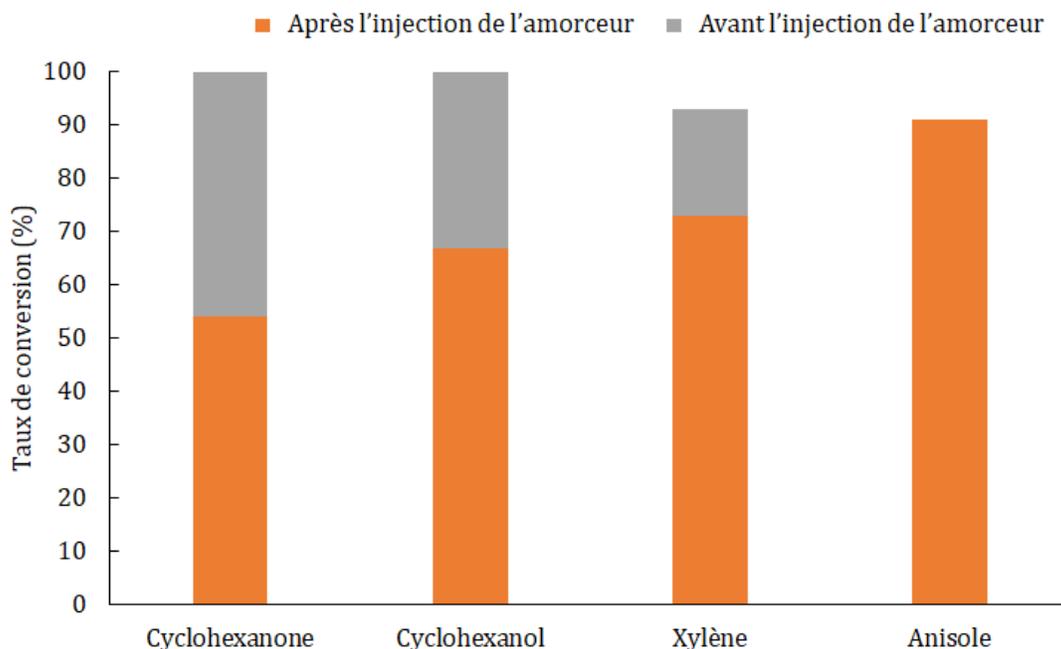


Figure III - 10 : Taux de conversion obtenu avant l'injection de l'amorceur (par polymérisation thermique spontanée) et à la fin de la réaction. $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

L'amorçage thermique spontané de la réaction peut se faire par certains composés organiques qui contiennent des atomes d'hydrogène actifs pouvant initier la polymérisation des monomères polaires tel que le BMA (Imoto, Oishi, et Ouchi 1975; Kaim 1984; Ouchi, Murayama, et Imoto 1980; Talpur et Kaim 1994). Ce résultat a été observé pour les aldéhydes et les cétones, telle que la cyclohexanone utilisée comme amorceur de la polymérisation du MMA (Kaim 1984; 1996; S. Liu et al. 2012). Du fait de la similarité du BMA et du MMA, le mécanisme le plus probable de l'initiation thermique spontanée du BMA en solution serait celui de Mayo, où un intermédiaire est formé à partir de la complexation du monomère avec le solvant, formant un monoradical qui va initier la polymérisation (S. Liu et al. 2012). Par contre, l'absence de la polymérisation thermique dans l'anisole peut être expliquée par la faible constante de transfert attribuée à ce solvant : le même phénomène a été observé pour le MMA (Lingnau et Meyerhoff 1983; 1984a; 1984b; Matyjaszewski et Davis 2003).

3. Caractérisation des polymères obtenus

La caractérisation des polymères ou des solutions de polymères est effectuée à la fin de la réaction, excepté si précisé autrement. La viscosité, les masses molaires moyennes et le PDI ont été déterminés en utilisant les échantillons du polymère dans leur solution sans extraction. L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur le polymère extrait de sa solution.

3.1. Masse molaire moyenne et PDI

3.1.1. Polymérisation conventionnelle

Les résultats des masses molaires moyennes obtenues durant la polymérisation conventionnelle montrent une diminution de la masse molaire moyenne avec la dilution et la température. La même tendance a été observée dans les travaux de Czerwinski (Czerwinski 1992) portant sur le MMA et la N-vinyl-2-pyrrolidone. Cette tendance est due à une augmentation de la vitesse de décomposition de l'amorceur à température élevée. L'excès de radicaux, ainsi que la faible viscosité provoquée par la dilution, favorisent la terminaison et réduisent le degré de polymérisation des macromolécules (Nakamura et al. 2017).

Par contre, pour l'indice de polymolécularité aucune tendance claire n'a été mise en évidence. Les valeurs des PDI s'étalent entre 2,3 et 3,4. Ces valeurs correspondent à celles rencontrées habituellement durant une polymérisation radicalaire conventionnelle (O'dian 2004; Georges et al. 1993).

Une distribution bimodale des masses molaires est mise en évidence seulement pour la polymérisation à 130 °C. À 100 ou 110 °C la distribution reste monomodale.

Le suivi de la distribution des masses molaires a été effectué dans le cas de la polymérisation en présence du cyclohexanol à 130 °C. L'évolution des profils SEC au cours du temps est présentée dans la Figure III - 11. Des chaînes de polymère de taille élevée sont déjà présentes avant l'ajout de l'amorceur (à $t = 0$ minute). Après l'ajout de l'amorceur, les résultats indiquent une augmentation progressive de la quantité de polymère de faible masse molaire jusqu'à obtenir un ratio de 9 : 1 par

rapport à la quantité de polymère de masse molaire élevée à la fin de la réaction. Ce résultat a été observé également avec le xylène et la cyclohexanone.

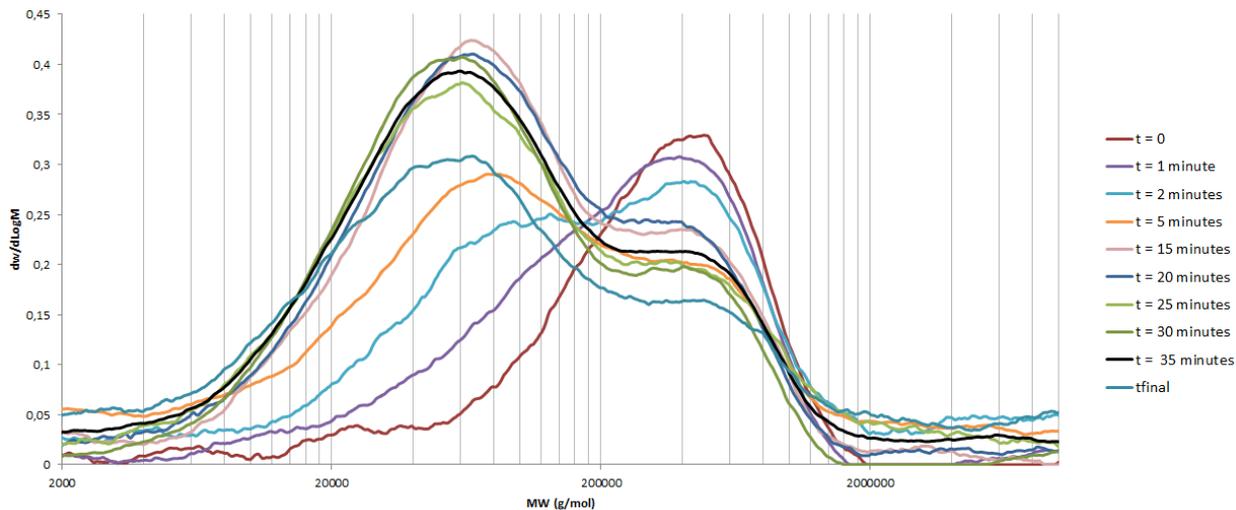


Figure III - 11 : Évolution de la distribution des masses molaires au cours du temps pour le PBMA
Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : $130 \text{ }^\circ\text{C}$, solvant : cyclohexanol

L'analyse des masses molaires des polymères présentant une distribution bimodale à $130 \text{ }^\circ\text{C}$ montre que la masse molaire moyenne en nombre la plus faible est similaire à celle obtenue avec l'anisole à $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Le polymère obtenu dans ce dernier solvant ne présente pas de comportement bimodal. Les faibles masses molaires obtenues sont dues à la réduction du temps de demi-vie de l'amorceur à haute température ce qui accélère la vitesse de la réaction de décomposition (O'Driscoll et Burczyk 1993). La deuxième distribution présente une masse molaire beaucoup plus élevée et étroite (faible PDI) (Tableau 3 page 229).

L'explication la plus probable du comportement bimodal serait l'amorçage de la polymérisation avant l'ajout de l'amorceur ce qui conduit à la formation d'une première population. Une fois l'amorceur injecté, la deuxième population apparaît (Nising et al. 2005). L'occurrence de la polymérisation thermique dans le cas des solvants semble être validée par une exothermie résiduelle durant l'étape de chauffage et de calibration de la masse réactionnelle formant deux populations de polymères (cf. Figure III - 3). Avant l'injection de l'amorceur, la terminaison est limitée à cause de la faible concentration en radicaux, due à l'absence d'amorceur ce qui doit produire des polymères de masses molaires élevées (Tanaka, Miyake, et Ota

1984). Par ailleurs, ces masses molaires élevées ont déjà été mises en évidence par Stickler et Meyerhoff. (Stickler et Meyerhoff 1981) durant la polymérisation thermique spontanée du MMA.

Un effet de la concentration initiale en monomère sur les masses molaires est aussi mis en évidence. Cet effet est faible dans le cas de la distribution monomodale avec l'anisole. Mais dans le cas du cyclohexanol et de la cyclohexanone, les masses molaires les plus élevées sont presque le double quand la concentration initiale en monomère est de 3 M. Cela peut être lié à la quantité initiale de monomère plus élevée favorisant la croissance de la chaîne durant la polymérisation thermique. En effet, il a été reporté qu'une augmentation de la concentration de la cyclohexanone est accompagnée d'une diminution du degré de polymérisation en nombre (Kaim 1996; Ouchi, Murayama, et Imoto 1980). Les résultats observés pour le xylène (Tableau 3 page 229) suivent aussi la même tendance puisque la distribution bimodale est observée pour une concentration initiale de 3 M, signe d'une polymérisation thermique plus prononcée. Dans le cas où la concentration initiale est de 2 M, la plus grande valeur du PDI indique une large distribution de taille des polymères.

3.1.2. Polymérisation RAFT

Vérification du contrôle de la polymérisation

Une série d'expériences a été réalisée en faisant plusieurs prélèvements durant la réaction, à 110 °C. Les masses molaires moyennes de ces échantillons ont été déterminées, pour mettre en évidence la différence entre la polymérisation RAFT et la polymérisation conventionnelle. La Figure III - 12 montre le profil de la masse molaire moyenne en fonction du taux de conversion dans le cas de la polymérisation RAFT en présence du CPDB et de la polymérisation conventionnelle effectuée dans les mêmes conditions. La variation des PDI est aussi présentée. Dans le cas de la polymérisation conventionnelle, l'apparition de deux masses molaires à partir de 30 % du taux de conversion peut être due à la formation progressive d'une distribution bimodale des masses molaires.

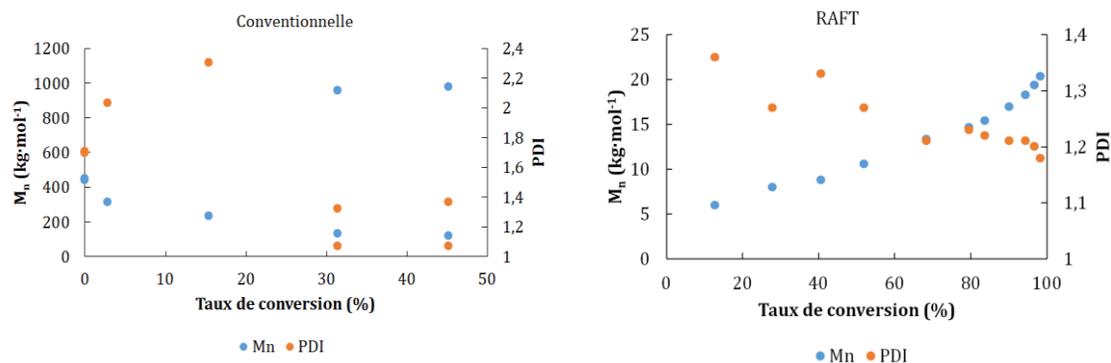


Figure III - 12 : Profil de la masse molaire en nombre et du PDI en fonction du taux de conversion
 Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : $110 \text{ }^\circ\text{C}$, solvant : cyclohexanol, $CPDB/TBEC = 2$ (RAFT)

La linéarité de M_n en fonction du taux de conversion ainsi que la faible valeur de PDI (inférieure à 1,3) correspondant aux PDI visés durant une polymérisation radicalaire vivante (Georges et al. 1993; Chiefari et al. 1998) montrent le bon contrôle de la masse molaire par le CTA. La courbe peut dévier de cette linéarité non seulement à cause de ces réactions de transfert (Graillot et al. 2013) mais aussi à cause d'une vitesse élevée de l'initiation conventionnelle à haute température (Vana 2007).

Comparaison des masses molaires expérimentales et théoriques

Le contrôle de la réaction peut se vérifier en calculant la masse molaire théorique $M_{n,\text{théorique}}$ obtenue durant une polymérisation radicalaire vivante (Équation III - 2). Cette équation suppose que l'efficacité du CTA soit totale (chaque molécule du CTA a été attachée à une chaîne de polymère), que les réactions de terminaison soient négligeables (transfert au solvant et terminaison radicalaire) et que le nombre de chaînes issues de l'amorceur soit négligeable (Favier et Charreyre 2006).

$$M_{n,\text{théorique}} = \frac{[\text{Monomère}]_0}{[\text{CTA}]_0} \cdot X \cdot MW_{\text{monomère}} + MW_{\text{CTA}} \quad \text{Équation III - 2}$$

Les masses molaires théoriques sont comparées aux masses molaires expérimentales obtenues dans la Figure III - 13.

Les masses molaires moyennes théoriques sont toujours supérieures à celles obtenues expérimentalement. Cela peut être partiellement dû à la différence de

masse molaire entre le PMMA utilisé pour la calibration et le polymère synthétisé PBMA (Graillot et al. 2013).

La masse molaire calculée à travers le spectre RMN n'a pas été calculée pour le ratio CTA/TBEC = 0,71 : le pic essentiel à ce calcul n'était pas visible, probablement à cause de la faible quantité de CTA.

La déviation entre la masse molaire calculée à l'aide des spectres RMN et la masse molaire expérimentalement mesurée peut être due à un manque du caractère vivant de la réaction, ce qui réduit l'intensité du pic essentiel à ce calcul (Figure III - 13). Cette hypothèse peut être renforcée par le fait que cet écart est large dans le cas d'un ratio CTA/TBEC = 1,22. Ce ratio ne garantissant normalement pas le caractère vivant de la réaction.

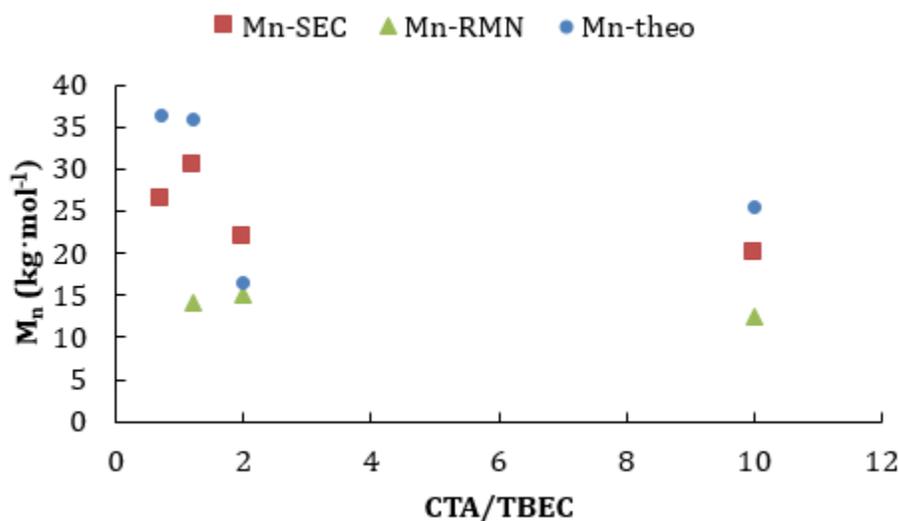


Figure III - 13 : Effet du ratio CTA/TBEC sur les M_n et les PDI obtenus

Le ratio CTA/TBEC a un effet sur l'écart entre la masse molaire moyenne théorique et expérimentale. L'écart est de 27 % quand le ratio CPDTC/TBEC = 0,71 ; cet écart diminue jusqu'à 25 % pour un ratio de 2 et 22 % pour un ratio de 10. Pour un faible ratio c'est-à-dire une concentration en amorceur importante, la quantité des radicaux en propagation augmente dans le système. Ces derniers subissent des réactions de terminaison avant de participer à suffisamment de transfert et de propagation, ce qui cause une perte du contrôle sur la réaction RAFT entraînant une

taille différente de la taille théorique (Gao et Zhu 2011). Ces chaînes causent également l'augmentation du PDI. L'augmentation du ratio CTA/TBEC provoque une diminution de la masse molaire. Ceci est une conséquence du bon contrôle des réactions de transfert de la RAFT (Barner-Kowollik, Quinn, Morsley, et al. 2001; Moad et al. 2000), qui augmente la concentration des chaînes dormantes (Gao et Zhu 2011). Dans l'autre cas extrême, la stabilisation de l'écart pour un ratio de 10 peut être liée à la faible concentration en amorceur pour ce ratio. Il en découle une faible quantité de radicaux et une réduction de l'efficacité du procédé RAFT.

Effet de la température et de la nature du CTA

Les masses molaires expérimentales obtenues en présence du CPDTC, ainsi que leur dispersion, varient peu avec la température ce qui montre que le mécanisme du contrôle de la RAFT n'est pas affecté par la température (Tableau 4 page 230). Par contre, cette évolution est contradictoire avec celle de la polymérisation radicalaire conventionnelle. Ce même résultat sur l'absence d'effet de la température sur les masses molaires moyennes et le PDI, a été déjà mis en évidence durant la polymérisation du MMA entre 60 et 90 °C en présence d'un trithiocarbonate (Moad et al. 2000).

Les masses molaires théoriques sont comparées aux masses molaires expérimentales obtenues dans la Figure III - 14. L'augmentation de la température accentue l'écart entre la masse molaire moyenne théorique et expérimentale (cf. Figure III - 14). Le non-respect des hypothèses de validité de l'Équation III - 2 s'accroissant avec la température peut expliquer ce résultat. En effet, le CTA peut être décomposé à des températures élevées (Arita, Buback, et Vana 2005; Y. Liu et al. 2005; J. Xu et al. 2006), réduisant ainsi son efficacité. De plus, l'augmentation de la température favorise les réactions de terminaison et accélère la décomposition de l'amorceur, formant ainsi de nombreux radicaux primaires. La quantité importante de ces derniers peut favoriser la création de chaînes de polymères « conventionnelles » (Gao et Zhu 2011).

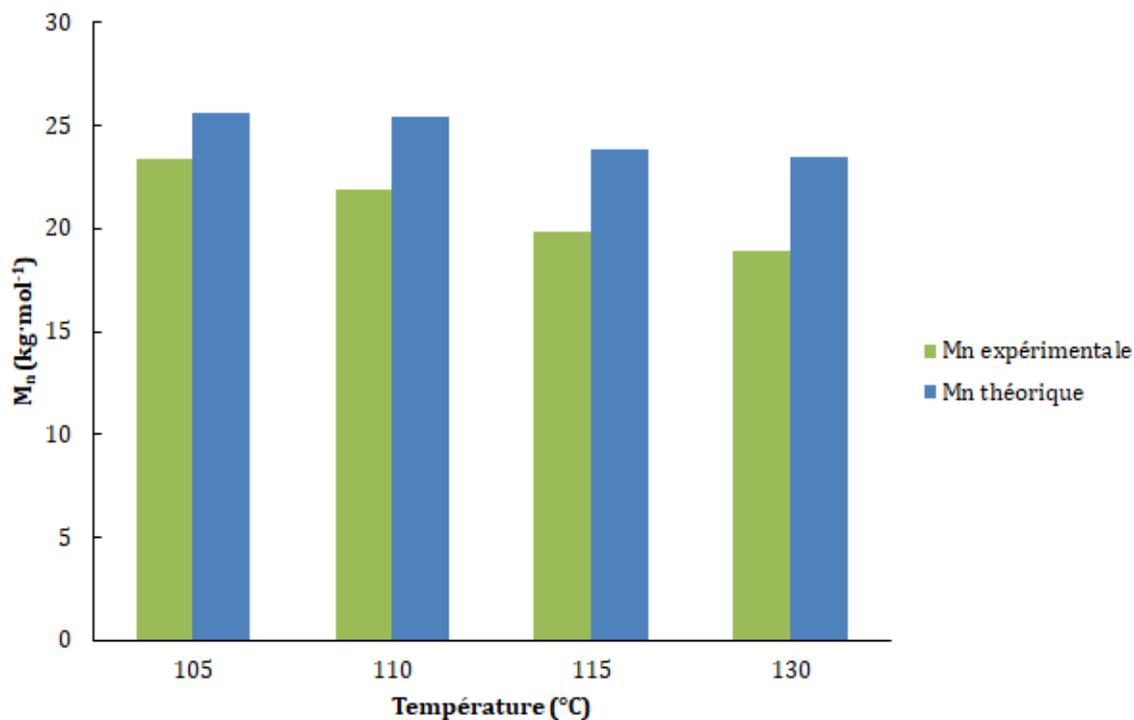


Figure III - 14 : Écart entre les masses molaires moyennes expérimentale et théorique en fonction de la température de synthèse

Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, solvant : anisole, CPDTC/TBEC = 2

Les masses molaires obtenues dans le cas du CPDB (Tableau 6 page 231) sont similaires à celles obtenues par Chong et al. (Chong et al. 2003) durant la polymérisation du MMA en présence du CPDB. Le même effet de la température est mis en évidence aussi bien pour le CPDTC que pour le CPDB. Aucun effet de la nature de l'agent de transfert sur les masses molaires n'a été mise en évidence en comparant les deux agents de transfert pour une même température.

Un comportement bimodal ou multimodal de la distribution des masses molaires est parfois observé durant les polymérisations RAFT. Dans certains cas, il est attribué aux produits de terminaison des radicaux en propagation (Moad et al. 2003). Par contre le comportement bimodal observé dans notre cas est probablement dû à la polymérisation thermique avant l'ajout de l'amorceur puisque le premier pic apparait avant l'ajout d'amorceur et de l'agent de transfert (dans le cas de la RAFT).

3.1.3. Effet du solvant

Concernant l'effet de la nature du solvant, les masses molaires moyennes en nombre diminuent dans l'ordre suivant des solvants : anisole, cyclohexanol, cyclohexanone et xylène durant la polymérisation conventionnelle. Ceci peut être attribué aux réactions de terminaison qui sont plus lentes à de fortes viscosités. Cette hypothèse n'explique pas les masses molaires obtenues dans le cas de l'anisole (Figure III - 15). Ces masses molaires plus élevées dans l'anisole sont probablement dues à la plus grande proportion de terminaison par recombinaison.

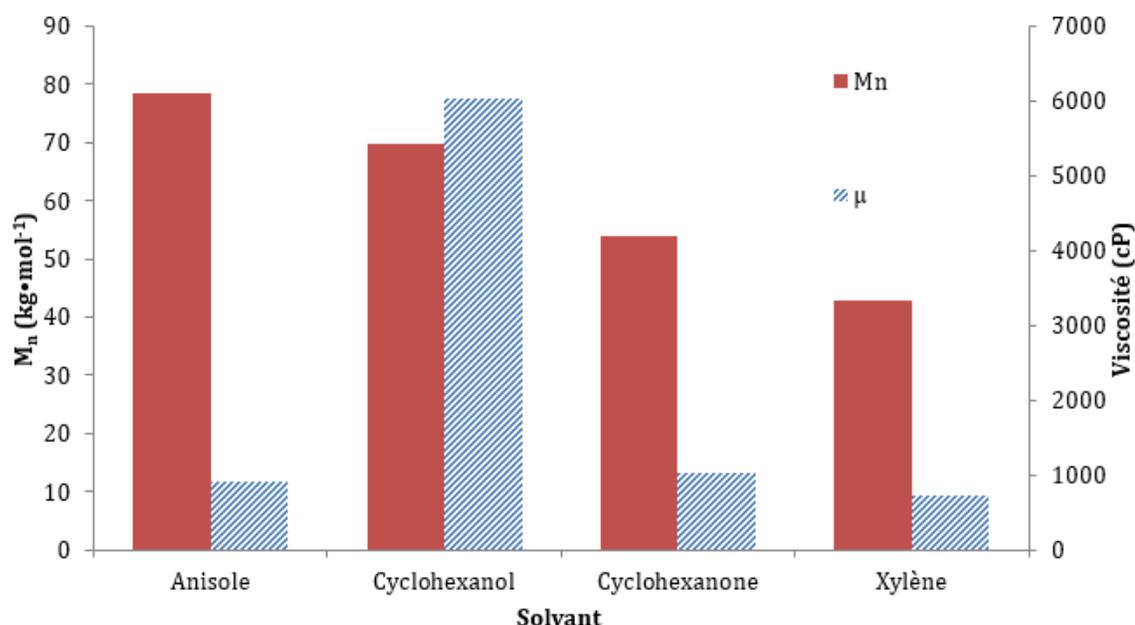


Figure III - 15 : Masses molaires moyennes en nombre et viscosité du milieu final (μ) dans les 4 solvants
Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : 110 °C.

Les masses molaires obtenues en présence du CPDTC, ainsi que leur dispersion, varient peu d'un solvant à un autre.

Par contre, il est à noter l'influence de la nature du solvant sur la différence entre la masse molaire théorique et la masse molaire expérimentale. Cet écart atteint un maximum de 20 % dans le cas de l'anisole et du xylène ce pourcentage variant dans un même solvant suivant les conditions opératoires. Cette différence augmente en présence du cyclohexanol et de la cyclohexanone. Ceci peut être attribué aux

réactions de transfert au solvant dont la proportion est plus importante pour ces 2 derniers solvants (Brandrup, Immergut, et Grulke 1999).

De plus, les masses molaires obtenues en présence du CTA sont 2 à 3 fois inférieures par rapport à une polymérisation conventionnelle dans les mêmes conditions opératoires (Figure III - 16). Ceci confirme encore une fois le caractère vivant de la réaction (Goto et Fukuda 2004).

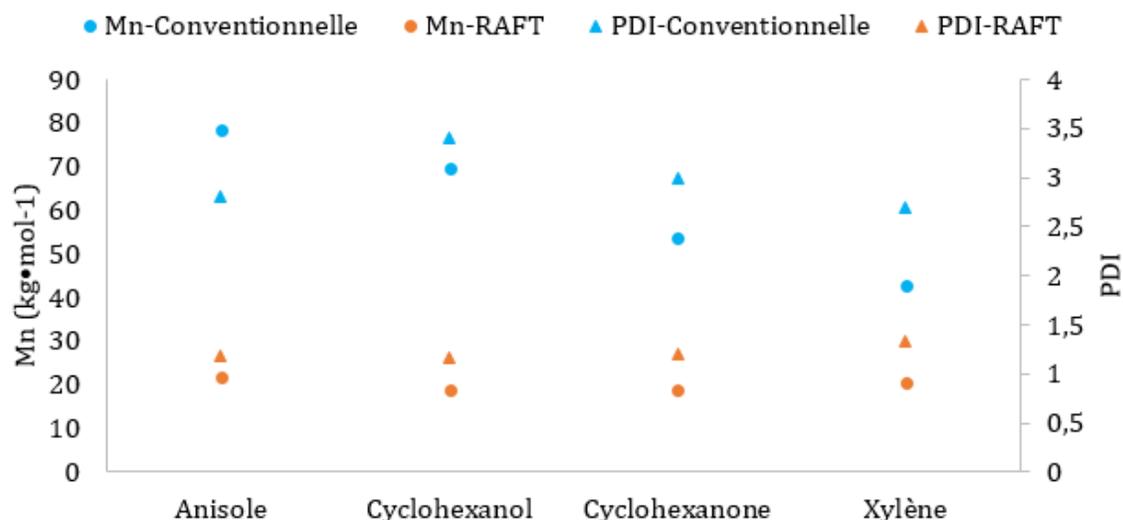


Figure III - 16 : Comparaison des masses molaires et des PDI obtenus en présence des différents solvants durant une polymérisation RAFT (en présence du CPDTC) et une polymérisation conventionnelle

3.2. Stabilité thermique

L'analyse thermogravimétrique des polymères permet de révéler des informations sur la structure chimique des polymères obtenus dans les différents solvants et conditions opératoires. Dans ce travail, les mesures en ATG ont été effectuées sur les polymères après extraction du solvant.

La mesure par ATG est sensible à la rampe de température, qui varie avec la méthode de haute résolution employée. Pour vérifier que cette rampe ne dépend pas des conditions de synthèses utilisées, les variations temporelles du pourcentage massique et de la dérivée de la température ont été représentées sur la Figure III - 17. Les résultats montrent que les profils sont similaires, permettant de confirmer que la vitesse de la rampe est semblable pour les expériences menées à différentes températures de synthèse. Ceci a été vérifié pour chaque série d'expériences.

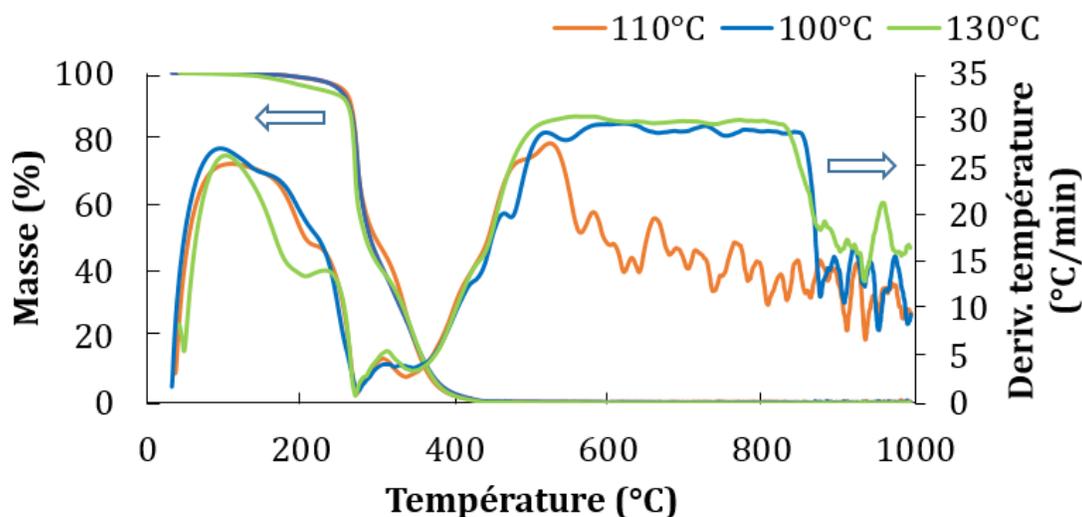


Figure III - 17 : variation du pourcentage massique et de la dérivée de la température en fonction de la température
Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, solvant : anisole

3.2.1. Polymérisation conventionnelle

La Figure III - 18 montre l'effet de la température de la synthèse sur l'analyse thermogravimétrique des différents PBMA obtenus en présence du xylène. Des chaînes de polymères similaires sont obtenues à 100 et 110 °C. Ce n'est pas le cas à 130 °C, où un point d'inflexion peut être mis en évidence. Ce point d'inflexion est probablement lié aux deux distributions de tailles distinctes des polymères à cette température. Aucun effet de la concentration initiale en monomère sur la plage de la température de décomposition du polymère produit n'a été mis en évidence.

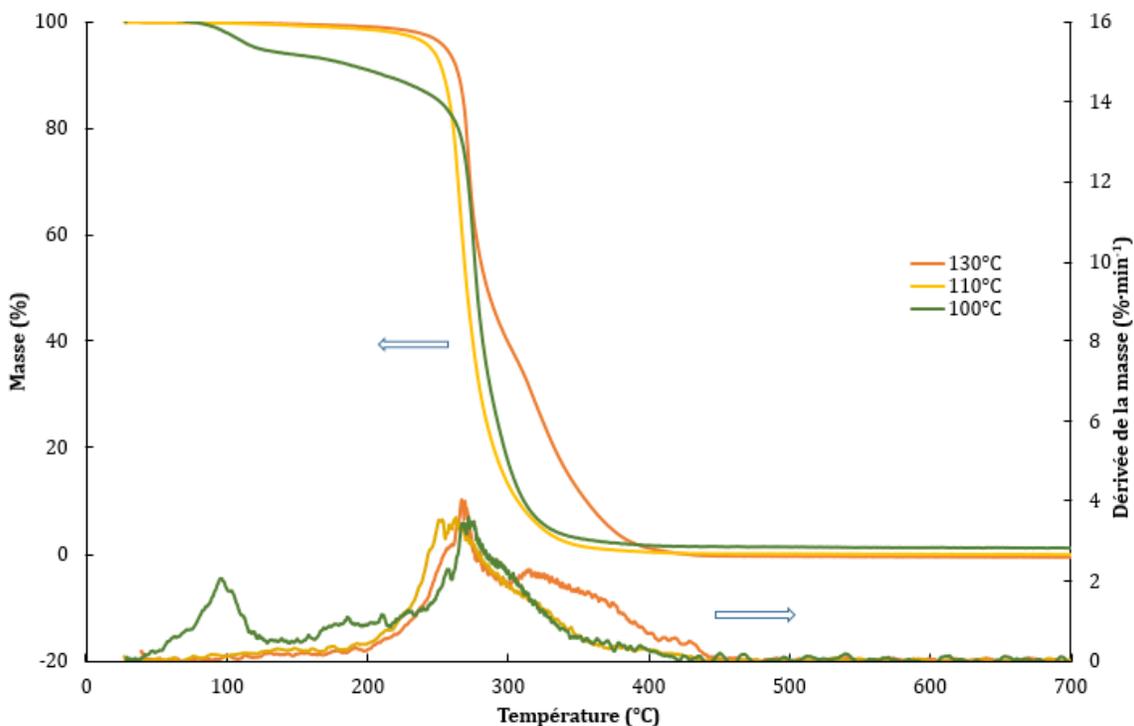


Figure III - 18 : Analyse thermogravimétrique du PBMA obtenu à différentes températures de synthèse
Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, solvant : xylène

3.2.2. Polymérisation RAFT

La Figure III - 19 montre l'effet de la température de synthèse sur la décomposition thermique du polymère obtenu par RAFT. Le profil étroit de décomposition obtenu à 110 °C montre le bon contrôle de la RAFT. Les polymères obtenus à 105 °C sont plus stables que ceux obtenus à 110 °C, ceci correspond aux résultats obtenus en mesurant les masses molaires moyennes. À 130 °C, la perte du contrôle est visible sur le profil de la Figure III - 19, qui présente plusieurs populations qui se décomposent à différentes températures.

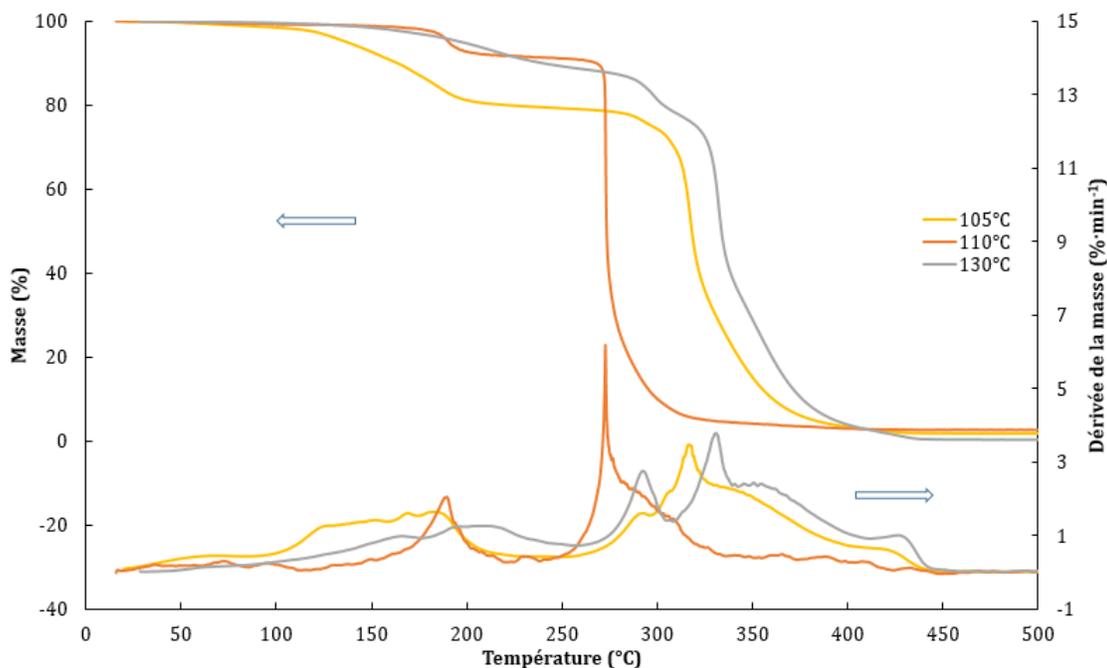


Figure III - 19 : Effet de la température sur la décomposition thermique par thermogravimétrie des PBMA
Conditions opératoires : CPDTC/TBEC = 2, solvant : anisole

La Figure III - 20 montre l'effet du ratio CTA/TBEC sur la décomposition thermique du polymère produit. Les polymères produits en présence du CTA ont une plage de décomposition thermique plus étroite que ceux en son absence. Ceci peut être directement lié aux PDI obtenus en présence du CTA qui sont plus étroits (Tableau 6 page 231). De plus, les polymères obtenus en RAFT sont aussi voire plus stables que ceux obtenus en polymérisation radicalaire conventionnelle malgré leur masse molaire moyenne plus faible. Ce même résultat a été mis en évidence par d'autres études (Katsikas et al. 2008; Chernikova et al. 2016). Ceci a été expliqué par le fait que les liaisons thermiquement faibles, c'est-à-dire les liaisons des extrémités et l'insaturation des extrémités de chaîne, présentes dans les polymères préparés par polymérisation conventionnelle en raison de la terminaison par couplage radicalaire (recombinaison) et dismutation, respectivement, devraient être absentes dans les polymères préparés en RAFT. Ensuite, si la stabilité thermique d'un polymère est régie par de telles liaisons faibles, les polymères préparés par RAFT devraient être plus stables que les polymères préparés de manière conventionnelle (Katsikas et al. 2008).

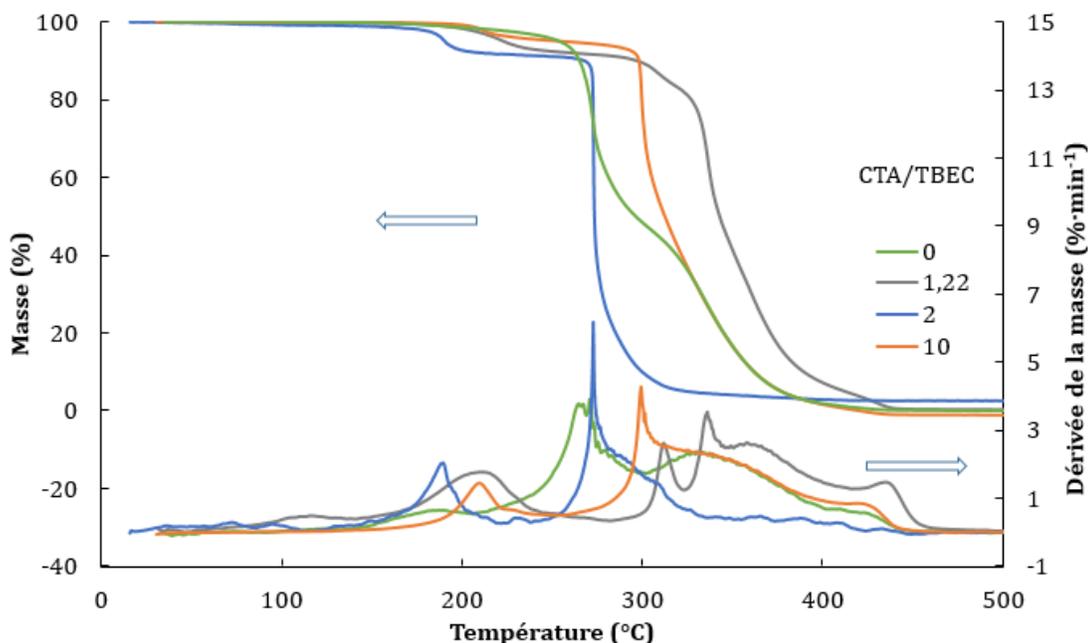


Figure III - 20 : Effet du ratio CTA/TBEC sur la décomposition thermique par thermogravimétrie des PBMA
Conditions opératoires : température : 110 °C, solvant : anisole

La Figure III - 21 montre l'effet de la nature de l'agent de transfert sur la stabilité thermique du polymère produit. Les polymères synthétisés en présence du CPDTC sont thermiquement plus stables que ceux en présence du CPDB. Ce résultat concorde avec ceux obtenus pour les masses molaires : les masses molaires les plus importantes sont obtenues en présence du CPDTC. Ce résultat est contradictoire avec l'étude de Bekanova *et al.* (Bekanova et al. 2019) où les polymères synthétisés avec les trithiocarbonates sont moins stables que ceux avec les dithiobenzoates. L'hypothèse la plus probable serait la différence au niveau des masses molaires entre les deux études : dans l'étude de Bekanova *et al.* les échantillons de dithiobenzoate et de trithiocarbonate étudiés ont la même masse molaire. Ceci n'est pas le cas dans notre étude où la masse molaire obtenue pour l'échantillon du trithiocarbonate est supérieure à celle du dithiobenzoate étudié.

Une première perte de masse visible sur tous les profils ATG obtenus en RAFT peut correspondre à la dégradation des polymères qui sont produits selon le mécanisme conventionnel étant donné que la plage de température de décomposition correspond à celle obtenue en conventionnelle.

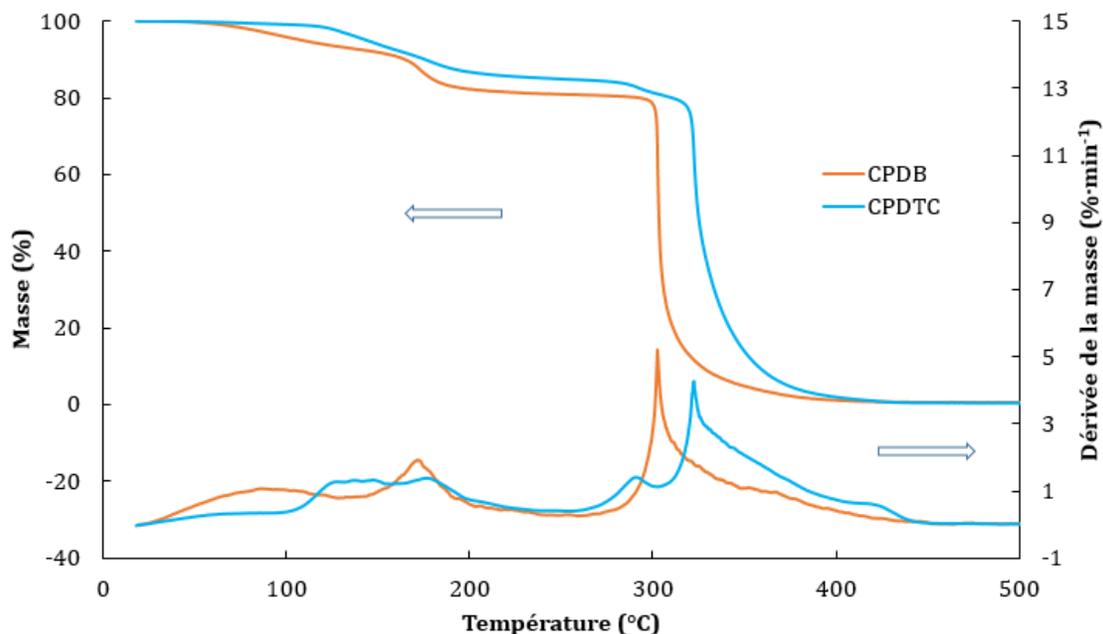


Figure III - 21 : Effet de la nature du CTA sur la décomposition thermique par thermogravimétrie des PBMA
Conditions opératoires : CTA/TBEC = 2, température : 110 °C, solvant : cyclohexanol

3.2.3. Effet de la nature du solvant

La Figure III - 22 présente les mesures en ATG pour les synthèses à 110 °C pour chacun des solvants durant la polymérisation conventionnelle. L'analyse des profils de masse montrent des chutes à des températures différentes selon les solvants. Ces différences de température peuvent être expliquées par le degré de polymérisation des polymères, conduisant à des fragments de thermolyse de taille différente. Grassie et MacCallum (Grassie et MacCallum 1964) ont montré que la dégradation thermique du PBMA dégage principalement du monomère (dépolymérisation) et que la fonction ester se décompose en fonction acide. Une autre hypothèse est la proportion de terminaison par recombinaison ou par dismutation. En effet la terminaison par dismutation produit des chaînes se terminant par une insaturation qui se dégradent à des températures plus faibles que les chaînes terminées par recombinaison, celles-ci se terminant par une liaison simple, plus stable (Grassie et MacCallum 1964). La viscosité est le principal facteur dictant la sélectivité entre la dismutation et la recombinaison (Nakamura et al. 2017). La dismutation est favorisée par rapport à la recombinaison à forte viscosité. Ceci peut expliquer le

classement des plages de température de décomposition obtenues par ATG selon le solvant (Figure III - 22).

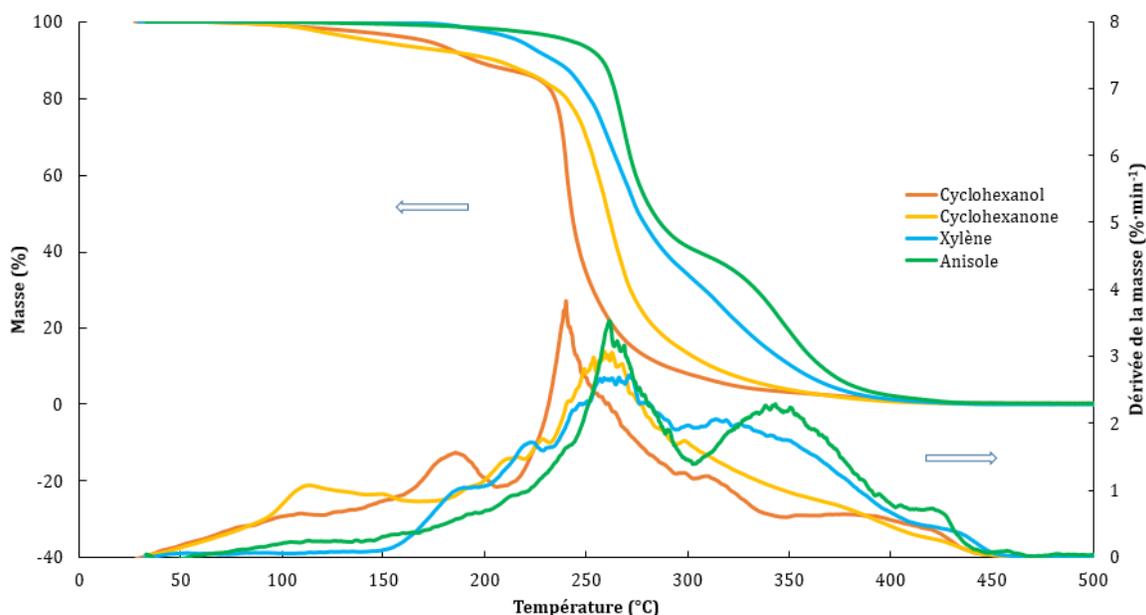


Figure III - 22 : Décomposition thermique par thermogravimétrie du PBMA obtenus dans les différents solvants
Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : $110 \text{ }^\circ\text{C}$

La Figure III - 23 montre l'effet de la nature du solvant sur la stabilité thermique du polymère produit en RAFT. Les polymères produits en présence de la cyclohexanone sont les plus stables et ceux en présence de l'anisole les moins stables. Les polymères produits en présence du cyclohexanol et du xylène ont la même stabilité thermique. Il s'agit de la même tendance au niveau des masses molaires moyennes. L'effet de la température (non représenté) sur la stabilité thermique suit aussi la même tendance que les masses molaires obtenues.

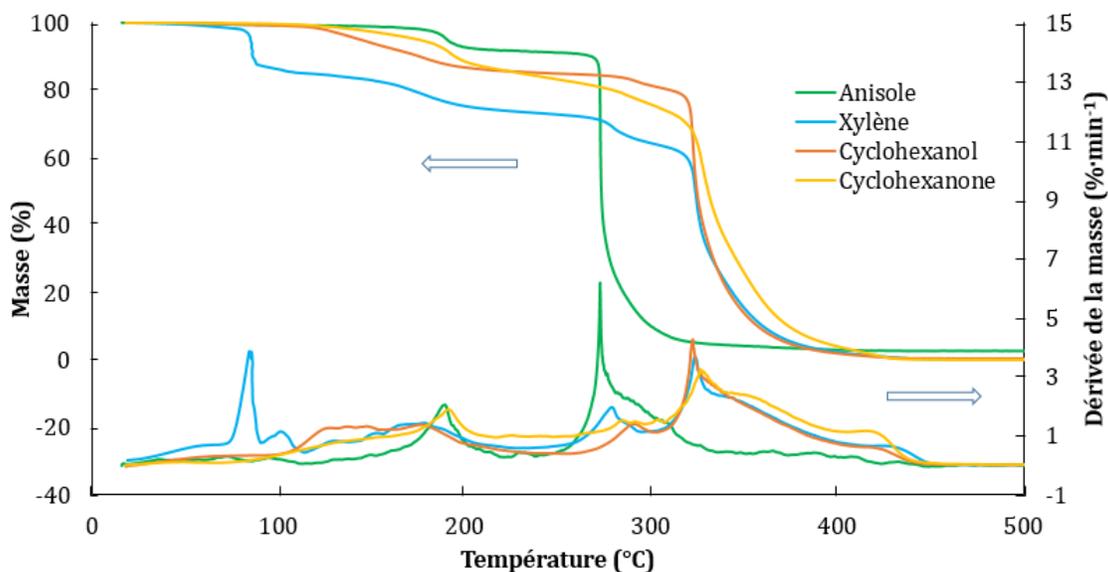


Figure III - 23 : Effet du solvant sur la décomposition thermique par thermogravimétrie des PBMA en RAFT
Conditions opératoires : température : 110 °C, CPDTC/TBEC = 2

3.3. Viscosités

La viscosité est importante au niveau de la caractéristique des polymères et est également importante pour estimer les paramètres cinétiques des différentes étapes de la polymérisation. Pour que les constantes cinétiques soient considérées en moyenne constantes, en particulier k_t , il est nécessaire que la viscosité varie peu (Buback et Junkers 2006; Grady, Simonsick, et Hutchinson 2002; D. Li, Grady, et Hutchinson 2005; Peck et Hutchinson 2004). Les résultats de viscosités, mesurées à 100 °C des différentes solutions obtenues en polymérisation conventionnelle ou en RAFT sont présentées dans l'Annexe C (page 229).

3.3.1. Polymérisation conventionnelle

Les résultats du Tableau 3 (page 229) montrent une diminution de la viscosité avec l'augmentation de la température de synthèse quelle que soit la concentration du monomère. La modification de la masse molaire moyenne par la température de synthèse explique cette évolution. De même la dilution du milieu diminue la viscosité de la solution finale. L'effet du solvant sur la viscosité de la solution finale (polymère/solvant) n'est pas mis en évidence, car la viscosité initiale des solvants varie d'un solvant à un autre.

3.3.2. Polymérisation RAFT

La détermination du saut de viscosité durant la réaction ne joue pas un rôle aussi important dans le cas de la polymérisation vivante en RAFT, car le saut de viscosité est beaucoup plus faible : la viscosité finale en RAFT est réduite par un facteur de 8 pour un ratio CTA/TBEC = 0,71 par rapport à une polymérisation conventionnelle dans les mêmes conditions. La constante de terminaison ainsi que les autres constantes cinétiques peuvent donc être considérées constantes sur toute la durée de la réaction.

Afin de comparer les viscosités des milieux finaux produits par RAFT à ceux en polymérisation conventionnelle, celles-ci ont été mesurées dans les différents solvants à 100 °C et reportées dans les Figure III - 24 et la Figure III - 25. La Figure III - 24 montre l'effet du ratio CTA/TBEC sur la viscosité finale de la solution. La viscosité du mélange obtenu en présence de l'agent de transfert est beaucoup plus faible que celle obtenue en polymérisation conventionnelle et est peu dépendante du ratio molaire entre le CTA et le TBEC. Ces résultats sont probablement liés à la longueur des chaînes plus courtes en présence de l'agent de transfert (Tableau 3 et Tableau 4). La viscosité reste presque constante avec l'augmentation du ratio CTA/TBEC. L'effet du ratio CTA/TBEC sur la viscosité résulte des masses molaires moyennes qui suivent cette même tendance.

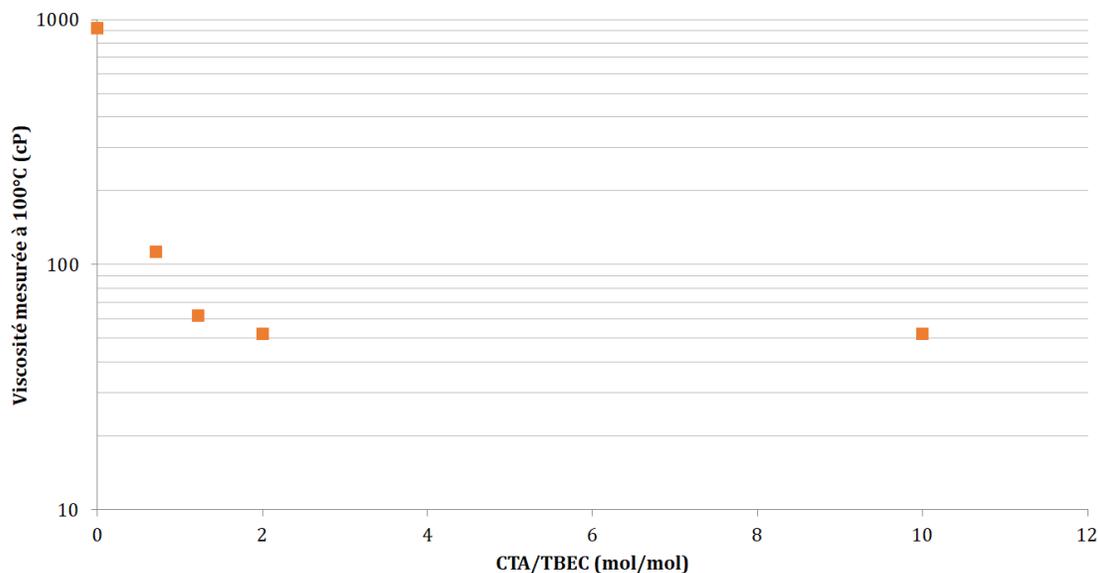


Figure III - 24 : Viscosité des solutions en fonction du ratio CTA/TBEC
Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température de synthèse : 110°C , solvant : anisole

Les résultats du Tableau 4 (page 230) montrent une diminution de la viscosité avec l'augmentation de la température de synthèse quelle que soit la concentration du monomère. La modification de la masse molaire moyenne par la température de synthèse explique cette évolution. De même la dilution du milieu diminue la viscosité de la solution finale.

Les résultats de la Figure III - 25 montrent que la viscosité ne varie pas avec la température de synthèse pour les solutions de polymères obtenus en présence d'anisole et de xylène. Par contre, la viscosité des solutions de polymères obtenus en présence de cyclohexanol et de cyclohexanone augmente avec l'augmentation de la température de synthèse. La variation de la masse molaire moyenne avec l'augmentation de la température de synthèse explique cette évolution.

À 130°C la viscosité est similaire à celle obtenue par la polymérisation conventionnelle dans le cas du cyclohexanol mais pas dans le cas de l'anisole. Les réactions secondaires à haute température, en présence du CPDTC peuvent être à l'origine de ce résultat.

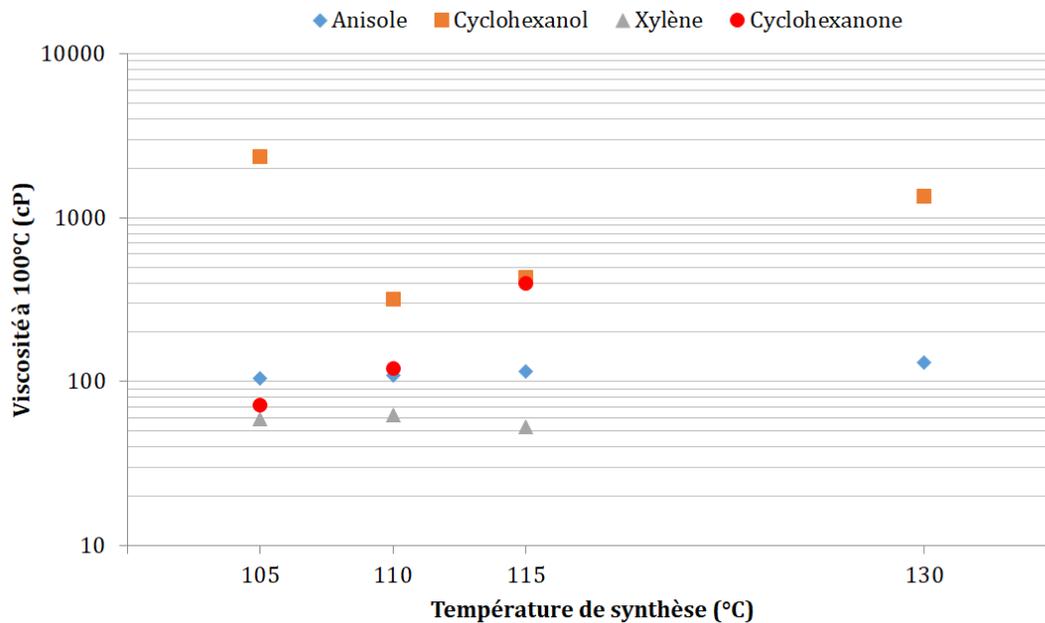


Figure III - 25 : Évolution de la viscosité en fonction de la température de synthèse pour les différents solvants
Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $CPDTC/TBEC = 2$

Le Tableau 4 et le Tableau 5 (cf. page 230) montrent que la nature du CTA n'a pas d'effet notable sur la viscosité de la solution de polymères obtenus en présence d'anisole et de cyclohexanol dans les mêmes conditions opératoires. Ceci peut être justifié par les masses molaires similaires obtenues dans chaque cas.

Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer un effet de la température, de la concentration et de la nature du solvant sur les profils de puissance. Ces effets étant les mêmes dans le cas des polymérisations conventionnelle et contrôlée par RAFT. Par contre, un épaulement sur les profils de puissance, qui a été attribué à l'occurrence de l'effet de gel, est présent exclusivement durant la polymérisation conventionnelle. Une autre particularité des profils obtenus, la plus faible l'intensité du signal thermique obtenu en RAFT par rapport à la polymérisation conventionnelle. Dans le cas de la polymérisation RAFT, en comparant deux agents de transfert : le CPDTC et le CPDB, la puissance obtenue dans le cas du CPDB est réduite par rapport au CPDTC.

Un effet du solvant est mis en évidence sur tous les profils de puissance, avec les polymérisations en présence du cyclohexanol présentant les profils de puissance les plus intenses.

Les profils de puissance combinés aux analyses de masse molaire ont permis de mettre en évidence la présence de la polymérisation thermique spontanée, et l'effet de la nature du solvant et de sa concentration sur cette polymérisation.

Aucun effet des conditions opératoires testées n'a été mis en évidence sur les taux de conversion excepté à 130 °C, ce qui peut indiquer la présence du phénomène de dé-propagation.

La caractérisation du produit obtenu a permis de vérifier le caractère vivant de la RAFT : un faible PDI, la linéarité du profil de la masse molaire en fonction du taux de conversion, et la concordance entre les masses molaires mesurées expérimentalement et les masses molaires calculées. Ce résultat indique l'efficacité du procédé RAFT et que les réactions secondaires sont peu prépondérantes.

De plus, la combinaison des résultats des caractérisations a permis de mieux comprendre l'évolution du milieu réactionnel et l'effet des différentes conditions opératoires sur la stabilité thermique, la masse molaire et le PDI du produit obtenu.

La détermination de la viscosité finale a permis de montrer la différence entre la viscosité obtenue par le procédé conventionnel et le procédé RAFT. Ceci indique l'importance de suivre l'évolution de la viscosité au cours du temps dans le cas de la polymérisation conventionnelle. Cela permettra d'éviter le contrôle de la cinétique de la réaction par la diffusion quand la viscosité devient très importante.

*CHAPITRE IV : Modélisation de la cinétique de
la réaction*

Introduction

Dans ce chapitre, la cinétique de la polymérisation radicalaire conventionnelle ainsi que celle de la polymérisation radicalaire vivante seront abordées. Un modèle global à une réaction est proposé et sera comparé aux modèles estimant les paramètres individuels de la réaction.

Les paramètres thermocinétiques (énergie d'activation, facteur pré-exponentiel et enthalpie) seront estimés en utilisant une méthodologie basée sur la minimisation d'un critère comparant le profil thermique obtenu par modélisation à celui obtenu expérimentalement à l'aide du calorimètre réactionnel RC1 ou du microcalorimètre DSC.

1. Polymérisation conventionnelle

Dans un premier temps, les paramètres cinétiques globaux de la réaction de polymérisation seront estimés. Dans un second temps, les paramètres individuels de la réaction seront estimés en proposant différents schémas réactionnels.

1.1. Constante globale

Afin de calculer la constante globale de la réaction de polymérisation, la réaction est supposée se dérouler en mode quasi-stationnaire jusqu'à des taux de conversion élevés. Cette hypothèse implique que la vitesse de production de radicaux est égale à la vitesse de terminaison, ainsi la concentration des radicaux dans le mélange réactionnel est supposée constante.

La vitesse globale de la réaction est donnée par l'Équation I - 16. L'expression de la constante globale de la réaction k_{polym} est donnée par l'Équation I - 17 à la page 28.

Cette vitesse peut donc s'exprimer sous forme de l'Équation IV - 1.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_{polym}[I]^{\frac{1}{2}}[M] \quad \text{Équation IV - 1}$$

En exprimant cette équation en fonction du taux de conversion X , défini selon l'Équation IV - 2, l'Équation IV - 3 est obtenue.

$$X = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \quad \text{Équation IV - 2}$$

$$\frac{dX}{dt} = k_{polym}[I]^{\frac{1}{2}}(1 - X) \quad \text{Équation IV - 3}$$

L'intégration de l'Équation IV - 3 permet d'obtenir l'Équation IV - 4.

$$-\ln(1 - X) = k_{polym}[I]^{\frac{1}{2}}t \quad \text{Équation IV - 4}$$

La validation de l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire des expériences menées en mode isotherme est donc vérifiée par l'obtention d'une droite passant par l'origine en traçant la courbe présentant $-\ln(1 - X)$ en fonction de $t \cdot [I]^{1/2}$. La Figure IV - 1 montre les tracés expérimentaux ainsi que les tendances linéaires correspondantes pour l'anisole avec différentes conditions opératoires (à gauche). L'état quasi-stationnaire est vérifié pour les expériences menées à 100 et 110 °C. Par contre, elle n'est pas vérifiée à 130 °C. La présence de l'effet de gel et du phénomène de dépropagation à cette température ainsi que d'autres réactions secondaires peut être à l'origine de cette déviation de l'état quasi-stationnaire. Cette figure montre aussi qu'il n'y a pas d'effet du solvant sur la validation de l'état quasi-stationnaire.

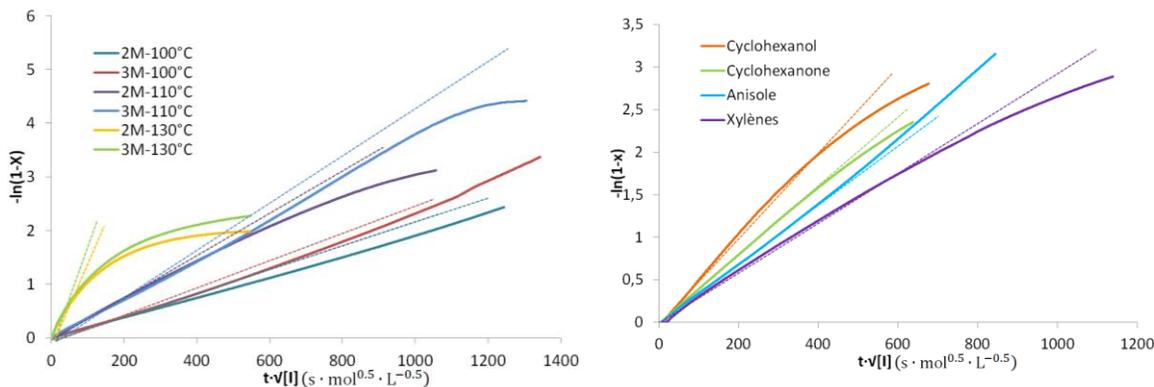


Figure IV - 1 : Vérification de l'état quasi-stationnaire pour la polymérisation du BMA
 (-) courbe expérimentale ; (---) tendance linéaire ; à droite solvant : anisole ; à gauche $[BMA]_0 = 3 M$, température : 110°C

Le Tableau IV - 1 récapitule les paramètres thermodynamiques et la constante globale de la réaction k_{polym} , calculée à 110 °C pour les concentrations initiales en BMA de 2 et de 3 mol·L⁻¹.

Les enthalpies de la réaction de polymérisation estimées (Tableau IV - 1) sont du même ordre de grandeur que celles déterminées expérimentalement dans les

différents solvants (cf. page 105). Ces enthalpies correspondent aussi à celles de la polymérisation des méthacrylates reportées dans les études bibliographiques (Ben Talouba et al. 2017; Hutchinson, Paquet, et al. 1998). Les paramètres cinétiques estimés sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans la littérature pour la polymérisation radicalaire conventionnelle en particulier celle du MMA (Fernández-Garcia, Martinez, et Madruga 1998; Odian 2004). Les constantes cinétiques, calculées à 110 °C, varient légèrement avec la dilution. La diminution de la concentration en monomère entraîne une augmentation de la constante cinétique de 6-20 % excepté pour le cyclohexanol diminuant de 7 %. La variation de la constante cinétique globale avec la dilution peut être due à la variation de l'une des constantes de l'Équation I - 17 ou de l'ensemble de ces constantes.

Tableau IV - 1 : Paramètres globaux estimés pour la polymérisation radicalaire conventionnelle du BMA en solution

Solvant	$[BMA]_0$ mol·L ⁻¹	ΔH_{polym} kJ·mol ⁻¹	E_a kJ·mol ⁻¹	$A \cdot 10^{-6}$ m ^{3/2} ·mol ^{-1/2} ·s ⁻¹	$k_{polym} \cdot 10^4$
Xylène	3	-62,0	76,6	2,74	0,98
	2	-43,9	76,9	3,90	1,24
Anisole	3	-51,8	77,0	3,89	1,22
	2	-52,0	76,9	4,07	1,30
Cyclohexanone	3	-56,4	74,1	1,43	1,14
	2	-50,4	74,4	1,72	1,24
Cyclohexanol	3	-57,5	70,9	0,73	1,54
	2	-58,9	73,1	1,33	1,43

* les constantes sont calculées à 110 °C

Les résultats du Tableau IV - 1 mettent en évidence l'effet du solvant sur la cinétique globale de la réaction. À 110 °C, la constante globale de la réaction augmente dans l'ordre suivant des solvants : xylène < cyclohexanone < anisole < cyclohexanol. La vitesse est réduite de 37 % en allant du cyclohexanol au xylène. Un effet plus faible, de 14 %, est mis en évidence dans le cas d'une concentration initiale en monomère

de $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La détermination des constantes individuelles permettra d'identifier quelles étapes de la polymérisation sont influencées par les différents solvants.

La Figure IV - 2 montre la reconstruction du profil de puissance en présence de cyclohexanol pour une concentration initiale en monomère de 2 et 3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour une température de $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Le modèle représente d'une façon satisfaisante ces profils expérimentaux.

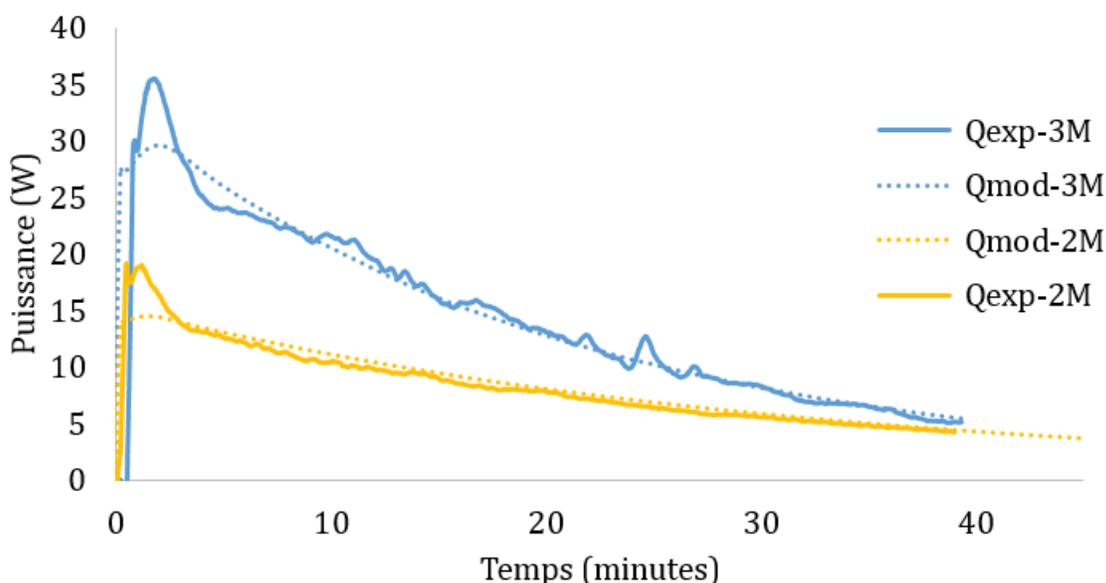


Figure IV - 2 : Profils de puissance expérimentaux et modélisés pour la polymérisation conventionnelle en présence du cyclohexanol à $110 \text{ }^\circ\text{C}$

1.2. Estimation des constantes individuelles

1.2.1. Influence de la température sur le mécanisme réactionnel

Le modèle cinétique simplifié de la polymérisation radicalaire conventionnelle comporte l'initiation (Équation IV - 5), la propagation (Équation IV - 6) et la terminaison (Équation IV - 8) données dans le Tableau IV - 2. La décomposition thermique du peroxyde monofonctionnel TBEC modélisée par une décomposition unimoléculaire de l'amorceur I par clivage homolytique, pour produire deux radicaux libres, $A \bullet$ est représentée par l'Équation IV - 5 (Ben Talouba et al. 2018). Le facteur 2 représente le nombre de sites actifs produits par la décomposition d'une molécule de TBEC. Une fraction f des radicaux libres réagit avec le monomère, M , pour initier la chaîne de polymère actif, $P_1 \bullet$. La chaîne active arrête sa croissance

en se terminant soit par recombinaison, soit par dismutation (Équation IV - 8) (O’Driscoll 1981; Greszta, Mardare, et Matyjaszewski 1994). Une seule constante cinétique représente les deux mécanismes de terminaison.

Cette cinétique est modifiée à haute température (130 °C) par rapport aux températures de 100-110 °C, puisque d’une part, l’augmentation de la température affecte l’amorçage thermique et la terminaison tout en favorisant cinétiquement les réactions de transfert (Bywater 1955; Hutchinson, Paquet, et al. 1998; D. Li, Grady, et Hutchinson 2005; Nising et al. 2005). D’autre part, l’étape de dé-propagation devient prédominante, modifiant le mécanisme réactionnel. Le modèle considéré comprend donc l’Équation IV - 7 au lieu de l’Équation IV - 6.

Tableau IV - 2 : Modèle cinétique classique de la polymérisation à haute température

		Réaction	Expression de la vitesse
Initiation	Équation IV - 5	$I \rightarrow 2A \bullet$	$2fk_d[I]$
Propagation	Équation IV - 6	$P_n \bullet + M \rightarrow P_{n+1} \bullet$	$k_p[P_n \bullet][M]$
Propagation et dé-propagation	Équation IV - 7	$P_n \bullet + M \rightleftharpoons P_{n+1} \bullet$	$k_p[P_n \bullet][M] - k_{dep}[P_{n+1} \bullet]$
Terminaison	Équation IV - 8	$P_n \bullet + P_m \bullet \rightarrow P_{n+m}$	$k_t[P_n \bullet][P_m \bullet]$

Où k_d , k_p , k_{dep} et k_t suivent la loi d’Arrhenius.

Le Tableau IV - 2 présente les paramètres cinétiques qui seront considérés dans cette étude. Vu qu’ils sont nombreux, une stratégie d’estimation des paramètres pas à pas a été adoptée. La constante d’initiation a été estimée par une méthode classique d’inhibition. Ensuite, la modélisation a été effectuée pour estimer simultanément les constantes de propagation et de terminaison en se limitant aux expériences à 100 et 110 °C. Dans un troisième temps, la cinétique de la dé-propagation a été ensuite considérée pour la réaction de polymérisation à haute température (130 °C). Par ailleurs, d’autres phénomènes comme l’auto-accélération ne sont pas pris en compte.

1.2.2. Constante d'initiation

La vitesse d'initiation r_i a été déterminée par la méthode d'inhibition en utilisant le DPPH comme inhibiteur (Fernández-Garcia, Martinez, et Madruga 1998; O'Driscoll et Burczyk 1993). Les valeurs de r_i ont été calculées à l'aide de l'Équation I - 19. Le temps d'induction est déterminé en traçant les tangentes sur les profils de puissance telles que celles de la Figure IV - 3.

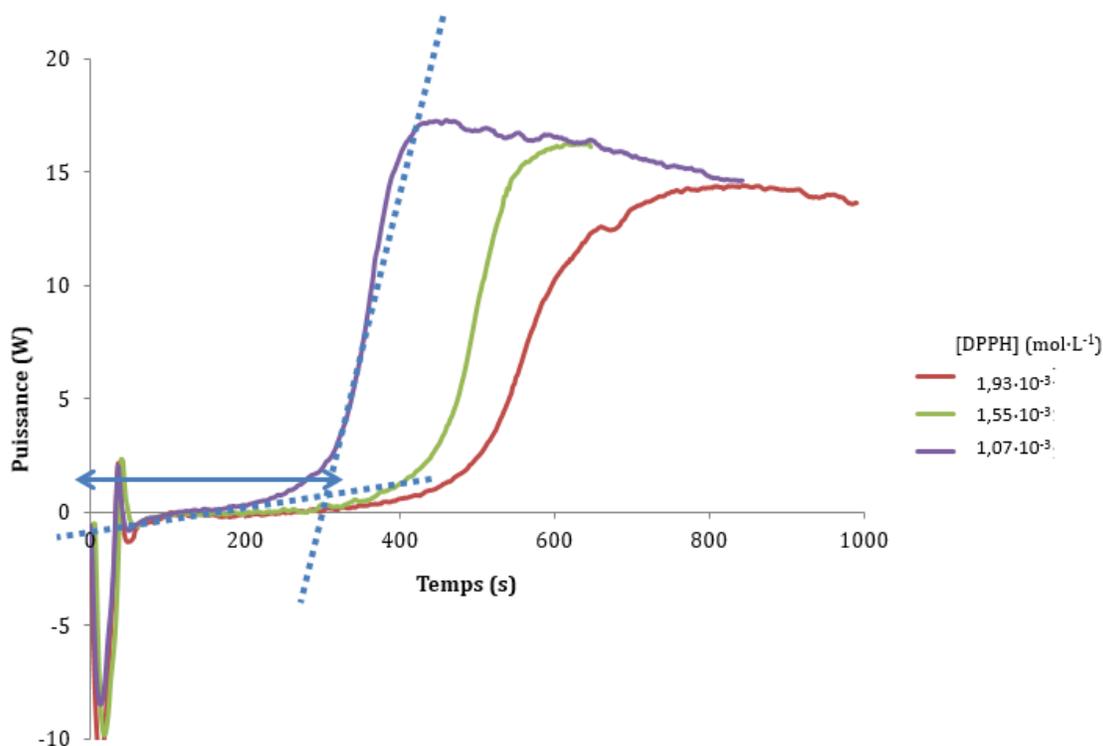


Figure IV - 3 : Profils de puissance obtenus avec différentes concentrations en inhibiteur
Conditions opératoires : solvant = anisole, $[BMA]_0 = 3 M$

Connaissant la concentration initiale en amorceur, les constantes d'initiation peuvent être calculées. Pour une même température, les expériences, répétées 3 fois, ont été réalisées à différentes concentrations en inhibiteur pour obtenir une vitesse r_i moyenne. En effet, une incertitude expérimentale sur la quantité d'inhibiteur injectée est induite par le protocole opératoire (2 à 3 injections de faible masse, dans un intervalle de temps réduit). Chaque expérience en inhibition a été réalisée pour deux températures pour obtenir les paramètres cinétiques de l'étape d'initiation suivant la loi d'Arrhenius (énergie d'activation et facteur pré-exponentiel).

Les paramètres cinétiques estimés pour l'étape d'initiation sont présentés dans le Tableau IV - 3. La concentration initiale en monomère affecte les constantes cinétiques de l'initiation. Par exemple, la constante de vitesse de l'anisole passe de $2,07 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à $1,64 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Ceci peut s'expliquer par un « effet de cage ».

Tableau IV - 3 : Paramètres de l'étape d'initiation déterminés par la méthode d'inhibition

Solvant	$[BMA]_0$	$r_i \cdot 10^3$	$r_i \cdot 10^3$	$2fk_d^* \cdot 10^4$	E_a	A
		$100 \text{ }^\circ\text{C}$	$110 \text{ }^\circ\text{C}$			
	mol·L ⁻¹	mol·m ⁻³ ·s ⁻¹		s ⁻¹	kJ·mol ⁻¹	s ⁻¹
Xylène	3	2,34	4,91	2,85	91,8	$9,88 \cdot 10^8$
	2	1,17	2,88	2,83	117	$2,78 \cdot 10^{12}$
Anisole	3	1,06	3,54	2,07	144	$1,04 \cdot 10^{16}$
	2	0,79	1,95	1,64	100	$7,62 \cdot 10^9$
Cyclohexanone	3	6,44	7,45	9,24	90,8	$2,25 \cdot 10^9$
	2	3,92	12,2	10,5	147	$1,44 \cdot 10^{17}$
Cyclohexanol	3	0,97	3,99	2,30	147	$3,32 \cdot 10^{16}$
	2	0,64	1,86	1,67	139	$1,74 \cdot 10^{15}$

* Les constantes cinétiques sont déterminées à 110 °C

Les résultats du Tableau IV - 3 mettent en évidence que la valeur de $2fk_d$ pour la cyclohexanone est plus élevée que celles dans les autres solvants qui restent relativement proches. Les vitesses d'initiation sont affectées par les solvants. La faible viscosité combinée à une polarité élevée (cf Tableau II - 3 page 63) de la cyclohexanone peut expliquer la cinétique élevée en présence de ce solvant (Eyler 2006; Flowers et Leffler 1985; Iglesias et al. 2010; Barreto et Eyler 2011). Malgré la polarité élevée du cyclohexanol, la constante d'initiation est similaire à celle en

présence de l'anisole et du xylène ; la forte viscosité du cyclohexanol provoque un « effet de cage », qui piègent les radicaux formés, diminuant ainsi l'efficacité de l'amorceur (X. Li et al. 2019; Czerwinski 1991).

1.2.3. Constante de propagation et de terminaison

Les constantes de propagation et de terminaison ont été déterminées en supposant les hypothèses exposées dans la partie **3.1 du chapitre 1** (page 27). De plus, l'enthalpie de la réaction d'amorçage est égale à celle de la réaction de décomposition de l'amorceur ($\Delta H_i = -262 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Ben Talouba et al. 2018).

Les paramètres cinétiques des 2 étapes de la réaction, en particulier la constante de terminaison, ont été estimés simultanément pour un taux de conversion maximal pour lequel la viscosité du milieu varie relativement peu. Le faible changement de la viscosité au cours du temps est également nécessaire pour obtenir une valeur supposée constante de ces paramètres (Buback et Junkers 2006; Grady, Simonsick, et Hutchinson 2002; D. Li, Grady, et Hutchinson 2005; Peck et Hutchinson 2004). La viscosité, mesurée à 100 °C, a été tracée fonction du taux de conversion chimique $X(t)$ (Figure IV - 4). L'augmentation rapide de la viscosité est localisée au voisinage d'un taux de conversion de 62 % du monomère pour la synthèse menée dans l'anisole à 110 °C. Au-delà de ce taux de conversion, les constantes de vitesse ne peuvent plus être considérées constantes : la diffusion devient alors l'étape limitante et la réaction subit l'effet de gel (O'Driscoll et Burczyk 1993).

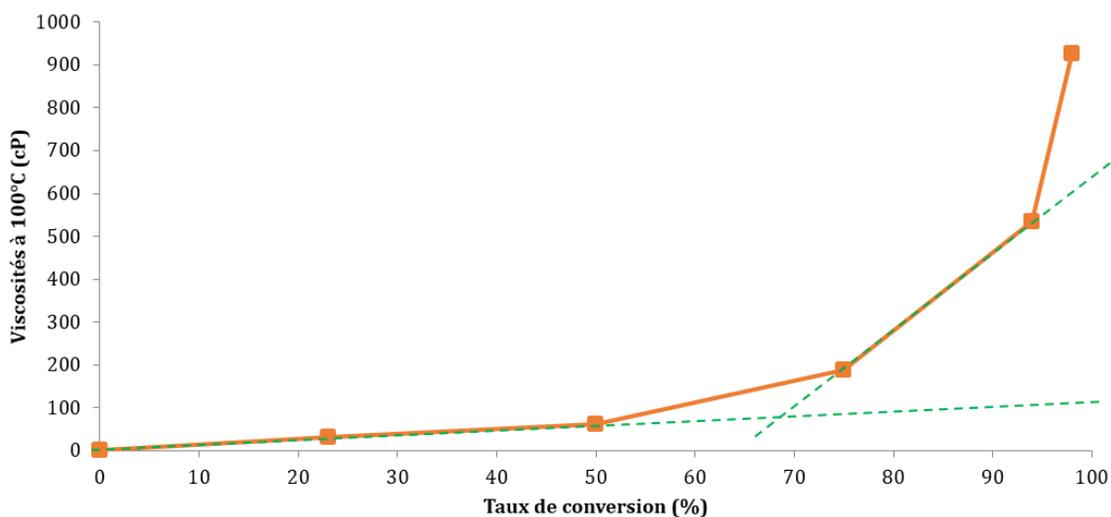


Figure IV - 4 : Évolution de la viscosité pour différents avancements

Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température = 110 °C, solvant = anisole

Les paramètres estimés sont donnés dans le Tableau IV - 4. Concernant l'étape de propagation, les valeurs de k_p et de l'énergie d'activation E_p obtenues sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la littérature, déterminées par PLP-SEC (Beuermann et Buback 2002; Beuermann et al. 2000; Zammit et al. 1998; Schier et Hutchinson 2016; Victoria-Valenzuela et al. 2018). L'influence de la nature du solvant sur la constante cinétique k_p est peu marquée comme l'a déjà mis en évidence Olaj et Schnöll-Bitai (Olaj et Schnöll-Bitai 1999).

Tableau IV - 4 : Paramètres cinétiques de la polymérisation radicalaire conventionnelle du BMA

Solvant	$[BMA]_0$ mol·L ⁻¹	Propagation				Terminaison			X_∞ %
		E_p kJ·mol ⁻¹	$A_p \cdot 10^{-3}$ m ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	k_p^*	ΔH_p kJ·mol ⁻¹	E_t kJ·mol ⁻¹	$A_t \cdot 10^{-6}$ m ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	$k_t^* \cdot 10^{-4}$	
Xylène	3	24,2	3,80	1,9	-60	9,30	1,67	8,9	98
	2	22,4	2,31	2,0	-56	10,0	2,95	12	97
Anisole	3	23,4	4,02	2,5	-58	8,42	1,03	7,3	98
	2	23,2	6,46	4,4	-58	2,47	0,54	25	96
Cyclohexanone	3	24,4	3,31	1,5	-51	7,84	0,89	7,7	97
	2	20,1	1,30	2,3	-50	3,87	0,88	26	85
Cyclohexanol	3	22,6	2,59	2,13	-59	15,5	4,33	3,26	97
	2	20,1	3,85	7,11	-51	14,5	30,6	33	97

*Les constantes cinétiques sont déterminées à 110 °C

Le cyclohexanol a l'énergie d'activation la plus faible. Ceci peut provenir de la présence de liaison hydrogène. Cette liaison induit une réduction de la densité électronique de la double liaison et par suite une augmentation de la réactivité du radical en propagation (Schier et Hutchinson 2016). Ce résultat a déjà été mis en évidence dans d'autres travaux (O'Driscoll, Monteiro, et Klumperman 1997; Schier et Hutchinson 2016; Liang et Hutchinson 2013). L'effet de la présence du cyclohexanol dans le milieu réactionnel est plus marqué pour une concentration initiale en monomère de 2 M. La constante de propagation augmente avec la

concentration du cyclohexanol dans le milieu. Ceci n'est pas le cas en présence des autres solvants où cette constante varie relativement peu. L'augmentation de la constante de propagation a déjà été mise en évidence lors de la polymérisation du MMA en présence de l'alcool benzylique (Zammit et al. 1997).

La constante de terminaison pour le cyclohexanol est inférieure à celle des 3 autres solvants. Le même effet du solvant est mis en évidence avec les masses molaires moyennes obtenues à la fin de la réaction qui sont plus importantes pour le cyclohexanol (Tableau 3 page 229). Cette différence au niveau des constantes de terminaison est également visible au niveau des énergies d'activation. Les valeurs de l'énergie d'activation de terminaison sont cohérentes avec celle déterminée par Buback et Junkers pour une polymérisation du BMA en masse (Buback et Junkers 2006) ($18,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et augmentent avec l'accroissement de la viscosité finale du mélange réactionnel. Ceci s'explique par le fait que la réaction de terminaison est contrôlée par un mécanisme diffusionnel lorsque la viscosité du milieu varie peu. Ce résultat est validé avec l'effet de la concentration en monomère sur la cinétique de la terminaison. La constante de terminaison est plus importante quand la concentration initiale en monomère est de 2 M, à cause d'une plus faible viscosité du milieu réactionnel. La cinétique plus importante avec une concentration plus faible en monomère entraîne la production de polymères de masses molaires plus faibles.

La Figure IV - 5 montre que le modèle représente de façon satisfaisante les profils de puissance expérimentaux.

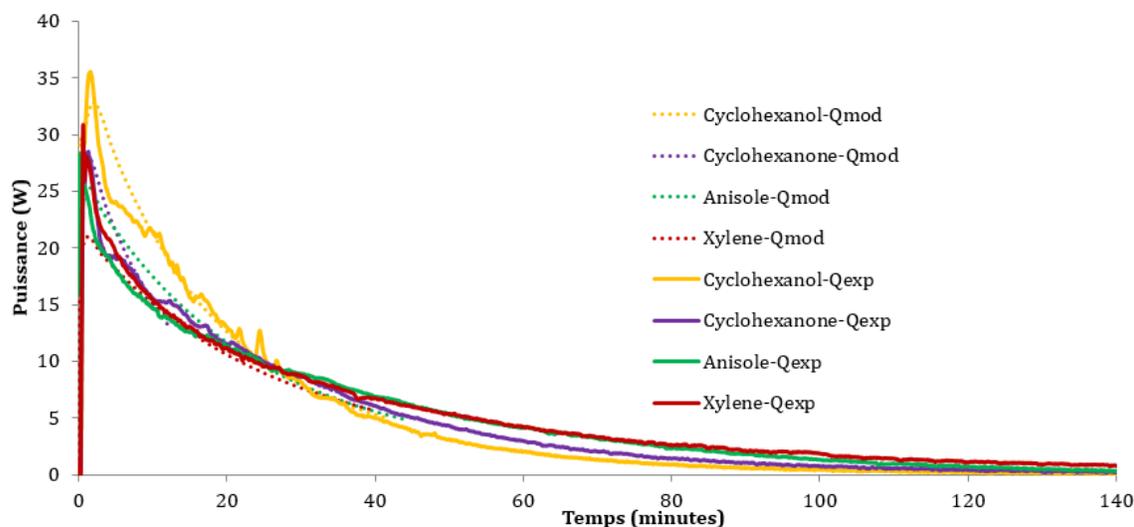


Figure IV - 5 : Profils de puissance expérimentaux et modélisés avec le modèle à étapes individuelles
Conditions opératoires : $[BMA]_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température = $110 \text{ }^\circ\text{C}$

1.2.4. Constante de dé-propagation

L'état quasi-stationnaire n'étant pas vérifié à $130 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure IV - 1), ceci suggère la présence prépondérante de réactions secondaires comme la dé-propagation. La cinétique de la dé-propagation des méthacrylates a été peu explorée. Elle a été étudiée soit en utilisant la technique PLP-SEC (Hutchinson, Paquet, et al. 1998) ou encore en mode semi-batch avec un débit d'ajout faible d'un mélange de monomère et d'amorceur. Pour une faible concentration en monomère, la dé-propagation peut avoir un effet significatif sur la cinétique globale et les propriétés du polymère à partir de $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (O'Driscoll et Burczyk 1993; Bywater 1955).

Par rapport au modèle simplifié utilisé auparavant, la prise en compte de l'étape de la dé-propagation, induit que la réaction de propagation devient ainsi une réaction réversible (cf. Tableau IV - 2) (Sharmaine Luk et Robin Hutchinson 2017). Les paramètres cinétiques de l'étape d'initiation sont ceux estimés par la méthode d'inhibition dans la section 1.2.2 de la page 136. Les paramètres cinétiques des autres étapes (A et E_a) ont été estimés ainsi que l'enthalpie de l'étape de propagation.

Le Tableau IV - 5 présente les constantes cinétiques déterminées à partir du modèle. Les résultats montrent que les constantes de propagation ne dépendent pas du solvant. Concernant la dé-propagation, les énergies d'activation correspondantes

sont similaires à celles déterminées dans la littérature par Hutchinson *et al.* (Hutchinson, Paquet, et al. 1998). La différence entre l'énergie d'activation de l'étape de propagation et celle de la dé-propagation est égale à l'enthalpie de la réaction qui est de l'ordre de $-58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui correspond à la valeur rencontrée dans la littérature et obtenue à 100 et 110 °C (Czerwinski 1992; Ben Talouba et al. 2017).

Une concentration d'équilibre $[M]_{eq}$ est définie à haute température, correspondant à la concentration pour laquelle les vitesses de propagation et de dé-propagation deviennent égales. Cette concentration d'équilibre est définie selon l'Équation IV - 9. À cette concentration la polymérisation n'avance plus. Une formule empirique pour cette concentration dans les différents solvants a été proposée (équations $[M]_{eq}$ du Tableau IV - 5). Cette formule décrit la variation de la concentration en monomère à l'équilibre en fonction du titre massique en polymère $x_{wt,p}$ a été proposée pour chaque solvant. Les taux conversion estimés à partir de $[M]_{eq}$ en utilisant les équations du Tableau IV - 5 sont concordants avec celles des taux de conversion obtenus. Cette concentration est indépendante de la concentration initiale en monomère (Grady, Simonsick, et Hutchinson 2002; W. Wang, Hutchinson, et Grady 2009) et varie seulement en fonction des facteurs qui peuvent affecter l'énergie libre de la réaction tel que le solvant (Ivin 2000).

$$[M]_{eq} = \frac{k_{dep}}{k_p} \qquad \text{Équation IV - 9}$$

Concernant la terminaison, les constantes de terminaison obtenues varient dans le même sens que les viscosités des solvants utilisés.

Tableau IV - 5 : Paramètres cinétiques de la polymérisation du BMA à haute température $[BMA]_0 = 3 M$

Solvant	Propagation			Dé-propagation	Terminaison			X_∞		
	E_p	$A_p \cdot 10^{-3}$	k_p	ΔH_p	E_{dep}	E_t	$A_t \cdot 10^{-5}$	$k_t \cdot 10^{-5}$	$[M]_{eq}$	expérimental
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	%
Xylène	22,9	3,80	4,09	-54,5	79,1	9,00	16,7	1,04	$(3,32\cdot 10^9 X_{wt,p} + 2,04\cdot 10^9) \exp(\Delta H_p/RT)$	93
Anisole	21,8	2,65	3,96	-56,9	78,7	5,53	6,47	1,24	$(1,75\cdot 10^9 X_{wt,p} + 2,84\cdot 10^9) \exp(\Delta H_p/RT)$	91
Cyclohexanone	24,8	2,74	1,65	-58,1	80,9	12,1	20,3	0,55	$(2,59\cdot 10^9 X_{wt,p} + 2,11\cdot 10^9) \exp(\Delta H_p/RT)$	100
Cyclohexanol	22,5	1,77	2,13	-58,5	79,1	14,5	19,8	0,25	$(7,39\cdot 10^8 X_{wt,p} + 2,846\cdot 10^9) \exp(\Delta H_p/RT)$	100

*les constantes de vitesse sont calculées à 130 °C

1.3. Validation des paramètres estimés

1.3.1. Calcul de la constante globale

La constante globale de la réaction de polymérisation $k_{polym,calculée}$ est calculée à partir des constantes individuelles en utilisant l'Équation I - 16. Les résultats obtenus pour une concentration initiale en monomère de 3 M sont présentés dans le Tableau IV - 6.

Tableau IV - 6 : Comparaison des constantes de vitesse estimées et calculées

Solvant	$k_{polym, estimée}$	$k_{polym, calc}$	écart relatif
	$\cdot 10^4 \text{m}^{3/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}\cdot\text{s}^{-1}$		%
Xylène	0,98	1,08	8,85
Anisole	1,22	1,33	8,36
Cyclohexanone	1,14	1,64	30,6
Cyclohexanol	1,54	1,79	13,9

*les constantes de vitesse sont calculées à 110 °C

D'après le Tableau IV - 6 l'écart relatif entre la constante calculée $k_{polym,calc}$ et celle estimée $k_{polym,estimée}$ reste faible. Ce résultat permet de valider le résultat des estimations des constantes globales ainsi qu'individuelles.

1.3.2. Rampe de température dans le RC1

La polymérisation a été réalisée en suivant une rampe de température entre 100 et 130 °C, dans le RC1, afin de valider les paramètres estimés en mode isotherme. Le logiciel d'estimation prend en compte la variation de la température enregistrée dans l'estimation des paramètres. La Figure IV - 6 montre la simulation du profil thermique. Cette figure montre que le modèle classique à 3 réactions ainsi que les paramètres estimés avec ce modèle représentent d'une façon satisfaisante le profil expérimental. Le profil modélisé diffère du profil expérimental à partir de 120 °C où les réactions secondaires commencent à s'accélérer. Le profil de la rampe de température est aussi présenté dans cette figure (T_r). Il s'agit de même pour le modèle global à une réaction, qui est validé à travers cette expérience.

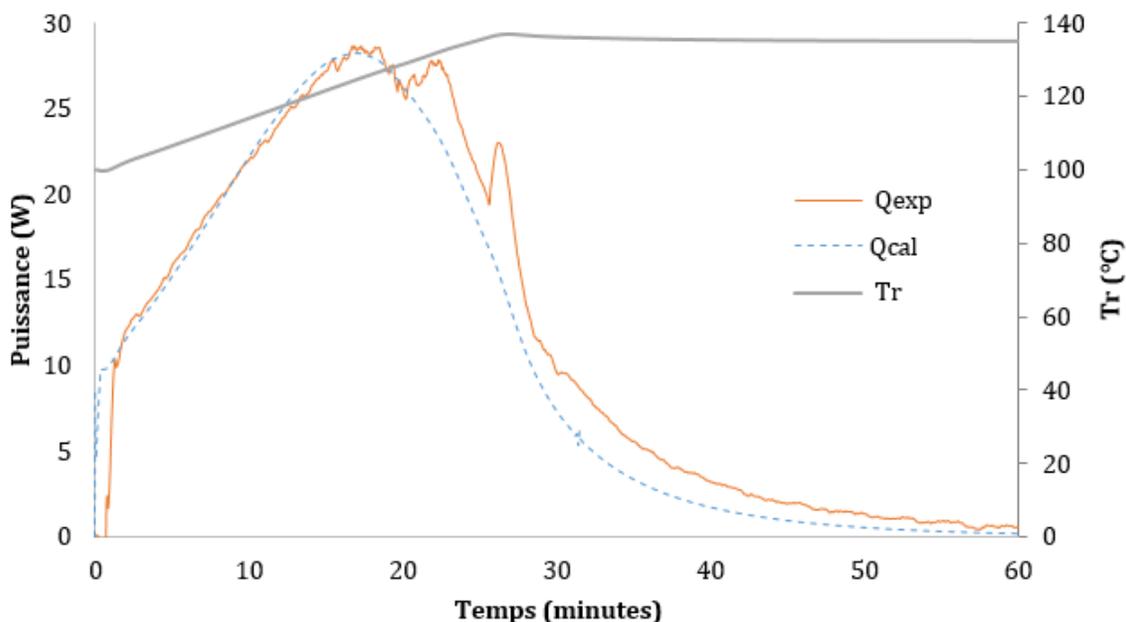


Figure IV - 6 : Profils de puissance expérimental et simulé avec le modèle à 3 étapes en présence de l'anisole ; rampe allant de 100 à 135°C en 25 minutes

1.3.3. Comparaison avec la polymérisation menée en DSC

Les synthèses ont été menées en mode dynamique en utilisant le DSC et modélisées en considérant l'équation globale (Équation I - 17).

Les paramètres estimés avec ce modèle en utilisant les expériences à 2 °C·min⁻¹ ont été vérifiés avec les expériences effectuées avec une rampe de 5 °C·min⁻¹. Les

constantes cinétiques obtenues sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par d'autres travaux sur la polymérisation en masse du MMA en DSC (Jašo et al. 2013). Les constantes cinétiques obtenues en utilisant les profils DSC (Tableau IV - 7) sont supérieures à celles obtenues en utilisant le RC1 (Tableau IV - 1 page 133), quel que soit le solvant utilisé. L'effet du solvant sur la constante globale de la réaction est similaire quelle que soit la technique d'analyse utilisée.

Tableau IV - 7 : Paramètres globaux estimés pour la polymérisation radicalaire conventionnelle du BMA en DSC ($[BMA]_0 = 3 M$)

Solvant	A	E_a	ΔH_{polym}	$k_{polym} \cdot 10^4$
	$m^{3/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot s^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	$m^{3/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot s^{-1}$
Xylène	$2,93 \cdot 10^7$	83,4	-66,1	1,25
Anisole	$8,21 \cdot 10^7$	86,6	-53,2	1,25
Cyclohexanone	$1,44 \cdot 10^8$	87,8	-54,3	1,53
Cyclohexanol	$1,15 \cdot 10^8$	86,9	-46,1	1,63

* les constantes sont calculées à 110 °C

La Figure IV - 7 présente les profils de puissance obtenus en fonction de la température pour différents solvants. Un retard du démarrage de la réaction peut être mis en évidence dû probablement à l'inhibition par l'oxygène de l'air lors de la préparation du mélange réactionnel. La Figure IV - 7 montre également la reconstruction des profils de puissance obtenus en DSC. Excepté le retard initial, le modèle représente d'une façon satisfaisante le pic maximal des profils expérimentaux.

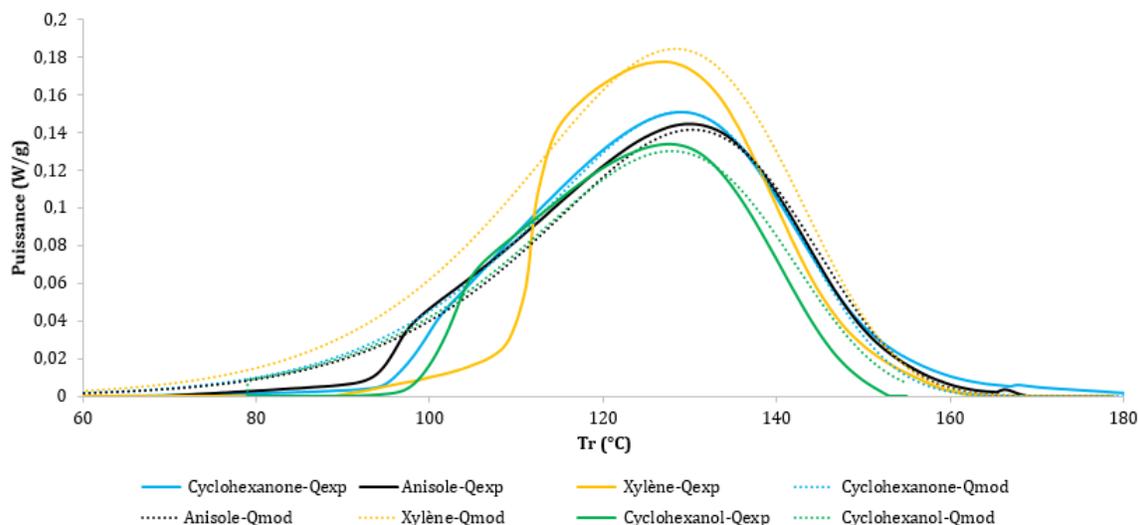


Figure IV - 7 : Profils de puissance expérimentaux (obtenus par DSC) et modélisés pour la polymérisation conventionnelle pour une rampe de $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$

La polymérisation thermique spontanée (sans TBEC) a été mise en évidence à haute température (130 °C) dans le RC1. La vitesse de ce phénomène a été estimée aussi par DSC afin mettre en évidence son importance en fonction du solvant.

Les résultats de l'estimation des paramètres cinétiques de la polymérisation thermique spontanée effectuée en DSC sont présentés dans le Tableau IV - 8. L'énergie d'activation est supérieure par rapport à celle de la polymérisation conventionnelle, entraînant des constantes de vitesses avec des ordres de grandeur de 5 à 9 fois inférieures par rapport à la polymérisation conventionnelle en présence d'amorceur. Les résultats indiquent que la polymérisation thermique spontanée est moins favorisée dans les conditions utilisées, en présence d'un amorceur de la polymérisation.

Tableau IV - 8 : Paramètres globaux estimés pour la polymérisation thermique spontanée du BMA en DSC ($[BMA]_0 = 3\text{ M}$)

Solvant	A $\text{m}^{3/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}\cdot\text{s}^{-1}$	E_a $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔH_{polym} $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$k_{\text{polym}}^* \cdot 10^7$ $\text{m}^{3/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}\cdot\text{s}^{-1}$
Xylène	$4,47 \cdot 10^{20}$	202	-14,7	1,26
Anisole	$9,57 \cdot 10^{26}$	258	-7,83	0,01
Cyclohexanone	$5,48 \cdot 10^9$	107	-22,4	14,0

Cyclohexanol	$1,21 \cdot 10^{21}$	201	-15,8	0,47
---------------------	----------------------	-----	-------	------

* les constantes sont calculées à 110 °C

La Figure IV - 8 montre que le solvant a une influence sur la température de démarrage de la polymérisation thermique spontanée, augmentant dans l'ordre suivant : cyclohexanone, cyclohexanol, xylène puis anisole. À 130 °C, la polymérisation thermique ne semble pas avoir lieu dans l'anisole mais est présente dans les autres solvants.

La Figure IV - 8 montre aussi que le modèle global représente d'une façon satisfaisante les profils expérimentaux.

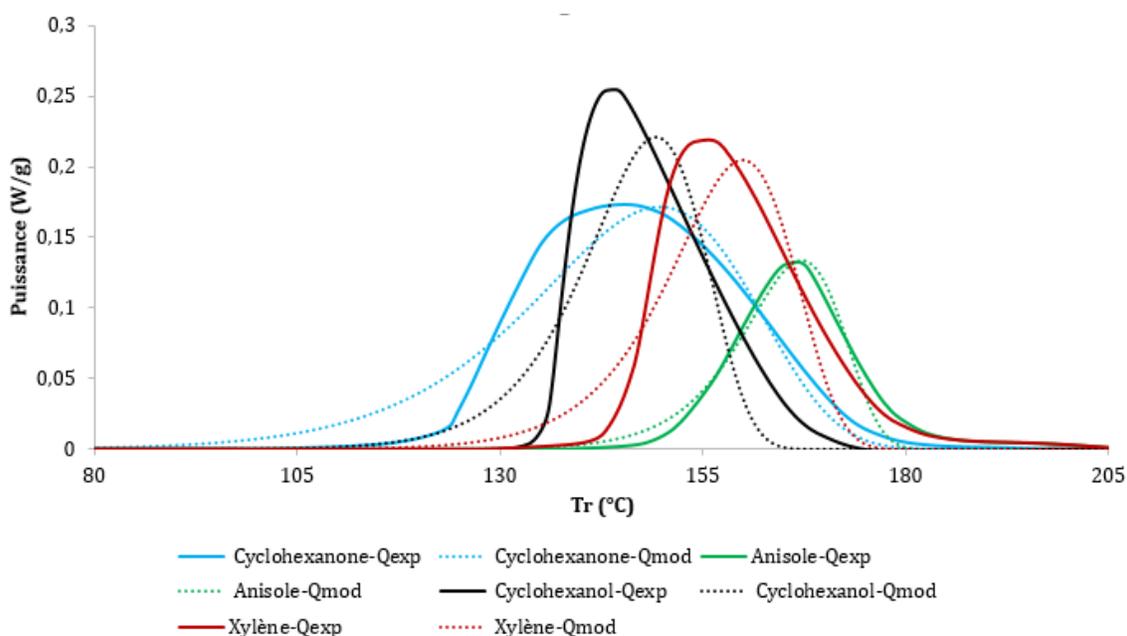


Figure IV - 8 : Profils de puissance expérimentaux (obtenus par DSC) et modélisés pour la polymérisation thermique spontanée pour une rampe de 2 °C·min⁻¹

La comparaison des résultats des paramètres globaux obtenus en DSC avec ceux obtenus en RC1 (Tableau IV - 7 et Tableau IV - 1) permet de valider la possibilité d'utiliser cette technique pour estimer les paramètres cinétiques. Le DSC peut donc être considéré aussi efficace que le RC1 pour l'estimation des paramètres cinétiques globaux de la réaction. Son efficacité est surtout intéressante dans le cas d'un milieu non agitable où l'utilisation du RC1 n'est pas possible.

2. Polymérisation contrôlée en RAFT

Dans cette partie, l'objectif est de modéliser les profils de puissance expérimentaux obtenus durant la polymérisation RAFT pour estimer les constantes cinétiques liées à l'ajout de l'agent de transfert. Dans un premier temps, les paramètres cinétiques seront estimés en considérant un modèle à une seule réaction. La deuxième étape consiste à estimer les paramètres individuels de la RAFT. L'effet du solvant et de l'agent de transfert sur la cinétique sera discuté dans un troisième temps.

2.1. Constante globale

Dans cette partie, il s'agit d'estimer la cinétique globale de la réaction en utilisant le même modèle que dans le cas de la polymérisation radicalaire conventionnelle. Les paramètres cinétiques du modèle à une réaction ainsi que la constante cinétique globale (Équation I - 17) calculée à 110 °C, obtenus en présence du CPDTC et ceux en présence du CPDB, sont présentés dans le Tableau IV - 9.

En comparant les constantes cinétiques de la réaction de polymérisation conventionnelle (Tableau IV - 1) à celles obtenues en présence de l'agent de transfert, ces constantes diminuent légèrement (jusqu'à -15 %) en présence de l'anisole, du cyclohexanol et de la cyclohexanone. Ceci n'est pas le cas en présence du xylène où la constante cinétique passe de $0,97 \cdot 10^{-4}$ à $2,46 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas du CPDTC. Les variations de la constante globale peuvent être attribuées à la variation de la constante cinétique associée à la terminaison puisque cette étape dépend de la longueur des chaînes, plus courtes durant les procédés RAFT (Goto et al. 2001). Il a été mis en évidence que la plupart des agents RAFT se comportent comme des agents de transfert idéaux, affectant peu la vitesse globale de la réaction par rapport à celle d'une polymérisation effectuée en absence du CTA (variations de l'ordre de ± 20 %) (Moad et al. 2000). Les résultats sont cohérents avec la littérature, excepté pour le xylène.

Tableau IV - 9 : Paramètres globaux estimés pour la polymérisation RAFT du BMA en solution

Solvant	CTA	ΔH_{polym} kJ·mol ⁻¹	E_a kJ·mol ⁻¹	$A \cdot 10^{-7}$ m ^{3/2} ·mol ^{-1/2} ·s ⁻¹	$k_{polym} \cdot 10^4$
Xylène	CPDTC	-57,31	83,39	5,81	2,46
	CPDTC	-51,80	80,72	1,08	1,07
Anisole	CPDB	-47,60	81,13	1,05	0,91
Cyclohexanone	CPDTC	-47,530	87,02	8,27	1,12
	CPDTC	-51,49	88,68	16,2	1,30
Cyclohexanol	CPDB	-56,46	84,19	2,96	0,98

* les constantes sont calculées à 110 °C

En comparant les constantes cinétiques obtenues en présence du CPDTC à celles obtenues en présence du CPDB dans les mêmes conditions opératoires, la constante cinétique globale en présence du CPDB est inférieure à celle en présence du CPDTC. (écart est de 19 % en présence de l'anisole et de 25 % dans le cas du cyclohexanol). L'accélération de la cinétique de la réaction en présence du CPDTC par rapport à celle en présence du CPDB a déjà été mise en évidence à travers les profils de puissance (présentés dans le Chapitre III : Figure III - 6, page 102).

L'effet du solvant est similaire à celui observé en polymérisation conventionnelle, quel que soit l'agent de transfert. En effet, la polymérisation en présence du cyclohexanol a une constante cinétique globale supérieure à celle en présence de l'anisole avec les deux agents de transferts utilisés. Il s'agit aussi d'un résultat concordant avec les profils de puissance présentés dans le Chapitre III (Figure III - 9)

2.2. Inhibition

Un protocole expérimental similaire à celui effectué dans le cas de la polymérisation conventionnelle a été mené pour déterminer les constantes d'initiation. La seule modification est l'ajout du CTA avant ceux de l'inhibiteur et de l'amorceur durant un intervalle de temps inférieur à une minute pour éviter les réactions secondaires potentielles.

Un exemple des profils de puissance obtenus dans le cas du CPDTC et du CPDB est montré dans la Figure IV - 9. Le premier pic correspond à l'ajout de l'inhibiteur et le second correspond à l'amorceur.

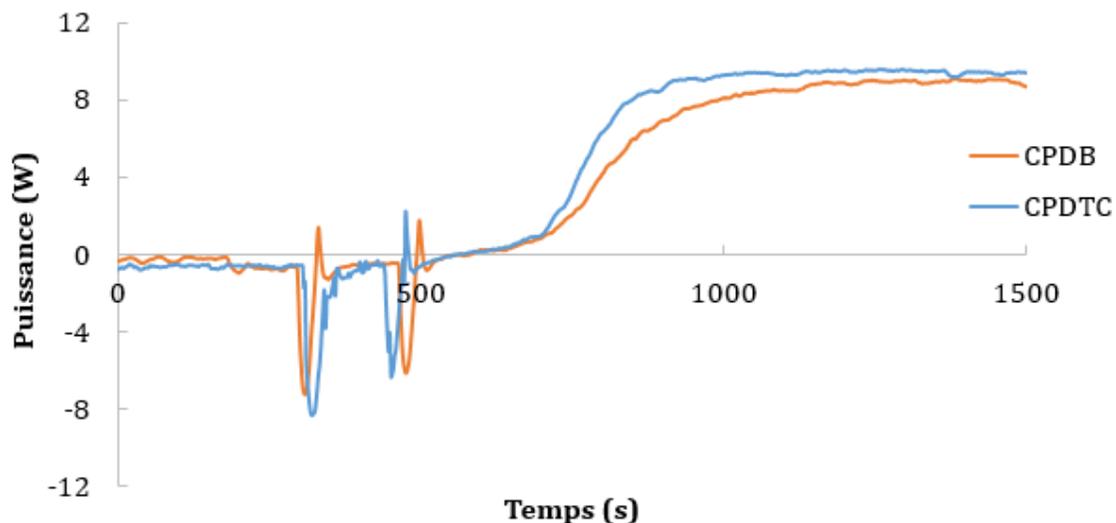


Figure IV - 9 : Profils de puissance obtenus par la méthode d'inhibition en présence de l'agent de transfert de chaîne

La concentration des radicaux présents dans le milieu a été calculée en utilisant l'Équation IV - 5 et l'Équation I - 19 (section 1.2.2 page 136). Si la vitesse d'initiation est calculée dans ce cas, elle sera inférieure à celle obtenue durant la polymérisation conventionnelle, puisque le nombre de radicaux disponibles pour la propagation est plus faible en présence de l'agent de transfert. Ce dernier est chargé de les transformer en forme dormante via l'étape du pré-équilibre. La concentration en radicaux est présentée dans le Tableau IV - 10.

Tableau IV - 10 : Concentrations des radicaux calculées par la méthode d'inhibition en présence de l'anisole

CTA	Température °C	$r_i \cdot 10^3$ mol·m ⁻³ ·s ⁻¹	[radicaux]·10 ³ mol·L ⁻¹
Sans	100	1,05	17,2
	110	3,54	17,2
CPDTC	100	0,81	7,87
	110	3,31	9,7
CPDB	100	1,18	9,88
	110	3,30	9,77

2.3. Étape de pré-équilibre et d'équilibre

Dans un procédé RAFT, un modèle complet doit prendre en compte 49 réactions d'addition (cinétiquement distinctes) et 49 réactions de fragmentation. Ces réactions sont en complément des réactions de ré-initiation, d'initiation, de propagation, de terminaison et de transfert. La plupart des études rapportées dans la bibliographie ont réduit ces réactions par 2 ou 4 étapes (Coote, Krenske, et Izgorodina 2006). Ainsi, en plus du modèle de la polymérisation radicalaire classique, le modèle simplifié d'une polymérisation RAFT repose sur 2 équilibres donnés dans la Réaction I - 16 et la Réaction I - 17 (Barner-Kowollik et al. 2006; Vana 2007).

2.3.1. Modélisation et hypothèses

Le modèle considéré dans cette thèse est celui du Tableau IV - 11.

Tableau IV - 11 : Modèle cinétique simplifié de la polymérisation RAFT

		Réaction	Expression de la vitesse
Initiation	Équation IV - 10	$I \rightarrow 2A \bullet$	$2fk_d[I]$
Propagation	Équation IV - 11	$P_n \bullet + M \rightarrow P_{n+1} \bullet$	$k_p[P_n \bullet][M]$
Pré-équilibre	Équation IV - 12	$P_n \bullet + Z - R \rightarrow P_n - Z + R \bullet$	$k_{tr,0}[P_n \bullet][Z - X]$
Équilibre	Équation IV - 13	$P_m \bullet + P_n - Z \rightleftharpoons P_n - Z \bullet - P_m$	$k_{add}[P_m \bullet][P_n - Z] - k_{frag}[P_n - Z \bullet - P_m]$
Terminaison	Équation IV - 14	$P_n \bullet + P_m \bullet \rightarrow P_{n+m}$	$k_t[P_n \bullet][P_m \bullet]$

Où les constantes cinétiques k_d , k_p , $k_{tr,0}$, k_{add} , k_{-add} et k_t suivent la loi d'Arrhenius.

L'étape de ré-initiation, correspondant à l'attaque du monomère par le radical $R \bullet$, n'est pas présentée dans le Tableau IV - 11. Les radicaux $P_{n+1} \bullet$, $A \bullet$, $P_n \bullet$ et $P_m \bullet$, $R \bullet$ sont considérés similaires pour la modélisation.

Plusieurs hypothèses ont été avancées afin de modéliser ce système :

- Les constantes cinétiques des étapes de propagation et d'initiation sont utilisées directement dans le modèle à partir des estimations faites en absence de l'agent de transfert, puisque la cinétique de ces étapes ne varie pas en présence du CTA (Moad et al. 2000).
- Toutes les constantes cinétiques sont considérées indépendantes de la longueur des chaînes.
- Dans les calculs, il a été supposé que le radical intermédiaire ne subit pas de réaction autre que la fragmentation. Normalement, des réactions secondaires comme les terminaisons croisées peuvent avoir lieu. Cependant, la vitesse des réactions de terminaison du radical intermédiaire est inférieure à celle du radical en propagation, permettant de supposer que l'effet de la réaction de terminaison du radical intermédiaire est négligeable (Gao et Zhu 2011). De plus, dans le cas des trithiocarbonates, comme le CPDTC, les produits de

terminaison contenant des intermédiaires RAFT sont absents selon Desmet *et al.* Ainsi, l'hypothèse selon laquelle les terminaisons croisées sont négligeables paraît raisonnable dans notre étude (Desmet *et al.* 2018).

- La constante de terminaison estimée prend en compte les terminaisons croisées ainsi que les terminaisons conventionnelles. Des hypothèses similaires ont été considérées par d'autres travaux (Barner-Kowollik *et al.* 2006; Monteiro *et de* Brouwer 2001).
- L'enthalpie de l'étape de pré-équilibre (Équation IV - 12) et celle de l'équilibre (Équation IV - 13) sont considérées égales.
- L'étape de ré-initiation a la même cinétique que l'étape de propagation. Selon Moad (Moad 2014), la constante de ré-initiation est supérieure ou égale à celle de la propagation pour une RAFT efficace. Dans ses travaux, il a estimé la valeur de la constante de ré-initiation du MMA par un groupe cyanopropyle à 60 °C à $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ contre $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la constante de propagation.
- La plupart des $C_{tr,0}$ dans la littérature sont obtenues en supposant $C_{-tr,0}$ et $k_{frag,0,a}$ nuls ou négligeables (Keddie *et al.* 2012; Moad, Rizzardo, *et* Thang 2008). Cette hypothèse sera aussi considérée dans ce travail.

2.3.2. Modélisation de la cinétique en présence du CPDB

Dans le cas du CPDB, les paramètres cinétiques ont été estimés pour la polymérisation RAFT du BMA dans deux solvants : l'anisole et le cyclohexanol.

Le Tableau IV - 12 présente les paramètres cinétiques estimés des étapes de pré-équilibre, d'équilibre et de terminaison ainsi que les constantes cinétiques correspondantes calculées à 110 °C. Aucun effet du solvant ne peut être mis en évidence à travers les résultats du Tableau IV - 12.

Tableau IV - 12 : Constantes cinétiques dans le cas du CPDB comme CTA

	Pré-équilibre				Équilibre						Terminaison		
	$E_{tr,0}$ kJ·mol ⁻¹	$A_{tr,0}$ m ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	$k_{tr,0}$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta H_{tr,0}$ kJ·mol ⁻¹	E_{add} kJ·mol ⁻¹	A_{add} m ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	k_{add} kJ·mol ⁻¹	E_{frag} kJ·mol ⁻¹	A_{frag} s ⁻¹	k_{frag} s ⁻¹	E_t kJ·mol ⁻¹	$A_t \cdot 10^{-6}$ m ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	$k_t \cdot 10^{-3}$ m ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹
Anisole	6,04	86	12,98	-8,50	4,44	872	216	12,94	6,62	0,113	8,26	2,268	169
Cyclohexanol	5,97	84	12,99	-8,49	4,31	132	34,1	12,80	6,67	0,119	8,43	2,395	170

Les énergies d'activation obtenues sont inférieures à celle de l'étape de propagation ; ceci implique un bon contrôle de la RAFT (Goto et al. 2001; Monteiro 2005). Ce contrôle a été aussi mis en évidence à travers les masses molaires et PDI obtenus.

Les énergies d'activation obtenues, pour l'étape de pré-équilibre, sont inférieures aux valeurs reportées dans la littérature. Barner-Kowollik *et al.* (Barner-Kowollik, Quinn, Nguyen, et al. 2001) ont estimé une valeur de l'énergie d'activation pour l'étape de pré-équilibre de la polymérisation en masse du MMA en présence du cumyl phényle dithioacétate. Cette énergie d'activation est de 26 kJ·mol⁻¹. Ceci peut s'expliquer par la différence au niveau du CTA utilisé et des conditions opératoires (polymérisation en masse), et étant donné que le CPDB est plus efficace que le cumyl phényle dithioacétate, une plus faible énergie d'activation peut être acceptable (Chiefari et al. 2003).

Les constantes calculées pour l'étape de pré-équilibre du Tableau IV - 12 sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature (Barner-Kowollik, Quinn, Nguyen, et al. 2001). Un coefficient de transfert $C_{tr,0}$ de 5,2 à 110 °C peut être calculé dans cette étude, ce qui est concordant avec le coefficient $C_{tr,0} \approx 25$ trouvé pour la polymérisation du MMA en présence du CPDB à 60 °C dans du benzène en utilisant un ratio CPDB/AIBN de 2 (Chong et al. 2003).

La Figure IV - 10 montre que le modèle proposé représente de façon satisfaisante les profils de puissance expérimentaux.

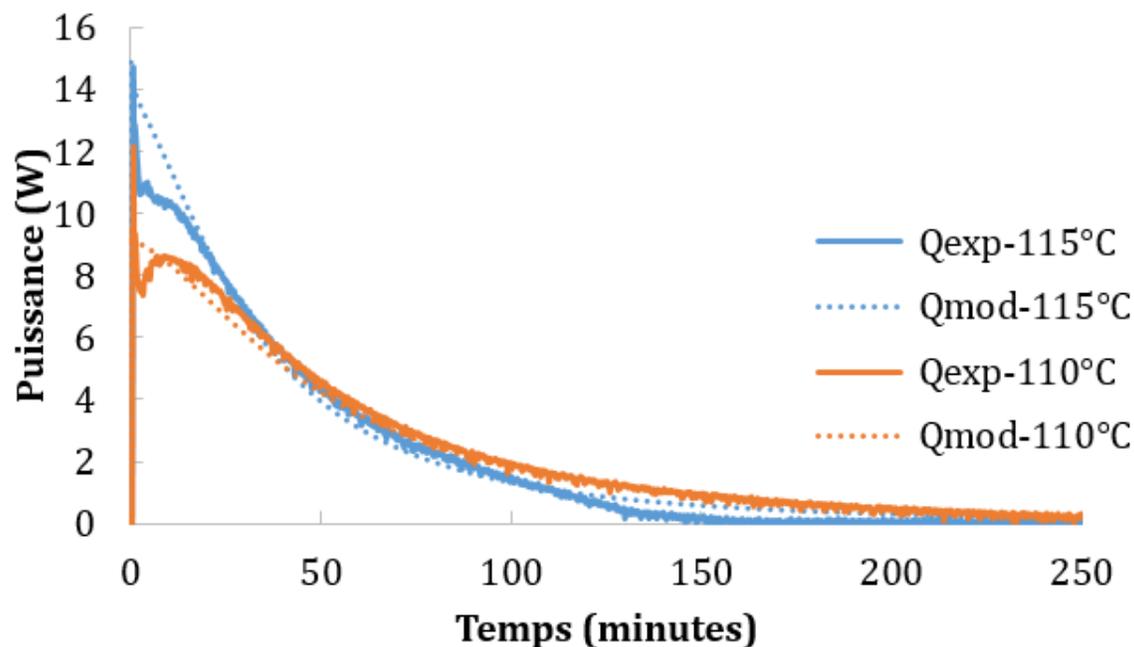


Figure IV - 10 : Profils de puissance expérimentaux et modélisés pour la polymérisation RAFT en présence du CPDTC comme CTA et de l'anisole comme solvant

2.3.3. Modélisation de la cinétique en présence du CPDTC

Dans le cas du CPDTC, les paramètres cinétiques ont été estimés pour la polymérisation RAFT du BMA dans les 4 solvants. Le Tableau IV - 13 montre les paramètres cinétiques estimés pour l'étape de pré-équilibre, de l'équilibre et de la réaction de terminaison. Les travaux de Desmet *et al.* (Desmet et al. 2018) sur la polymérisation contrôlée du styrène par le CPDTC suggère que l'énergie d'activation de l'addition du radical sur l'agent RAFT-polymérique (l'étape d'équilibre) est de $15,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles estimées dans ce travail. De plus, l'énergie d'activation obtenue pour l'étape de pré-équilibre est similaire à celle obtenue par Barner-Kowollik *et al.* (Barner-Kowollik, Quinn, Nguyen, et al. 2001)

Pour l'équilibre principal, les constantes cinétiques sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par Barner-Kowollik *et al.* (Barner-Kowollik, Quinn, Morsley, et al. 2001) lors de la polymérisation du styrène en présence du dithiobenzoate de cumyl. De plus, la constante de transfert des dithiobenzoates est supérieure à celle des trithiocarbonates (Chiefari et al. 2003). Ceci est en accord

avec les constantes de transfert trouvées dans le Tableau IV - 12 et le Tableau IV - 13.

Tableau IV - 13 : Constantes cinétiques dans le cas du CPDTC comme CTA

	Pré-équilibre				Équilibre						Terminaison		
	$E_{tr,0}$ kJ·mol ⁻¹	$A_{tr,0} \cdot 10^{-3}$ m ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	$k_{tr,0}$	$\Delta H_{tr,0}$ kJ·mol ⁻¹	E_{add} kJ·mol ⁻¹	A_{add} m ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	k_{add}	E_{frag} kJ·mol ⁻¹	A_{frag}	k_{frag} s ⁻¹	E_t kJ·mol ⁻¹	A_t m ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	k_t
Anisole	22,0	5,8	5,76	-14	10,5	465	17,0	24,1	0,493	0,171	4,45	422 980	26 107
Cyclohexanol	17,6	4,1	15,9	-4,5	8,79	182	11,6	13,3	330	0,0076	1,87	47 014	104 402
Cyclohexanone	17,5	1,6	6,72	-21	21,2	148 741	189	41,7	4 274	0,0086	3,29	34 815	12 383
Xylène	19,5	3,7	8,14	-13	21,2	146 082	190	38,5	4 120	0,023	13,6	664 055	9 211

Les résultats du Tableau IV - 13 montre que le solvant a un effet sur la cinétique de la RAFT dans le cas du CPDTC. Le cyclohexanol présente la cinétique la plus importante dans le cas du pré-équilibre. Alors que, pour l'équilibre principal, l'effet du solvant sur les étapes d'addition et de fragmentation ne présente pas une tendance claire. Cet effet n'a pas pu être comparé à d'autres travaux étant donné que peu de travaux abordent la polymérisation RAFT en solution et ces derniers se focalisent exclusivement sur la cinétique apparente de la réaction (Benaglia et al. 2005; Wood et al. 2007; Cauët et Wooley 2010). Seuls les ordres de grandeurs des constantes cinétiques ont pu être vérifiés.

La Figure IV - 11 montre que le modèle représente de façon satisfaisante les profils de puissance expérimentaux. En plus de la présence du CTA, la température relativement élevée à laquelle est effectuée la synthèse dans ces travaux favorise les autres réactions de transfert (non modélisées). Ces réactions ont été peu étudiées dans la littérature (Favier et Charreyre 2006). Un effet des impuretés déjà présentes dans le CTA ou provenant de sa décomposition a été aussi discuté (Favier et Charreyre 2006). L'effet de la nature de l'amorceur s'ajoute aussi, car les peroxydes peuvent oxyder les composés thiocarbonylthio (Vana et al. 2002). Enfin, il a déjà été mis en évidence que les limites diffusionnelles diminuent le contrôle de la RAFT sur la polymérisation (Rybel et al. 2017). Cependant, le modèle proposé ne prend pas en compte le fait que la cinétique de la RAFT peut être affectée par la diffusion.

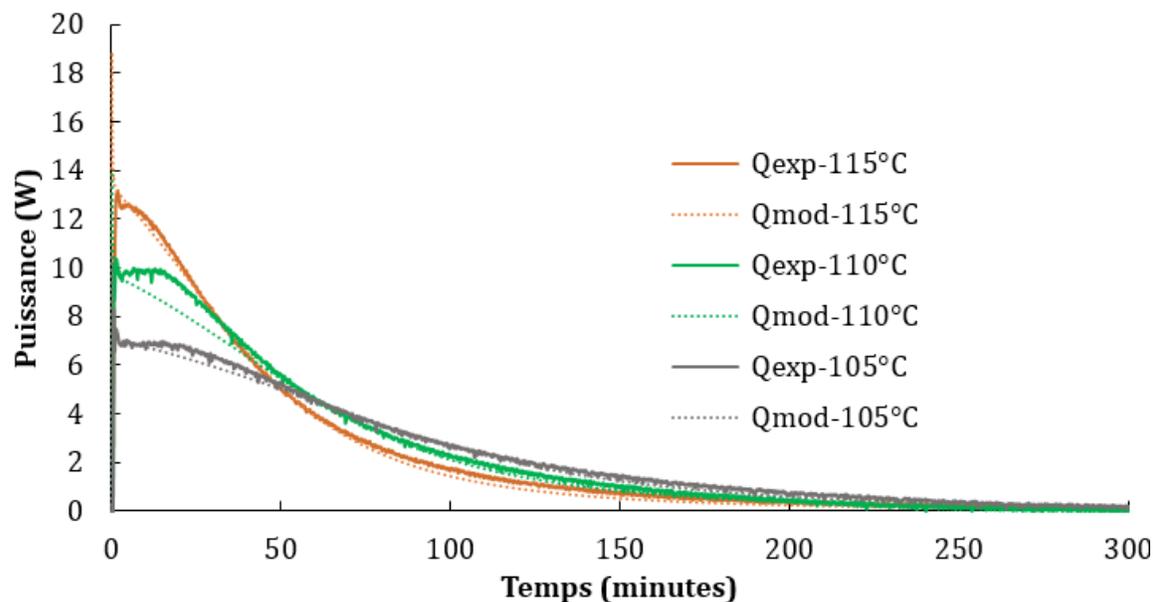


Figure IV - 11 : Profils de puissance expérimentaux et modélisés durant la RAFT
Conditions opératoires : solvant = xylène, $[BMA]_0 = 3 M$, $CPDTC/TBEC = 2$

2.4. Validation des paramètres estimés

Une validation du modèle, ainsi que des paramètres estimés, a été effectuée en réalisant une synthèse avec une rampe de température T_r entre 100 et 130 °C dans le RC1. En effectuant une simple simulation, tout en gardant le modèle et les paramètres estimés précédemment, le résultat obtenu est présenté dans la Figure IV - 12. Le modèle choisi ainsi que les paramètres obtenus représentent d'une façon assez satisfaisante le signal thermique expérimental. À partir de 120 °C, le modèle choisi et le profil modélisé représentent moins le profil expérimental. Ceci peut être dû aux réactions secondaires comme la dé-propagation, les réactions de transfert avec le solvant et la décomposition du CTA. Ces réactions ne sont pas représentées par le modèle choisi et s'accroissent à haute température.

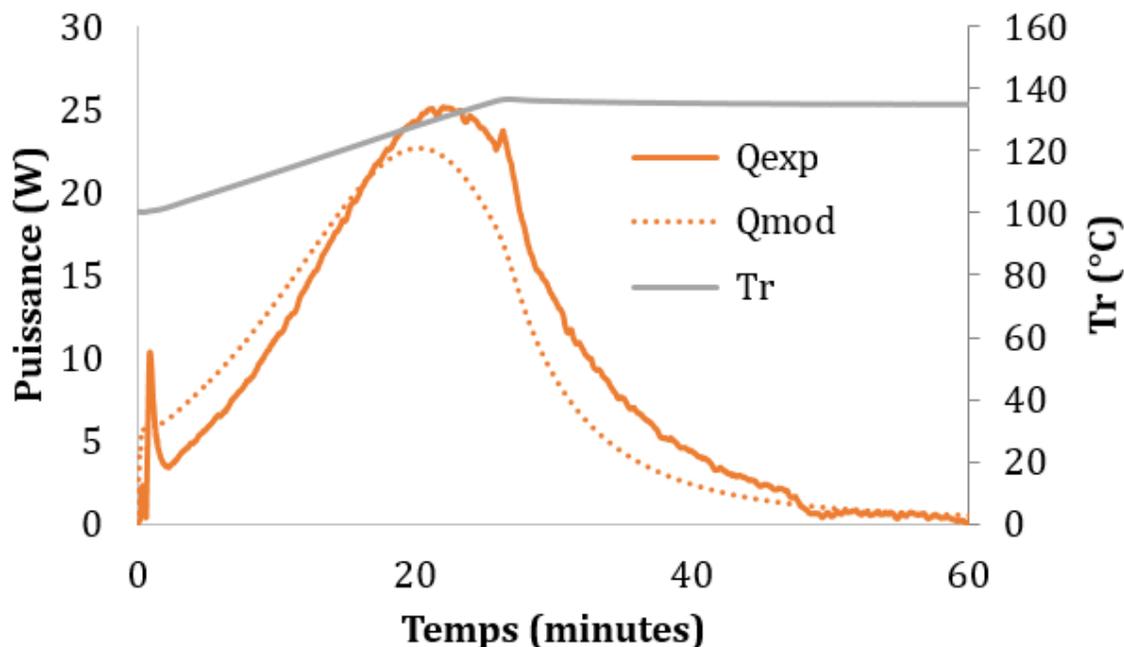


Figure IV - 12 : Profils expérimental et simulé de l'expérience réalisée en RAFT en mode dynamique
Conditions opératoires : solvant = anisole, $[BMA]_0 = 3 \text{ M}$, $CPDTC/TBEC = 2$

Le modèle choisi, ainsi que les paramètres estimés ont été utilisés pour reconstruire le profil de puissance obtenu avec différents ratios CTA/TBEC (Figure IV - 13). La Figure IV - 13 montre que le modèle choisi permet de représenter d'une façon satisfaisante les profils expérimentaux réalisés avec différents ratios CTA/TBEC. Le profil correspondant à un ratio CTA/TBEC = 10 est le mieux représenté par le modèle. Ceci peut s'expliquer par le fait que les hypothèses considérées pour ce modèle, ont davantage de validité avec le ratio de 10. En effet, ce ratio correspond à une polymérisation RAFT théoriquement plus vivante qu'avec les autres ratios, minimisant l'occurrence des réactions secondaires (non considérées par le modèle). De plus les réactions de terminaison conventionnelles deviennent prépondérantes dans ce cas. La vitesse de ces réactions n'a pas été estimée avec précision, étant donné que la constante de terminaison obtenue prend en compte toutes les réactions de terminaison qui n'ont pas pu être estimées.

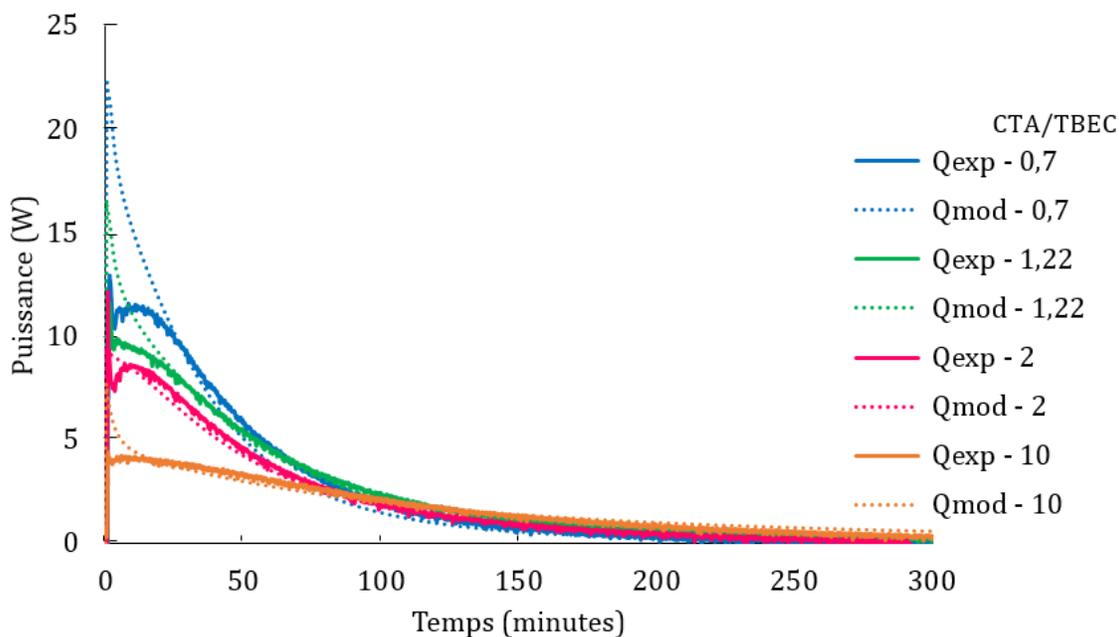


Figure IV - 13 : Profils de puissance expérimentaux et modélisés durant la RAFT
 Conditions opératoires : solvant = anisole, $[BMA]_0 = 3 M$, température : 110 °C, CTA : CPDTC

Une étude de sensibilité sur les constantes cinétiques de pré-équilibre et d'équilibre a été menée. À l'issue de cette étude il a été mis en évidence que la constante de transfert de l'étape de pré-équilibre était sensible à sa réduction d'un facteur de 1000 mais non pas à son augmentation. Ce résultat est en accord avec d'autres études qui supposent que la constante apparente de pré-équilibre (supposant que le pré-équilibre est une réaction totale) sous-estime cette constante (Chiefari et al. 2003; Chong et al. 2003).

Dans le même temps, pour l'équilibre principal, la constante d'addition dans le sens direct (qui produit l'intermédiaire) est sensible à sa multiplication d'un facteur de 1000 (Figure 7 page 235). Ceci permet de conclure que dans ce cas la valeur de la constante de transfert de l'équilibre constitue la valeur maximale de cette constante.

Conclusion

À travers les résultats de ce chapitre, les paramètres cinétiques des différents systèmes réactionnels ainsi que l'effet du solvant dans chaque cas ont été mis en évidence. Ces résultats viennent confirmer les résultats expérimentaux observés sur les profils de puissance. Ces résultats aussi sont en concordance avec ceux rencontrés dans la littérature, même si dans le cas de la RAFT les études déjà réalisées qui traitent de l'effet du solvant sur la cinétique sont limitées. Dans le cas du CPDB, aucun effet du solvant sur la cinétique n'a été mis en évidence. Ce constat est renforcé par le fait que les masses molaires obtenues dans les 2 solvants sont similaires. Par contre, dans le cas du CPDTC, l'effet du solvant ne montre pas une tendance claire.

Les résultats ont montré aussi la robustesse du modèle global et de la méthode utilisée en comparant les paramètres cinétiques estimés à travers les profils de puissance récupérés par deux calorimètres différents : le calorimètre réactionnel et le microcalorimètre. Ce résultat permet de valider les résultats des deux calorimètres. Le microcalorimètre peut donc être utilisé avec confiance dans les systèmes qui ne sont pas exploitables dans le calorimètre réactionnel, comme dans le cas de la polymérisation de l'AESO.

Le chapitre suivant sera consacré à l'étude de la réaction de polymérisation radicalaire du BMA en mode adiabatique, afin de mener une étude de sécurité. L'effet du solvant sera aussi abordé. Un autre type de calorimètre sera utilisé pour comparer les résultats obtenus dans ce chapitre.

CHAPITRE V : Sécurité de la réaction

1. Généralités sur la sécurité de la polymérisation

1.1. Emballage thermique

Barton et Nolan ont reporté que 48 % de la totalité des réactions d'emballage thermique qui ont eu lieu entre 1962 et 1987 en Angleterre sont dus à la réaction de polymérisation (Barton et Nolan 1989). Selon la base de données française ARIA (Analyse, Recherche et Information sur les Accidents), entre 2005 et 2010, 352 accidents impliquant des sites de production de polymères ont eu lieu (Pasquet 2017). De plus, d'après la Figure V - 1, la plus grande proportion des incidents dans l'industrie chimique survient dans des procédés de polymérisation (Saada, Patel, et Saha 2015).

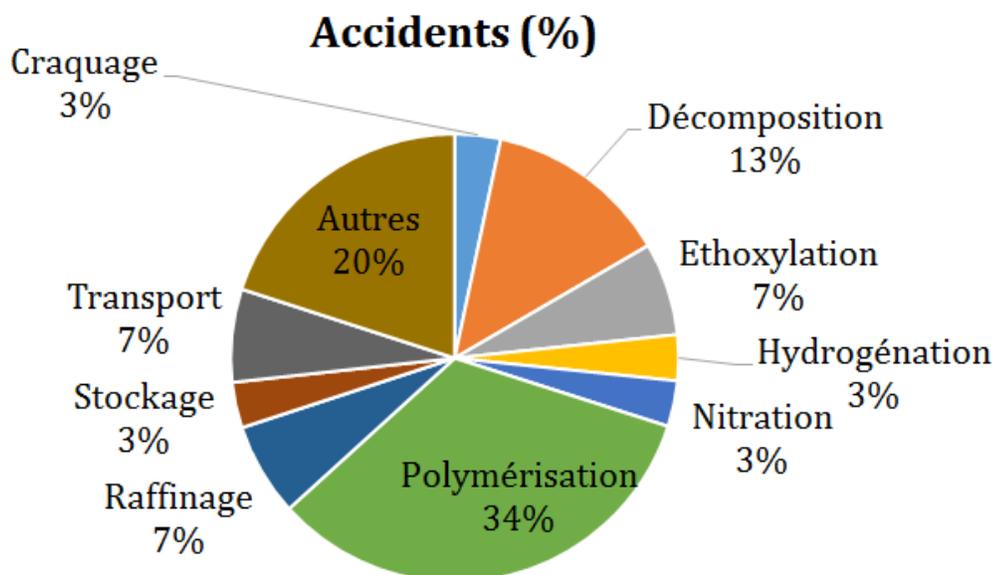


Figure V - 1 : Proportion des accidents selon les procédés mis en œuvre entre 1988 et 2013 (Saada, Patel, et Saha 2015)

Les accidents ont eu lieu durant les étapes de production, transport ou stockage. Ces accidents sont essentiellement dus à un emballage thermique. Ce dernier se produit parce que la chaleur dégagée par un processus n'est pas efficacement évacuée : la vitesse à laquelle la chaleur est évacuée augmente linéairement avec la température mais la vitesse à laquelle la chaleur est produite augmente exponentiellement. Cette chaleur en excès peut présenter des risques pour l'opération en s'accumulant dans la masse réactionnelle et en augmentant ainsi la

température et la vitesse de réaction du processus. L'emballement thermique peut avoir pour conséquence finale une prise en masse du réacteur (Barton et Nolan 1989). Le risque majeur résultant d'un emballement de la réaction de polymérisation est l'augmentation rapide de la température causant une augmentation brusque de la pression provoquée par les vapeurs des composés volatils et de la décomposition de certains des produits gazeux. Cette augmentation de pression peut causer la libération d'une quantité importante de vapeurs inflammables et pouvant entraîner des explosions (Casson, Snee, et Maschio 2014). Les écarts sont généralement dus à un refroidissement insuffisant, à un non-respect du protocole, à la présence d'impuretés, à un manque de compréhension de la cinétique du procédé ou à des erreurs de fonctionnement (Y. Lu et al. 2010).

1.2. Inhibition de la réaction

Durant une réaction de polymérisation, quand un emballement est détecté, des inhibiteurs de réaction peuvent être introduits pour arrêter la réaction en éliminant les radicaux libres qui se propagent. Le bon choix de l'inhibiteur pour chaque système réactionnel et le mélange homogène rapide de l'inhibiteur avec le mélange réactionnel sont des conditions fondamentales pour l'arrêt de la réaction (Saada, Patel, et Saha 2015).

Parmi les techniques qui peuvent être utilisées pour refroidir un réacteur industriel, il est possible de réaliser :

- le refroidissement direct par ajout de solvant froid ;
- le refroidissement indirect en utilisant un transfert de chaleur à travers les parois du réacteur ou en utilisant un système de refroidissement interne ;
- le refroidissement en utilisant la chaleur latente d'évaporation d'un solvant (Stoessel 2008).

1.3. Scénario et critères d'évaluation du risque d'emballement thermique

La Figure V - 2 décrit un scénario général d'emballement thermique des réactions chimiques, adapté aux réactions de polymérisation. Il est supposé que, pendant que

la réaction est à la température de réaction, une panne de refroidissement se produit. La température va augmenter proportionnellement à la quantité de monomère n'ayant pas réagi. À la fin de cette période en raison de la température anormalement élevée, des réactions secondaires de décomposition peuvent être déclenchées et la chaleur produite par ces réactions peuvent aboutir à une augmentation supplémentaire de la température. Afin de déterminer la température maximale qui peut être atteinte suite à un emballement de la réaction de synthèse, le concept de *MTSR* (*Maximum Temperature of the Synthesis Reaction*) est applicable (Stoessel 2008).

Généralement les réacteurs industriels sont utilisés à des températures pour lesquelles la réaction est rapide. Une augmentation de la température au-dessus de la température du procédé peut causer une auto-accélération de la réaction pendant un temps court (Stoessel 2008). La détermination du *Time to Maximum Rate under adiabatic conditions* (TMR_{ad}) est généralement utilisée pour les réactions de décomposition, et peut être appliquée aux réactions de polymérisation.

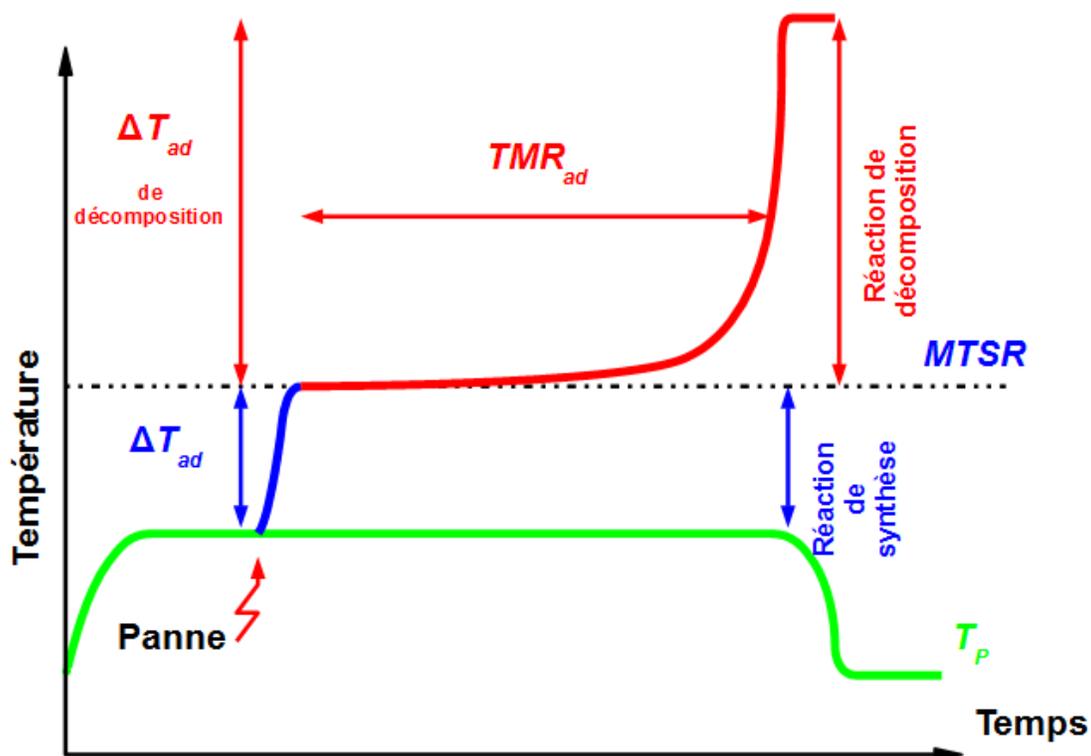


Figure V - 2 : Scenario d'un emballement thermique

Pour les réactions chimiques présentant un risque d'emballement thermique, 4 niveaux de température sont à définir :

- La température du procédé (T_p) est la température initiale dans le scénario de panne de refroidissement.
- La $MTSR$ dépend essentiellement du degré d'accumulation de monomère non converti.
- La MTT (*Maximum Temperature for Technical reasons*) représente les limites techniques des équipements. Dans une polymérisation en solution, la MTT est la température d'ébullition du solvant.
- La température pour laquelle le TMR_{ad} est de 24 heures (T_{D24}).

Ces 4 températures permettent de diviser le scénario en 5 classes différentes, allant du moins critique (1) au plus critique (5) (Figure V - 3). Ces critères permettent de réaliser des évaluations des risques afin de concevoir des systèmes de contrôle plus

efficaces pour prévenir les risques d'emballement lors de la préparation, de la transformation, du stockage et de l'expédition (Stoessel 2008).

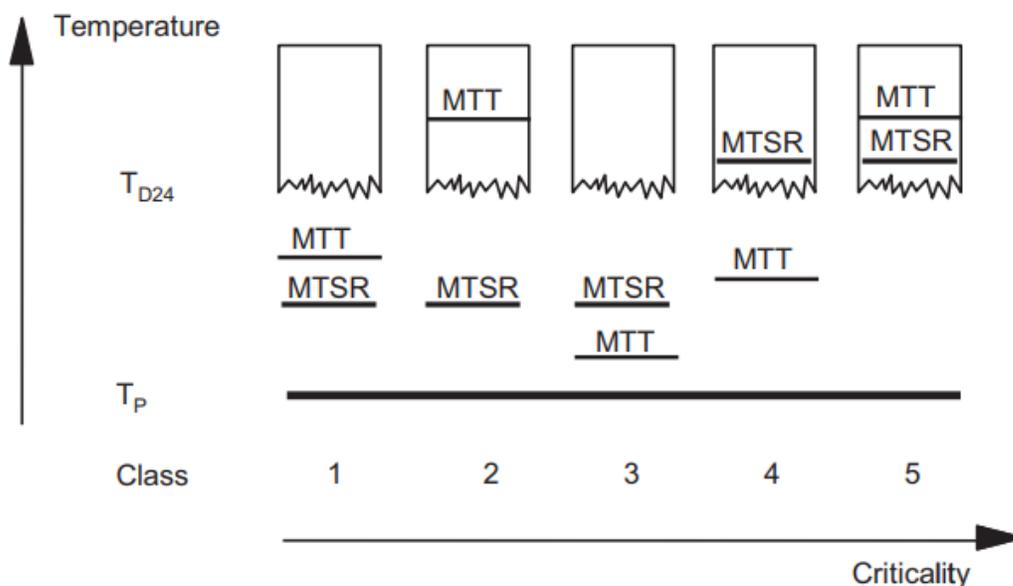


Figure V - 3 : Classes critiques du scénario d'emballement thermique (Stoessel 2008)

2. Études en mode adiabatique

Plusieurs études en calorimétrie ont été utilisées afin d'évaluer les risques des réactions de polymérisation. Whiting et Tou (Whiting et Tou 1982) ont évalué les risques liés à la polymérisation du styrène en abordant le sujet de l'inertie thermique en utilisant un calorimètre adiabatique (ARC) qui génère les profils de température et de pression en fonction du temps. Frurip *et al.* (Frurip et al. 1995) ont évalué le comportement thermique de la polymérisation du styrène en présence de différentes concentrations en peroxydes. Fujita *et al.* (Fujita et al. 2019) ont utilisé la même technique pour étudier l'emballement thermique de la polymérisation de l'acide acrylique. Maschio *et al.* (Maschio et al. 1999) ont utilisé la calorimétrie adiabatique pour déterminer directement les paramètres de sécurité de la polymérisation du MMA.

Le principe de fonctionnement du calorimètre adiabatique ARC est présenté au Chapitre II, §2.3 page 75. La polymérisation en solution du BMA est étudiée dans cette partie en utilisant l'ARC. Même si l'utilisation d'un solvant réduit la

concentration et la viscosité du milieu, la complexité du milieu augmente aussi. Ceci est dû à l'ajout d'une espèce pouvant être volatile et inflammable, et modifiant également les propriétés du mélange réactionnel (capacité calorifique, pression de vapeur, conductivité...).

Dans cette partie l'étude de sécurité sera menée afin de mettre en évidence l'effet du solvant sur les polymérisations thermiques spontanées, conventionnelle et RAFT.

Les données obtenues durant les étapes de *Heat-Wait-Search* seront omises des profils. De plus, le temps présenté sera décalé en réglant le temps de début de détection l'exothermie à 0 min, afin de mieux visualiser la différence entre les profils.

L'exploitation des profils obtenus permet d'obtenir le tracé du TMR_{ad} en fonction de la température. La température pour un TMR_{ad} correspondant à 24 heures permet d'obtenir la T_{D24} .

2.1. Effet de la masse de l'échantillon

La Figure V - 4 montre le profil de la température en fonction du temps pour deux masses différentes du mélange BMA/anisole/TBEC. Ce mélange contient une concentration en BMA de 3 M et une masse d'amorceur qui correspond à 1 % de celle du BMA. D'après la Figure V - 4, l'exothermie démarre à la même température, pour atteindre la même température à la fin dans les 2 cas. Par contre, elle s'étale sur un temps plus long quand la masse de l'échantillon est moins importante.

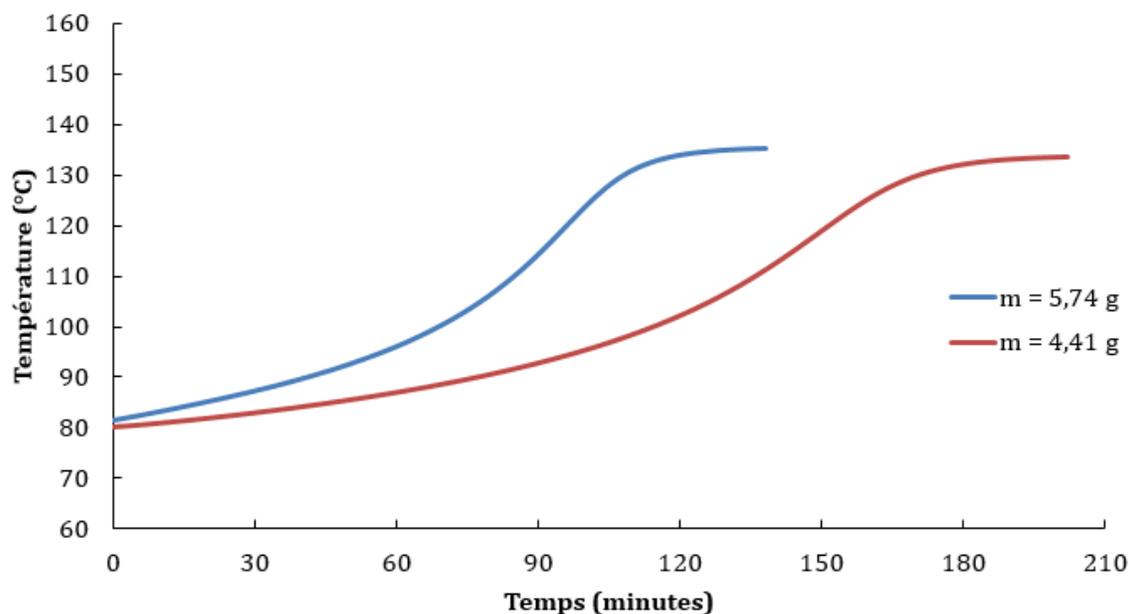


Figure V - 4 : Effet de la masse de l'échantillon sur le profil de température en fonction du temps obtenu durant la polymérisation du BMA

Le Tableau V - 1 montre l'effet de la masse de l'échantillon sur la T_{D24} pour la polymérisation du BMA dans l'anisole, calculée pour la valeur expérimentale du φ et pour un $\varphi = 1$. La différence reste faible entre les T_{D24} pour les 2 masses utilisées. Les résultats montrent la bonne reproductibilité des mesures effectuées.

Tableau V - 1 : Effet de la masse de l'échantillon sur la T_{D24} pour la polymérisation du BMA dans l'anisole

Masse de l'échantillon (g)	φ_{exp}	T_{D24} (°C)	
		$\varphi = \varphi_{exp}$	$\varphi=1$
4,41	1,98	53,1	45,7
5,74	1,76	50,3	44,4

2.2. Effet du solvant

L'effet de la nature du solvant sur les profils obtenus dans l'ARC durant la polymérisation radicalaire conventionnelle et contrôlée par RAFT sera présenté dans cette partie.

2.2.1. Polymérisation thermique spontanée

La Figure V - 5 montre l'effet de deux solvants, l'anisole et le cyclohexanol, sur la polymérisation thermique spontanée du BMA. La température de début de détection de l'exothermie est supérieure en présence de l'anisole par rapport au mélange

contenant le cyclohexanol comme solvant (93 °C vs 112 °C). L'exothermie s'étale sur une durée plus courte en présence de cyclohexanol que d'anisole. Cela peut signifier que la réaction est plus rapide en présence de cyclohexanol. Ces 2 résultats sont conformes avec la mise en évidence de la polymérisation thermique spontanée en présence du cyclohexanol. En effet, cette dernière a été suggérée avec l'exothermie résiduelle observée sur les profils de puissance, la distribution bimodale de la masse molaire et les estimations cinétiques obtenues par DSC.

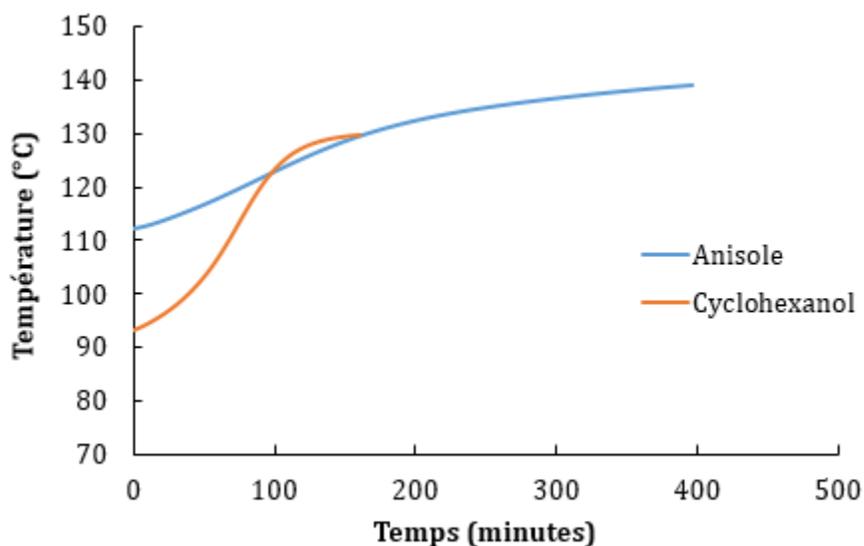


Figure V - 5 : Profil de température en fonction du temps obtenu durant la polymérisation thermique du BMA

Le Tableau V - 2 montre la T_{D24} obtenue en présence d'anisole et de cyclohexanol, aussi bien celles correspondantes au φ expérimental ainsi que celles correspondantes au $\varphi=1$.

Tableau V - 2 : T_{D24} pour la polymérisation thermique du BMA en solution

Solvant	φ_{exp}	T_{D24} (°C)	
		$\varphi = \varphi_{exp}$	$\varphi=1$
Cyclohexanol	2,42	68,4	61,7
Anisole	2,32	98,2	96,5

La T_{D24} obtenue en présence du cyclohexanol est plus faible que celle en présence de l'anisole, indiquant un risque d'emballement plus important lié à une cinétique plus rapide.

2.2.2. Polymérisation conventionnelle

La Figure V - 6 montre les profils obtenus dans l'ARC dans le cas de la polymérisation radicalaire conventionnelle en présence de 4 solvants différents (anisole, cyclohexanol, xylène et cyclohexanone) ainsi que la polymérisation en masse. La température de début de détection de l'exothermie est similaire dans le cas de l'anisole et du cyclohexanol et supérieure à celle obtenue en présence du xylène, de la cyclohexanone et en masse. Il s'agit d'une température similaire pour ces 3 derniers. La durée sur laquelle s'étale l'exothermie varie également selon le solvant. L'anisole et le cyclohexanol ont des durées similaires, le xylène présente une durée plus étendue, alors que la durée la plus longue est obtenue en présence de cyclohexanone. Ces résultats suivent la même tendance que l'effet du solvant mis en évidence sur les profils de puissance enregistrés dans le RC1 ainsi que sur les résultats des paramètres cinétiques estimés : les polymérisations en présence du cyclohexanol et de l'anisole ont les vitesses les plus importantes. La polymérisation en masse présente l'augmentation de la température la plus importante. Ceci montre l'intérêt de la présence du solvant du côté de la sécurité de la réaction. Le profil obtenu pour la polymérisation en masse montre aussi l'effet du solvant sur la cinétique de la réaction. La réaction se termine plus rapidement quand elle est réalisée en masse par rapport à une polymérisation en solution.

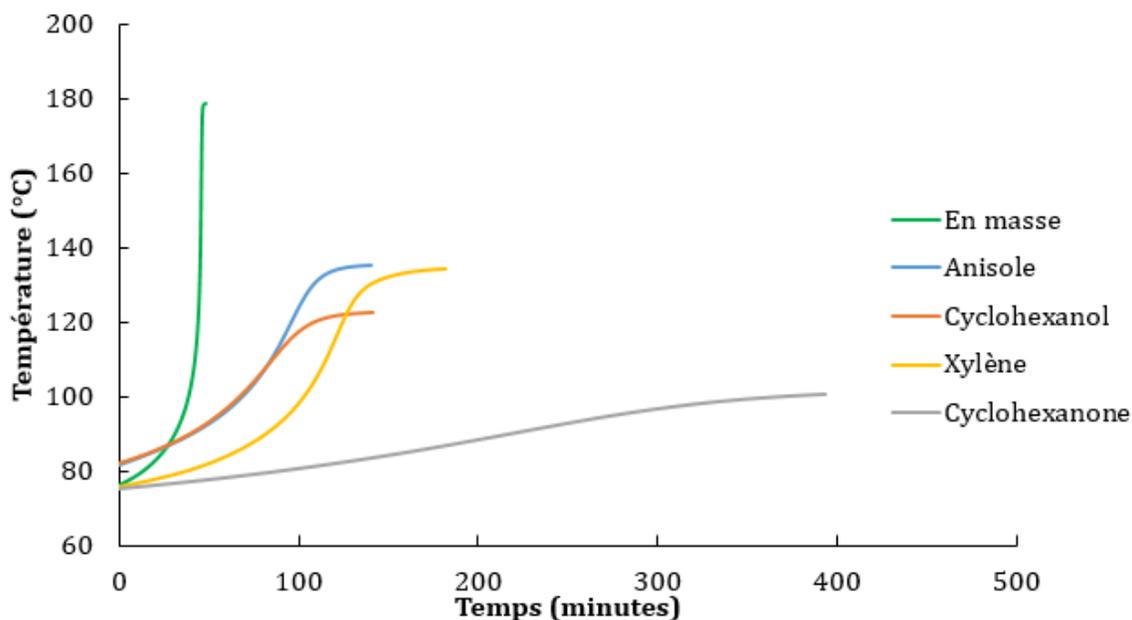


Figure V - 6 : Effet du solvant sur les profils obtenus en polymérisation conventionnelle

L'augmentation de la pression durant la réaction de polymérisation n'est pas significative (ne dépassant pas les 0,5 bar). Par contre, l'augmentation maximale de la pression ΔP entre le début et la fin de l'expérience (menée jusqu'à 200 °C) a été déterminée, comprise entre 1,5 et 2 bars. L'augmentation de la pression est similaire en présence de l'agent de transfert CPDTC. Cette élévation de pression est due à l'augmentation de la température modifiant la pression de vapeur des constituants (monomère et solvant dans ce cas). La faible augmentation de pression durant l'exothermie, est probablement due à la réaction de polymérisation, permettant de convertir le monomère volatil en des chaînes de polymère. La présence du polymère dans le milieu réactionnel et par suite sa pression de vapeur n'a pas une contribution significative sur la pression de vapeur du mélange. Par contre, elle a un effet sur l'activité du mélange solvant/monomère affectant la pression de vapeur des espèces volatiles (Zhao et al. 2019). La faible augmentation de la pression durant l'exothermie a été mis en évidence par d'autres travaux (Fujita et al. 2019).

2.2.3. Polymérisation contrôlée par le CPDTC

La Figure V - 7 montre l'effet du solvant sur la polymérisation vivante du BMA, obtenue dans l'ARC en présence du CPDTC. Cette figure montre que la température

de détection de l'exothermie est la même pour tous les solvants. Cette température est inférieure à celle obtenue durant les polymérisations conventionnelles. Cette figure montre aussi que la cinétique de la RAFT est la même en présence des solvants excepté pour le xylène où la cinétique est beaucoup plus rapide. Ce résultat a été aussi mis en évidence lors de l'estimation de la constante globale de la réaction durant la RAFT. L'augmentation de la pression (non montrée sur ce graphique) reste non significative comme c'est le cas durant la polymérisation conventionnelle.

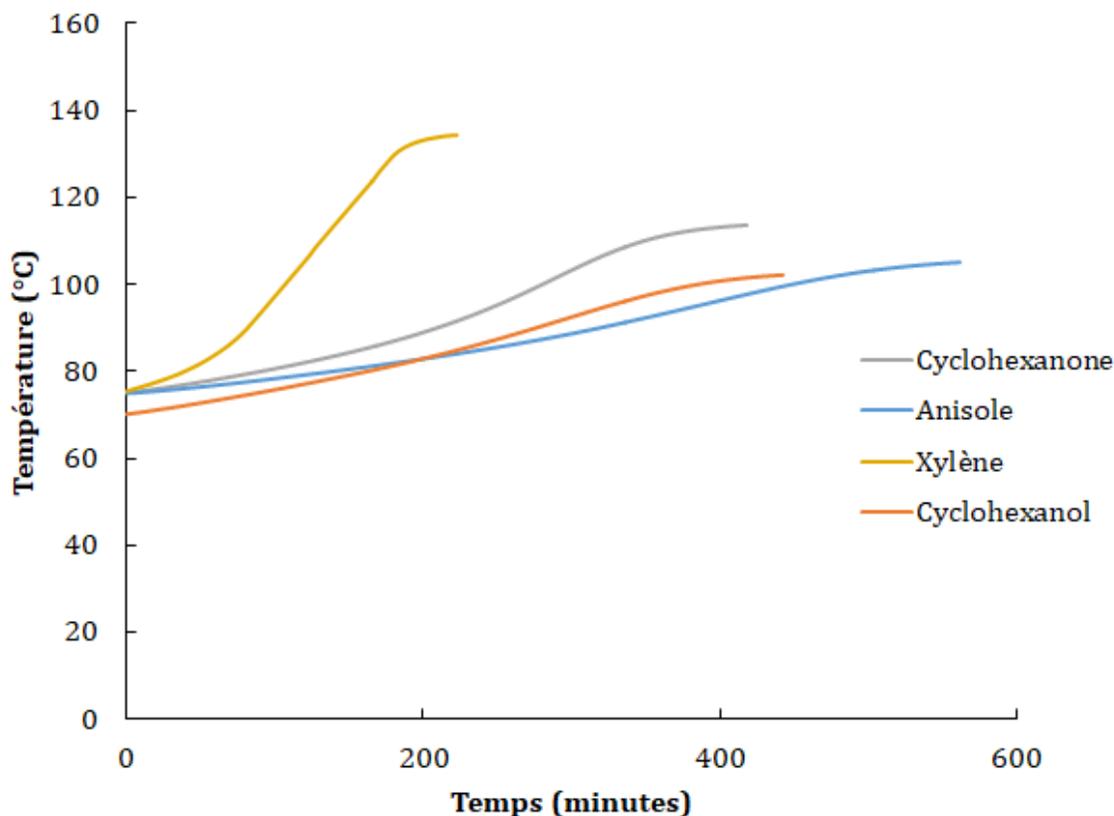


Figure V - 7 : Effet du solvant sur les profils obtenus en polymérisation RAFT

La ΔT_{ad} est obtenue à l'aide de l'Équation V - 1.

$$\Delta T_{ad} = \varphi_{exp} \cdot \Delta T_{exp} \quad \text{Équation V - 1}$$

Où φ_{exp} est l'inertie thermique expérimentale et ΔT_{exp} est l'élévation de la température due à l'exothermie au cours de l'expérience.

La Figure V - 8 montre l'effet du solvant sur la ΔT_{ad} durant les polymérisations radicalaires conventionnelle et RAFT du BMA.

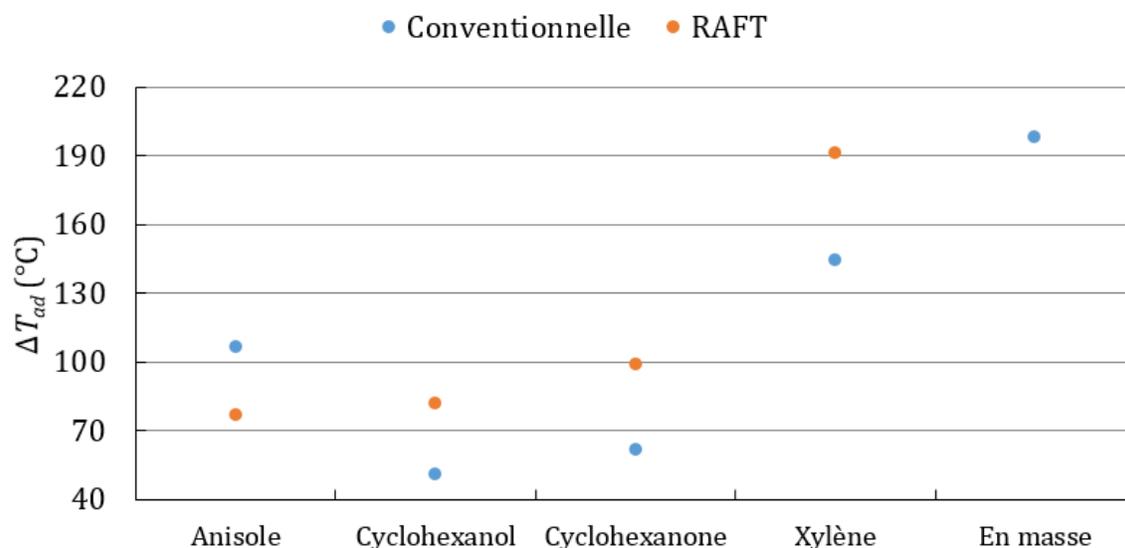


Figure V - 8 : Effet du solvant sur la ΔT_{ad}

Les résultats de la Figure V - 8 montrent que le xylène est le solvant ayant la ΔT_{ad} la plus importante dans le cas des polymérisations en solution conventionnelle et RAFT. Au contraire l'anisole, le cyclohexanol et la cyclohexanone présentent des ΔT_{ad} similaires. Les ΔT_{ad} obtenues durant la polymérisation thermique sont de 89 et de 63 °C en présence du cyclohexanol et de l'anisole respectivement. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues en RAFT. La ΔT_{ad} la plus importante est obtenue durant la polymérisation en masse. Ceci montre encore une fois le rôle que joue le solvant pour réduire les risques associés à cette réaction.

La Figure V - 9 présente l'effet du solvant sur les T_{D24} obtenues durant les polymérisations radicalaires conventionnelle et RAFT du BMA. La T_{D24} en présence de l'anisole, de la cyclohexanone et du cyclohexanol est la plus élevée. Ce résultat combiné à celui de la ΔT_{ad} montre que la polymérisation en présence de ces 3 solvants est la moins dangereuse en termes d'emballement thermique. Cependant, l'élévation de la température pouvant causer la dégradation du polymère. Les résultats de l'ATG ont montré que la dégradation du PBMA peut se faire à des températures similaires (cf Figure III - 18 page 118). Par contre, le xylène est le

solvant dans lequel le risque d’emballement ainsi que de dégradation de polymère est le plus élevé.

La variation des paramètres de sécurité en présence du CTA permet de déduire un effet du CTA sur la sécurité de la réaction. Cet effet varie d’un solvant à un autre. L’effet du CTA sur les paramètres de sécurité en présence de l’anisole n’est pas le même qu’en présence des 3 autres solvants. En fait, la polymérisation en présence du CTA dans l’anisole présente de meilleurs paramètres de sécurité que durant la polymérisation conventionnelle dans ce solvant. Il s’agit de l’inverse en présence des autres solvants. Un point commun entre ces 3 solvants est les réactions de transfert, qui sont moins présentes dans le cas de l’anisole. Une hypothèse serait donc d’attribuer ces résultats aux réactions de transfert.

Ces paramètres sont utilisés pour faire la classification de ce procédé selon la Figure V - 3. Pour les réactions de polymérisation, les positions relatives de la $MTSR$ et de la MTT par rapport à la T_{D24} sont les plus décisives (Stoessel 2008). Étant donné que la température à laquelle est effectuée la réaction dans le RC1 (T_p) est supérieure à la T_{D24} , la synthèse réalisée dans le RC1 ne correspond à aucune classe parmi celles représentées dans la Figure V - 3.

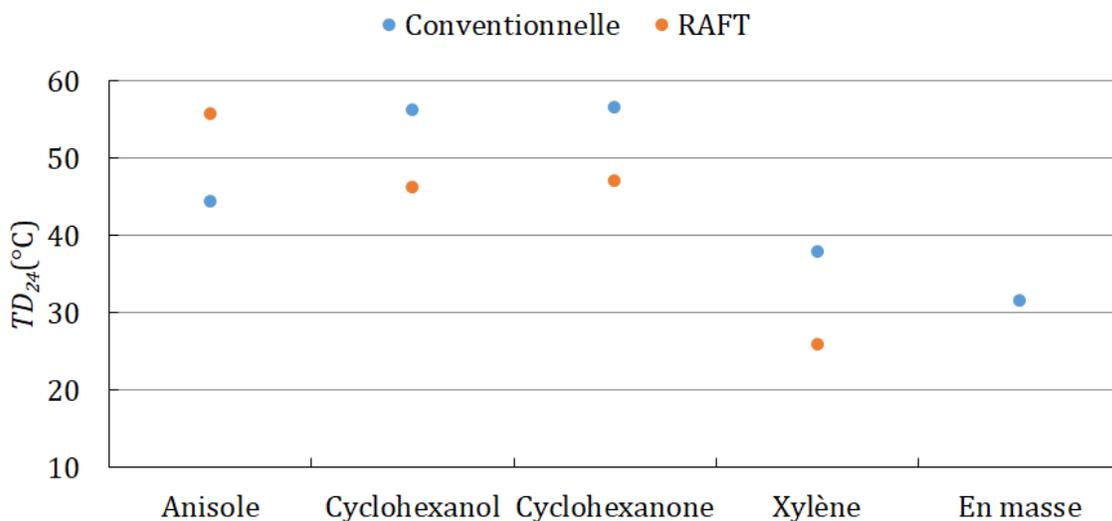


Figure V - 9 : Effet du solvant sur la T_{D24}

3. Stabilité du système réactionnel

La classification de Stoessel n'étant pas adaptée à notre système, la stabilité thermique du système réactionnel peut être évaluée en déterminant le TMR_{ad} ou en utilisant les conditions de stabilité de Semenov ou de Trambouze.

3.1. TMR_{ad}

Le TMR_{ad} peut être déterminé à partir des paramètres cinétiques globaux de la réaction (présentés dans le Tableau IV - 1 à la page 133) en utilisant l'Équation V - 2.

$$TMR_{ad} = \frac{C_p \cdot R \cdot T^2}{k_{polym} \cdot [BMA]_0 \cdot \sqrt{[TBEC]_0} \cdot \rho \cdot \Delta H \cdot E} \quad \text{Équation V - 2}$$

Où C_p est la capacité calorifique du milieu réactionnel

R est la constante des gaz parfait

k_{polym} est la constante globale de la réaction

T est la température de la synthèse

ρ est la masse volumique du milieu réactionnel

ΔH est l'enthalpie globale de la réaction

E_a est l'énergie d'activation de la réaction

L'Équation V - 2 suppose un ordre 0 de la réaction. Cette équation a été utilisée pour déterminer, par tâtons, la température à laquelle TMR_{ad} est égale à 24 heures. Cette température correspond à la T_{D24} .

Le Tableau V - 3 présente la T_{D24} déterminée expérimentalement à l'aide de l'ARC et celle calculée à l'aide de l'Équation V - 2 et des paramètres cinétiques estimées. Les températures expérimentales obtenues sont légèrement supérieures à celles déterminées par le calcul. Ce résultat peut être justifié par le fait que la méthode de calcul utilisée suppose une réaction d'ordre 0, correspondant au pire scénario, ce qui n'a pas été le cas expérimentalement.

Tableau V - 3 : Comparaison entre la T_{D24} déterminée par l'ARC et celle calculée

Solvant	$T_{D24,ARC}$	$T_{D24,calculée}$
		°C
Anisole	46	37
Xylène	38	37
Cyclohexanone	56	35
Cyclohexanol	46	32

3.2. Critères de Trambouze et Semenov

Trambouze a proposé une condition de stabilité semi empirique définie par l'expression suivante :

$$\left(\frac{T_A \Delta T_{ad}}{T_p^2}\right)^{1,18} < \frac{t_{R0}}{\tau_c} \text{ ou } \left(\frac{T_p^2}{T_A \Delta T_{ad}}\right)^{1,18} \frac{t_{R0}}{\tau_c} > 1$$

Où $T_A = \frac{E_a}{R}$

ΔT_{ad} est l'élévation de température adiabatique

T_p est la température à la paroi du réacteur

t_{R0} est le temps de réaction initiale

τ_c est le temps de refroidissement $\tau_c = \frac{m c_p}{U A}$

La condition de Trambouze est établie pour un ordre 1. Cette relation a l'avantage d'être simple et permet d'évaluer l'influence des différents paramètres du procédé sur la sécurité de la réaction.

Une autre condition de stabilité plus sévère a été proposée par Semenov, où la réaction est supposée d'ordre 0. Pour déterminer la stabilité du système, le nombre de Semenov Se est défini comme suit :

$$Se = \frac{T_A \Delta T_{ad} \tau_c}{T_p^2 t_{R0}}$$

La condition de stabilité de Semenov est la suivante :

$$Se \leq 0,367 \text{ et } T - T_p \leq \frac{T_p^2}{T_A}$$

Les résultats des méthodes de Trambouze et de Semenov sont présentés dans le Tableau V - 4 et le Tableau V - 5 respectivement.

Tableau V - 4 : Paramètres des conditions de stabilité de Trambouze

Solvant	$\left(\frac{T_A \Delta T_{ad}}{T_p^2}\right)^{1,18}$	$\frac{t_{R0}}{\tau_c}$
Anisole	7,17	7,56
Xylène	7,59	7,83
Cyclohexanone	5,27	4,87
Cyclohexanol	6,94	9,06

Tableau V - 5 : Paramètres des conditions de stabilité de Semenov

Solvant	Se	T - T _p	$\frac{T_p^2}{T_A}$
Anisole	0,70	8,98	15,3
Xylène	0,71	7,91	15,4
Cyclohexanone	0,57	7,79	16,3
Cyclohexanol	0,84	13,3	15,8

D'après ces résultats, les systèmes en présence des 4 solvants ne sont pas stables selon la condition de Semenov. Par contre, selon la condition de Trambouze, la polymérisation en présence de la cyclohexanone est la seule à être instable par rapport aux trois autres systèmes où l'on se situe cependant proche de la limite haute. Ces différences entre les deux méthodes peuvent être liées à la prise en compte d'un ordre de réaction différent.

Conclusion

Cette étude réalisée dans l'ARC a permis de vérifier le classement des solvants pour leur influence sur la cinétique globale de polymérisation, en conventionnelle et en RAFT. De plus elle a permis de confirmer l'existence de la polymérisation thermique spontanée et l'effet du solvant sur la température de démarrage et sa prépondérance à avoir lieu.

L'intérêt du solvant sur la sécurité de la réaction a été aussi mis en évidence, en comparant le profil de polymérisation en masse à celui obtenu durant les polymérisations en solution. L'effet du solvant sur les paramètres de sécurité varie d'un solvant à un autre. Il varie aussi si la polymérisation est effectuée d'une manière conventionnelle ou contrôlée par RAFT. L'évaluation de la stabilité de la réaction dépend de l'ordre de la réaction supposé.

*CONCLUSION GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES*

L'essentiel de ce travail de thèse a porté sur l'étude calorimétrique de la polymérisation radicalaire conventionnelle et contrôlée par RAFT. L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence le nombre important de travaux sur la polymérisation radicalaire et l'intérêt de plus en plus prononcé sur la polymérisation contrôlée. Cependant, peu de travaux ont traité la polymérisation RAFT en solution. Les études citées font apparaître les difficultés d'étudier la cinétique de ce type de réaction, même en absence de solvant. Pour contourner ce problème, un modèle réactionnel simple, combiné au signal récupéré par les méthodes calorimétriques et à l'analyse des propriétés du produit obtenu a été utilisé afin de mieux comprendre le comportement du milieu réactionnel. Les profils de puissance ont été mesurés par un réacteur calorimétrique. L'estimation des paramètres s'est faite à l'aide d'une méthode inverse combinant un algorithme génétique à une méthode localement convergente.

Dans un premier temps la polymérisation radicalaire conventionnelle a été abordée, avec l'effet de 4 solvants organiques (anisole, xylène, cyclohexanol et cyclohexanone) sur la cinétique de cette réaction. L'estimation des paramètres a été effectuée en proposant plusieurs modèles permettant de représenter la réaction. Le DSC a été aussi utilisé pour effectuer la polymérisation et estimer les paramètres cinétiques des modèles. Un premier modèle global à une réaction a été proposé pour évaluer l'effet des différents solvants sur la cinétique. Les résultats des estimations obtenus par le biais des deux calorimètres (RC1 et DSC) concordent. Un second modèle, détaillant les différentes étapes de la polymérisation, a ensuite été appliqué aux profils de puissance obtenus par le RC1 uniquement. La méthode d'inhibition a permis d'identifier les paramètres cinétiques de l'étape d'initiation et de mettre en évidence l'effet du solvant sur cette étape. La polarité du solvant accélère la vitesse de cette étape. Cet effet s'annule lorsque le milieu présente une viscosité élevée, à cause d'un « effet de cage » sur les radicaux. La valeur de ces paramètres a par la suite été conservée lors de l'estimation des paramètres cinétiques des étapes de propagation et de terminaison. Les constantes cinétiques des étapes de propagation ne varient pas trop d'un solvant à un autre. L'accélération de la cinétique en

présence du cyclohexanol a été mieux visualisée en augmentant la concentration du solvant dans le milieu réactionnel. Les constantes de terminaisons sont fortement influencées par les viscosités et les masses molaires obtenus à la fin de la réaction. Pour les synthèses menées à 130 °C, l'étape de dé-propagation a été ajoutée au modèle.

Dans un second temps, la polymérisation RAFT a été considérée. Les paramètres cinétiques ont été estimés en présence des 4 solvants et deux agents de transfert (le CPDTC et le CPDB). Le modèle global a permis de vérifier que les CTA utilisés se comportent comme des agents de transfert idéaux. Les résultats obtenus permettent de valider les observations faites sur les profils de puissance : les polymérisations en présence du cyclohexanol ont une cinétique plus importante comparées à celles en présence de l'anisole pour un CTA donné, et une cinétique globale plus importante en présence du CPDTC. Le modèle a été complété en ajoutant quelques étapes individuelles de la RAFT. Ces résultats n'ont pas pu être comparé avec la bibliographie, étant donné que les études actuellement présentes ne traite pas l'effet du solvant sur la RAFT. La vérification du modèle et des paramètres estimés a été vérifiée en l'appliquant à d'autres expériences, effectuées dans des conditions opératoires différentes. Cependant, le modèle cinétique ne prend pas en compte les différentes réactions de transfert ainsi que d'autres réactions secondaires susceptibles d'avoir lieu en présence d'un solvant et à haute température. Les réactions secondaires liées à la RAFT n'ont pas été considérées non plus.

Cette étude a permis aussi de mettre en évidence l'effet des différentes conditions opératoires (température, concentration en monomère, nature de l'agent de transfert, ratio) sur le taux de conversion final et d'autres propriétés physico-chimiques du milieu final (viscosité, stabilité thermique, masse molaire moyenne et PDI). Les résultats des analyses physico-chimiques ont permis d'une part de mieux comprendre le comportement du système réactionnel, concernant surtout l'étape de

terminaison. D'autre part, le suivi des propriétés du milieu réactionnel a permis de valider le caractère vivant de la réaction contrôlée par RAFT.

Dans le dernier chapitre, une étude de sécurité a été proposée afin de donner une idée sur l'effet du solvant ainsi que de la présence d'agent de transfert sur les paramètres de sécurité de la réaction de synthèse. Cette étude a permis de mettre en évidence l'intérêt de réaliser la réaction en présence d'un solvant. Celui-ci diminuera les risques liés à cette réaction. L'utilisation de l'ARC pour effectuer cette réaction a permis aussi de valider les résultats sur la cinétique de la réaction en présence de chaque solvant. La polymérisation a été effectuée aussi en RAFT, les résultats montrent peu d'effet de la polymérisation RAFT sur les paramètres de sécurité de la réaction. Ces résultats n'ont pas pu être validés avec la littérature, comme ce système n'a été encore étudié.

Étant donné que la réaction a été effectuée à des températures relativement importantes, la polymérisation thermique spontanée a été abordée dans cette thèse. Elle a été mise en évidence à travers une distribution bimodale des masses molaires moyennes et la détection d'une exothermie résiduelle sur les profils de puissance. L'effet du solvant sur la cinétique de cette réaction a été évalué à travers la modélisation des profils de puissance obtenus en DSC et les synthèses réalisées dans l'ARC. Le cyclohexanol est le solvant dans lequel la polymérisation thermique est plus favorable. Au contraire, cette polymérisation thermique est la moins favorisée dans l'anisole. Il sera intéressant d'étudier aussi le comportement de l'agent de transfert à température élevée en présence du solvant. Une étude analytique en GC doit permettre de quantifier l'impact de la température et du transfert au solvant. Il sera aussi intéressant de modéliser l'effet de gel et d'évaluer parmi les réactions secondaires laquelle est prépondérante afin de pouvoir la modéliser. Cette évaluation peut se faire par l'identification des produits secondaires qui se forment durant la réaction à l'aide d'une méthode analytique. Un mécanisme de cette formation devra être proposé, ainsi qu'une évaluation thermique de ces étapes secondaires.

L'étude réalisée en DSC peut être aussi appliquée à d'autres systèmes qui ne sont pas facilement polymérisables dans le RC1. Dans une optique plus verte, un objectif serait de pouvoir modéliser la cinétique de la polymérisation de l'AESO. Ceci ne peut être fait qu'en évitant la gélification du mélange réactionnel. Une autre solution serait l'utilisation du DSC, qui s'est révélée efficace pour la polymérisation du BMA. De plus, il sera intéressant d'effectuer les mesures en DSC en mode isotherme afin de valider les résultats obtenus en mode dynamique. Cet intérêt est renforcé par le fait que le mode isotherme est celui qui est généralement utilisé dans les travaux de la littérature.

Une autre perspective proposée concerne la polymérisation vivante en utilisant un agent de contrôle sous forme macromoléculaire. L'importance de ce système est dans le fait de pouvoir simplifier/valider le modèle cinétique utilisé et de produire un polymère avec des propriétés encore plus intéressantes par l'extension de la chaîne. Étant donné que le RC1 peut être exploité en mode semi-batch, cette expérience est réalisable avec la technologie utilisée. De plus, l'utilisation du RC1 à des pressions élevées permettra de contourner l'obstacle de la température d'ébullition des solvants. Cela permettra aussi d'exploiter d'autres solvants « verts » comme le dioxyde de carbone supercritique ainsi que l'eau. La polymérisation de l'AESO en émulsion sera par exemple intéressante à réaliser.

Bibliographie

- Achilias, Dimitris S. 2014. « Investigation of the Radical Polymerization Kinetics Using DSC and Mechanistic or Isoconversional Methods ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 116 (3): 1379-86.
<https://doi.org/10.1007/s10973-013-3633-y>.
- Achilias, Dimitris S., et George D. Verros. 2010. « Modeling of Diffusion-Controlled Reactions in Free Radical Solution and Bulk Polymerization: Model Validation by DSC Experiments ». *Journal of Applied Polymer Science*, NA-NA.
<https://doi.org/10.1002/app.31675>.
- Ali, Mohammad Al-haj, Ben Betlem, Brian Roffel, et Günter Weickert. 2007. « Estimation of the Polymerization Rate of Liquid Propylene Using Adiabatic Reaction Calorimetry and Reaction Dilatometry ». *Macromolecular Reaction Engineering* 1 (3): 353-63. <https://doi.org/10.1002/mren.200600029>.
- Allen, P. E. M., et B. O. Bateup. 1973. « The influence of solute-solvent interactions on the kinetics and stereospecificity of polymerization-the relevance of aromatic solvent shifts observed on the nmr spectrum of methyl methacrylate ». *European Polymer Journal* 9 (12): 1283-88. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(73\)90100-6](https://doi.org/10.1016/0014-3057(73)90100-6).
- Amde, Meseret, Jing-Fu Liu, et Long Pang. 2015. « Environmental Application, Fate, Effects, and Concerns of Ionic Liquids: A Review ». *Environmental Science & Technology* 49 (21): 12611-27. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03123>.
- Andrzejewska, Ewa. 2016. « Chapter 2 - Free Radical Photopolymerization of Multifunctional Monomers ». In *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization*, édité par Tommaso Baldacchini, 62-81. Micro and Nano Technologies. Oxford: William Andrew Publishing.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35321-2.00004-2>.
- « ARC® 244 ». s. d. NETZSCH Analyzing & Testing. Consulté le 1 avril 2020.
<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/accelerating-rate-calorimetry/arc-244/>.
- Arita, Toshihiko, Michael Buback, Olaf Janssen, et Philipp Vana. 2004. « RAFT-Polymerization of Styrene up to High Pressure: Rate Enhancement and Improved Control ». *Macromolecular Rapid Communications* 25 (15): 1376-81. <https://doi.org/10.1002/marc.200400204>.
- Arita, Toshihiko, Michael Buback, et Philipp Vana. 2005. « Cumyl Dithiobenzoate Mediated RAFT Polymerization of Styrene at High Temperatures ». *Macromolecules* 38 (19): 7935-43. <https://doi.org/10.1021/ma051012d>.
- Atherton, J. N., et A. M. North. 1962. « Diffusion-Controlled Termination in Free Radical Copolymerization ». *Transactions of the Faraday Society* 58: 2049.
<https://doi.org/10.1039/tf9625802049>.
- Balland, L., L. Estel, J.-M. Cosmao, et N. Mouhab. 2000. « A Genetic Algorithm with Decimal Coding for the Estimation of Kinetic and Energetic Parameters ». *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 50 (1): 121-35.
- Bamford, C. H., et S. Brumby. 1967. « The Effect of Aromatic Solvents on the Absolute Rate Coefficients in the Polymerization of Methyl Methacrylate at 25°C ». *Die Makromolekulare Chemie* 105 (1): 122-31.
<https://doi.org/10.1002/macp.1967.021050111>.

- Barner-Kowollik, Christopher. 2008. *Handbook of RAFT Polymerization*. John Wiley & Sons.
- Barner-Kowollik, Christopher, Sabine Beuermann, Michael Buback, Patrice Castignolles, Bernadette Charleux, Michelle L. Coote, Robin A. Hutchinson, et al. 2014. « Critically Evaluated Rate Coefficients in Radical Polymerization – 7. Secondary-Radical Propagation Rate Coefficients for Methyl Acrylate in the Bulk ». *Polym. Chem.* 5 (1): 204-12. <https://doi.org/10.1039/C3PY00774J>.
- Barner-Kowollik, Christopher, Michael Buback, Bernadette Charleux, Michelle L. Coote, Marco Drache, Takeshi Fukuda, Atsushi Goto, et al. 2006. « Mechanism and Kinetics of Dithiobenzoate-Mediated RAFT Polymerization. I. The Current Situation ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 44 (20): 5809-31. <https://doi.org/10.1002/pola.21589>.
- Barner-Kowollik, Christopher, Michael Buback, Mark Egorov, Takeshi Fukuda, Atsushi Goto, Oskar Friedrich Olaj, Gregory T. Russell, Philipp Vana, Bunichiro Yamada, et Per B. Zetterlund. 2005. « Critically evaluated termination rate coefficients for free-radical polymerization: Experimental methods ». *Progress in Polymer Science* 30 (6): 605-43. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.02.001>.
- Barner-Kowollik, Christopher, Michelle L. Coote, Thomas P. Davis, Leo Radom, et Philipp Vana. 2003. « The Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process and the Strength and Limitations of Modeling: Comment on “the Magnitude of the Fragmentation Rate Coefficient” ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 41 (18): 2828-32. <https://doi.org/10.1002/pola.10854>.
- Barner-Kowollik, Christopher, et Sébastien Perrier. 2008. « The Future of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 46 (17): 5715-23. <https://doi.org/10.1002/pola.22866>.
- Barner-Kowollik, Christopher, John F. Quinn, David R. Morsley, et Thomas P. Davis. 2001. « Modeling the Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process in Cumyl Dithiobenzoate-Mediated Styrene Homopolymerizations: Assessing Rate Coefficients for the Addition-Fragmentation Equilibrium ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 39 (9): 1353-65. <https://doi.org/10.1002/pola.1112>.
- Barner-Kowollik, Christopher, John F. Quinn, T. L. Uyen Nguyen, Johan P. A. Heuts, et Thomas P. Davis. 2001. « Kinetic Investigations of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerizations: Cumyl Phenylthioacetate Mediated Homopolymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate ». *Macromolecules* 34 (22): 7849-57. <https://doi.org/10.1021/ma010349m>.
- Barner-Kowollik, Christopher, Philipp Vana, John F. Quinn, et Thomas P. Davis. 2002. « Long-Lived Intermediates in Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer (RAFT) Polymerization Generated by ? Radiation ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 40 (8): 1058-63. <https://doi.org/10.1002/pola.10194>.

- Barreto, Gastón P., et Gladys N. Eyler. 2011. « Thermal Decomposition of 3,3,6,6,9,9-Hexaethyl-1,2,4,5,7,8-Hexaoxacyclononane in Solution and Its Use in Methyl Methacrylate Polymerization ». *Polymer Bulletin* 67 (1): 1-14. <https://doi.org/10.1007/s00289-010-0348-0>.
- Barton, J A, et P F Nolan. 1989. « Incidents in the Chemical Industry Due to Thermal-Runaway Chemical Reactions », n° 115: 3-17.
- Bekanova, Marianna Z., Nikolay K. Neumolotov, Anastasija D. Jablanović, Anna V. Plutalova, Elena V. Chernikova, et Yaroslav V. Kudryavtsev. 2019. « Thermal Stability of RAFT-Based Poly(Methyl Methacrylate): A Kinetic Study of the Dithiobenzoate and Trithiocarbonate End-Group Effect ». *Polymer Degradation and Stability* 164 (juin): 18-27. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.03.017>.
- Ben Talouba, I., L. Balland, N. Bensahla, et N. Mouhab. 2017. « Thermokinetic Parameter Determination of Methacrylates Radical Polymerization by Using Real-Time Reaction Calorimetry ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 130 (3): 2341-49. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6561-4>.
- Ben Talouba, I., L. Balland, N. Mouhab, et N. Bensahla. 2018. « Kinetic and Safety Parameters of Decomposition of Neat Tert-Butyl (2-Ethylhexyl) Monoperoxy Carbonate and in Organic Solvents ». *Thermochimica Acta* 659 (janvier): 105-12. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.09.022>.
- Ben Talouba, I., N. Bensahlam, H. Medjkoune, N. Mouhab, L. Balland, et M.A. Abdelghani-Idrissi. 2014. « Thermal Decomposition Kinetic of 1,1-Di(Tert-Butylperoxy)Cyclohexane in Organic Solvents ». *Thermochimica Acta* 589 (août): 270-77. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.06.004>.
- Benaglia, Massimo, Ezio Rizzardo, Angelo Alberti, et Maurizio Guerra. 2005. « Searching for More Effective Agents and Conditions for the RAFT Polymerization of MMA: Influence of Dithioester Substituents, Solvent, and Temperature ». *Macromolecules* 38 (8): 3129-40. <https://doi.org/10.1021/ma0480650>.
- Benoit, Didier, Vladimir Chaplinski, Rebecca Braslau, et Craig J. Hawker. 1999. « Development of a Universal Alkoxyamine for “Living” Free Radical Polymerizations ». *Journal of the American Chemical Society* 121 (16): 3904-20. <https://doi.org/10.1021/ja984013c>.
- Beuermann, Sabine. 2004. « Impact of Hydrogen Bonding on Propagation Kinetics in Butyl Methacrylate Radical Polymerizations ». *Macromolecules* 37 (3): 1037-41. <https://doi.org/10.1021/ma0354647>.
- . 2009. « Solvent Influence on Propagation Kinetics in Radical Polymerizations Studied by Pulsed Laser Initiated Polymerizations ». *Macromolecular Rapid Communications* 30 (13): 1066-88. <https://doi.org/10.1002/marc.200900131>.
- Beuermann, Sabine, et Michael Buback. 2002. « Rate Coefficients of Free-Radical Polymerization Deduced from Pulsed Laser Experiments ». *Prog. Polym. Sci.*, 64.

- Beuermann, Sabine, Michael Buback, Thomas P. Davis, Robert G. Gilbert, Robin A. Hutchinson, Atsushi Kajiwara, Bert Klumperman, et Gregory T. Russell. 2000. « Critically Evaluated Rate Coefficients for Free-radical Polymerization, 3. Propagation Rate Coefficients for Alkyl Methacrylates ». *Macromolecular Chemistry and Physics* 201 (12): 1355-64. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20000801\)201:12<1355::AID-MACP1355>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20000801)201:12<1355::AID-MACP1355>3.0.CO;2-Q).
- Beuermann, Sabine, Michael Buback, Thomas P. Davis, Robert G. Gilbert, Robin A. Hutchinson, Oskar Friedrich Olaj, Gregory T. Russell, Johannes Schweer, et Alex M. van Herk. 1997. « Critically Evaluated Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization, 2.. Propagation Rate Coefficients for Methyl Methacrylate ». *Macromolecular Chemistry and Physics* 198 (5): 1545-60. <https://doi.org/10.1002/macp.1997.021980518>.
- Beuermann, Sabine, Michael Buback, et Gregory T. Russell. 1994. « Rate of Propagation in Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Solution ». *Macromolecular Rapid Communications* 15 (8): 647-53. <https://doi.org/10.1002/marc.1994.030150805>.
- . 1995. « Kinetics of Free Radical Solution Polymerization of Methyl Methacrylate over an Extended Conversion Range ». *Macromolecular Chemistry and Physics* 196 (8): 2493-2516. <https://doi.org/10.1002/macp.1995.021960807>.
- Beuermann, Sabine, et Nuria García. 2004. « A Novel Approach to the Understanding of the Solvent Effects in Radical Polymerization Propagation Kinetics ». *Macromolecules* 37 (8): 3018-25. <https://doi.org/10.1021/ma035738q>.
- Beuermann, Sabine, D. A. Paquet, J. H. McMinn, et R. A. Hutchinson. 1996. « Determination of Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Butyl, 2-Ethylhexyl, and Dodecyl Acrylates by Pulsed-Laser Polymerization ». *Macromolecules* 29 (12): 4206-15. <https://doi.org/10.1021/ma960081c>.
- Biondi, Marco, Assunta Borzacchiello, et Paolo Antonio Netti. 2010. « Isothermal and Non-Isothermal Polymerization of Methyl Methacrylate in Presence of Multiple Initiators ». *Chemical Engineering Journal* 162 (2): 776-86. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.004>.
- Brandrup, J., E. H. Immergut, et Eric A. Grulke, éd. 1999. *Polymer Handbook*. 4th ed. New York: Wiley.
- Buback, Michael. 1990. « Free-Radical Polymerization up to High Conversion. A General Kinetic Treatment ». *Die Makromolekulare Chemie* 191 (7): 1575-87. <https://doi.org/10.1002/macp.1990.021910710>.
- Buback, Michael, Mark Egorov, Thomas Junkers, et Elena Panchenko. 2004. « Free-Radical Termination Kinetics Studied Using a Novel SP-PLP-ESR Technique ». *Macromolecular Rapid Communications* 25 (10): 1004-9. <https://doi.org/10.1002/marc.200400050>.
- Buback, Michael, R. G. Gilbert, G. T. Russell, D. J. T. Hill, G. Moad, K. F. O'Driscoll, J. Shen, et M. A. Winnik. 1992. « Consistent Values of Rate Parameters in Free Radical Polymerization Systems. II. Outstanding Dilemmas and

- Recommendations ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 30 (5): 851-63. <https://doi.org/10.1002/pola.1992.080300516>.
- Buback, Michael, D. Pascal Hesse, A. Thomas Junkers, et B. Thomas Theis. 2007. *Chain-Length-Dependent Termination in Acrylate Radical Polymerization Studied via Pulsed-Laser-Initiated RAFT Polymerization*.
- Buback, Michael, Brigitta Huckestein, Frank-Dieter Kuchta, Gregory T. Russell, et Elisabeth Schmid. 1994. « Initiator efficiencies in 2,2'-azoisobutyronitrile-initiated free-radical polymerizations of styrene ». *Macromolecular Chemistry and Physics* 195 (6): 2117-40. <https://doi.org/10.1002/macp.1994.021950620>.
- Buback, Michael, et Thomas Junkers. 2006. « Termination Kinetics of tert-Butyl Methacrylate and n-Butyl Methacrylate Free-Radical Bulk Homopolymerizations ». *Macromolecular Chemistry and Physics* 207 (18): 1640-50. <https://doi.org/10.1002/macp.200600254>.
- Buback, Michael, Christopher Kowollik, Caroline Kurz, et Almut Wahl. 2000. « Termination Kinetics of Styrene Free-Radical Polymerization Studied by Time-Resolved Pulsed Laser Experiments ». *Macromolecular Chemistry and Physics* 201 (4): 464-69. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(20000201\)201:4<464::AID-MACP464>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(20000201)201:4<464::AID-MACP464>3.0.CO;2-4).
- Buback, Michael, Caroline H. Kurz, et Claudia Schmaltz. 1998. « Pressure Dependence of Propagation Rate Coefficients in Free-Radical Homopolymerizations of Methyl Acrylate and Dodecyl Acrylate ». *Macromolecular Chemistry and Physics* 199 (8): 1721-27. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19980801\)199:8<1721::AID-MACP1721>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19980801)199:8<1721::AID-MACP1721>3.0.CO;2-5).
- Buback, Michael, Elena Müller, et Gregory T. Russell. 2006. « SP-PLP-EPR Study of Chain-Length-Dependent Termination in Free-Radical Polymerization of n-Dodecyl Methacrylate, Cyclohexyl Methacrylate, and Benzyl Methacrylate: Evidence of "Composite" Behavior † ». *The Journal of Physical Chemistry A* 110 (9): 3222-30. <https://doi.org/10.1021/jp054606r>.
- Buback, Michael, Hendrik Schroeder, et Hendrik Kattner. 2016. « Detailed Kinetic and Mechanistic Insight into Radical Polymerization by Spectroscopic Techniques ». *Macromolecules* 49 (9): 3193-3213. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02660>.
- Burnett, G. M., G. G. Cameron, et S. N. Joiner. 1973. « Solvent Effects on the Free Radical Polymerization of Styrene ». *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 69 (0): 322. <https://doi.org/10.1039/f19736900322>.
- Burnett, G. M., G. G. Cameron, et M. M. Zafar. 1970. « Polymerization of methyl methacrylate in solution ». *European Polymer Journal* 6 (6): 823-30. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(70\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0014-3057(70)90006-6).
- Buruaga, Isabel Sáenz de, Antonio Echevarría, Philip D. Armitage, José C. de la Cal, José R. Leiza, et José M. Asua. 1997. « On-Line Control of a Semibatch Emulsion Polymerization Reactor Based on Calorimetry ». *AIChE Journal* 43 (4): 1069-81. <https://doi.org/10.1002/aic.690430420>.

- Byrne, Fergal P., Saimeng Jin, Giulia Paggiola, Tabitha H. M. Petchey, James H. Clark, Thomas J. Farmer, Andrew J. Hunt, C. Robert McElroy, et James Sherwood. 2016. « Tools and Techniques for Solvent Selection: Green Solvent Selection Guides ». *Sustainable Chemical Processes* 4 (1): 1-24.
<https://doi.org/10.1186/s40508-016-0051-z>.
- Bywater, S. 1955. « Photosensitized Polymerization of Methyl Methacrylate in Dilute Solution above 100° C ». *Trans. Faraday Soc.* 51 (0): 1267-73.
<https://doi.org/10.1039/TF9555101267>.
- Calitz, F. M., J. B. McLeary, J. M. McKenzie, M. P. Tonge, B. Klumperman, et R. D. Sanderson. 2003. « Evidence for Termination of Intermediate Radical Species in RAFT-Mediated Polymerization ». *Macromolecules* 36 (26): 9687-90.
<https://doi.org/10.1021/ma0353787>.
- Capello, Christian, Ulrich Fischer, et Konrad Hungerbühler. 2007. « What Is a Green Solvent? A Comprehensive Framework for the Environmental Assessment of Solvents ». *Green Chemistry* 9 (9): 927-34.
<https://doi.org/10.1039/B617536H>.
- Cardenas, J. N., et K. F. O'Driscoll. 1976. « High-conversion Polymerization. I. Theory and Application to Methyl Methacrylate ». *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 14 (4): 883-97.
<https://doi.org/10.1002/pol.1976.170140409>.
- Casson, Valeria, Tim Snee, et Giuseppe Maschio. 2014. « Investigation of an Accident in a Resins Manufacturing Site: The Role of Accelerator on Polymerisation of Methyl Methacrylate ». *Journal of Hazardous Materials* 270 (avril): 45-52.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.038>.
- Cauët, Solène I, et Karen L Wooley. 2010. « Kinetic investigation of the RAFT polymerization of p-acetoxystyrene ». *Journal of polymer science. Part A, Polymer chemistry* 48 (12): 2517-24.
- Cheremisinoff, Nicholas P. 2001. « B ». In *Condensed Encyclopedia of Polymer Engineering Terms*, édité par Nicholas P. Cheremisinoff, 32-38. Boston: Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-050282-3.50007-X>.
- Chernikova, Elena V., Andrey Morozov, Ekaterina Leonova, Elizaveta Garina, Vladimir Golubev, Chuong Bui, et Bernadette Charleux. 2004. « Controlled Free-Radical Polymerization of *n*-Butyl Acrylate by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer in the Presence of *Tert*-Butyl Dithiobenzoate. A Kinetic Study ». *Macromolecules* 37 (17): 6329-39.
<https://doi.org/10.1021/ma049757r>.
- Chernikova, Elena V., A. V. Plutalova, E. S. Garina, et D. V. Vishnevetsky. 2016. « Thermal Stability of Styrene/*n*-Butyl Acrylate RAFT-Based Copolymers ». *Polymer Chemistry* 7 (21): 3622-32. <https://doi.org/10.1039/C6PY00301J>.
- Chiefari, John, Y. K. (Bill) Chong, Frances Ercole, Julia Krstina, Justine Jeffery, Tam P. T. Le, Roshan T. A. Mayadunne, et al. 1998. « Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The

- RAFT Process ». *Macromolecules* 31 (16): 5559-62.
<https://doi.org/10.1021/ma9804951>.
- Chiefari, John, Roshan T. A. Mayadunne, Catherine L. Moad, Graeme Moad, Ezio Rizzardo, Almar Postma, et San H. Thang. 2003. « Thiocarbonylthio Compounds (SC(Z)S-R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z ». *Macromolecules* 36 (7): 2273-83.
<https://doi.org/10.1021/ma020883+>.
- Chong, Y. K., Julia Krstina, Tam P. T. Le, Graeme Moad, Almar Postma, Ezio Rizzardo, et San H. Thang. 2003. « Thiocarbonylthio Compounds [SC(Ph)S-R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group (R) ». *Macromolecules* 36 (7): 2256-72.
<https://doi.org/10.1021/ma020882h>.
- Clarke, John Thacher, Rufus O. Howard, et Walter H. Stockmayer. 1961. « Chain Transfer in Vinyl Acetate Polymerization ». *Die Makromolekulare Chemie* 44 (1): 427-47. <https://doi.org/10.1002/macp.1961.020440136>.
- Clay, Paul A., et Robert G. Gilbert. 1995. « Molecular Weight Distributions in Free-Radical Polymerizations. 1. Model Development and Implications for Data Interpretation ». *Macromolecules* 28 (2): 552-69.
<https://doi.org/10.1021/ma00106a021>.
- Colombani, Daniel, Marco Steenbock, Markus Klapper, et Klaus Müllen. 1997. « 1,3,5,5-Tetraphenyl- Δ^3 -1,2,4-Triazolin-2-Yl Radical-Properties in the Controlled Radical Polymerization of Poly(Methyl Methacrylate) and Polystyrene ». *Macromolecular Rapid Communications* 18 (3): 243-51.
<https://doi.org/10.1002/marc.1997.030180305>.
- Coote, Michelle L. 2004. « Ab Initio Study of the Addition-Fragmentation Equilibrium in RAFT Polymerization: When Is Polymerization Retarded? » *Macromolecules* 37 (13): 5023-31. <https://doi.org/10.1021/ma049444w>.
- . 2005. « The Kinetics of Addition and Fragmentation in Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization: An ab Initio Study ». *The Journal of Physical Chemistry A* 109 (6): 1230-39.
<https://doi.org/10.1021/jp046131u>.
- Coote, Michelle L., et David J. Henry. 2005. « Effect of Substituents on Radical Stability in Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization: An ab Initio Study ». *Macromolecules* 38 (4): 1415-33.
<https://doi.org/10.1021/ma047814a>.
- Coote, Michelle L., Elizabeth H. Krenske, et Ekaterina I. Izgorodina. 2006. « Computational Studies of RAFT Polymerization-Mechanistic Insights and Practical Applications ». *Macromolecular Rapid Communications* 27 (7): 473-97. <https://doi.org/10.1002/marc.200500832>.
- Coote, Michelle L., et Leo Radom. 2003. « Ab Initio Evidence for Slow Fragmentation in RAFT Polymerization ». *Journal of the American Chemical Society* 125 (6): 1490-91. <https://doi.org/10.1021/ja028645h>.

- . 2004. « Substituent Effects in Xanthate-Mediated Polymerization of Vinyl Acetate: Ab Initio Evidence for an Alternative Fragmentation Pathway ». *Macromolecules* 37 (2): 590-96. <https://doi.org/10.1021/ma035477k>.
- Coote, Michelle L., Geoffrey P. F. Wood, et Leo Radom. 2002. « Methyl Radical Addition to CS Double Bonds: Kinetic versus Thermodynamic Preferences ». *The Journal of Physical Chemistry A* 106 (50): 12124-38. <https://doi.org/10.1021/jp0267656>.
- Cunningham, Michael F. 2008. « Controlled/Living Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Systems ». *Progress in Polymer Science* 33 (4): 365-98. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.002>.
- Czerwinski. 1991. « Solvent Effects on Free-Radical Polymerization, 1. Solvent Effect on Initiation of Methyl Methacrylate and N-Vinyl-2-Pyrrolidone ». *Die Makromolekulare Chemie* 192 (6): 1285-96. <https://doi.org/10.1002/macp.1991.021920606>.
- . 1992. « Solvent Effects on Free-Radical Polymerization, 3. Solvent Effect on Polymerization Rate of Methyl Methacrylate and N-Vinyl-2-Pyrrolidone ». *Die Makromolekulare Chemie* 193 (2): 359-68. <https://doi.org/10.1002/macp.1992.021930208>.
- De Sterck, Bart, Roel Vaneerdeweg, Filip Du Prez, Michel Waroquier, et Veronique Van Speybroeck. 2010. « Solvent Effects on Free Radical Polymerization Reactions: The Influence of Water on the Propagation Rate of Acrylamide and Methacrylamide ». *Macromolecules* 43 (2): 827-36. <https://doi.org/10.1021/ma9018747>.
- Derboven, Pieter, Paul H. M. Van Steenberge, Marie-Françoise Reyniers, Christopher Barner-Kowollik, Dagmar R. D'hooge, et Guy B. Marin. 2016. « Chain Transfer in Degenerative RAFT Polymerization Revisited: A Comparative Study of Literature Methods ». *Macromolecular Theory and Simulations* 25 (2): 104-15. <https://doi.org/10.1002/mats.201500076>.
- Desmet, Gilles B., Nils De Rybel, Paul H. M. Van Steenberge, Dagmar R. D'hooge, Marie-Françoise Reyniers, et Guy B. Marin. 2018. « Ab-Initio-Based Kinetic Modeling to Understand RAFT Exchange: The Case of 2-Cyano-2-Propyl Dodecyl Trithiocarbonate and Styrene ». *Macromolecular Rapid Communications* 39 (2): 1700403. <https://doi.org/10.1002/marc.201700403>.
- Destarac, Mathias. 2010. « Controlled Radical Polymerization: Industrial Stakes, Obstacles and Achievements ». *Macromolecular Reaction Engineering* 4 (3-4): 165-79. <https://doi.org/10.1002/mren.200900087>.
- Dias, Rafael S., Maria C. Gonçalves, Liliane M.F. Lona, Eduardo Vivaldo-Lima, Neil T. McManus, et Alexander Penlidis. 2007. « Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene Using Mono- and Di-Functional Initiators ». *Chemical Engineering Science* 62 (18-20): 5240-44. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.12.050>.
- Dwyer, A. B., P. Chambon, A. Town, T. He, A. Owen, et S. P. Rannard. 2014. « Is Methanol Really a Bad Solvent for Poly(n-Butyl Methacrylate)? Low

- Dispersity and High Molecular Weight Polymers of n-Butyl Methacrylate Synthesised via ATRP in Anhydrous Methanol ». *Polym. Chem.* 5 (11): 3608-16. <https://doi.org/10.1039/C4PY00182F>.
- Elizalde, Oihana, Maider Azpeitia, Marlon M. Reis, José M. Asua, et Jose R. Leiza. 2005. « Monitoring Emulsion Polymerization Reactors: Calorimetry Versus Raman Spectroscopy ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (18): 7200-7207. <https://doi.org/10.1021/ie050451y>.
- Erdmenger, Tina, Carlos Guerrero-Sanchez, Juergen Vitz, Richard Hoogenboom, et Ulrich S. Schubert. 2010. « Recent Developments in the Utilization of Green Solvents in Polymer Chemistry ». *Chemical Society Reviews* 39 (8): 3317. <https://doi.org/10.1039/b909964f>.
- Eveleigh, Cedric. 2016. « Literature review of isothermal reaction calorimetry ».
- Eyler, Gladys Nora. 2006. « Kinetic Solvent Effects on the Thermal Decomposition Reaction of Acetone Triperoxide ». *Journal of Physical Organic Chemistry* 19 (11): 776-79. <https://doi.org/10.1002/poc.1078>.
- Farcet, Céline, Bernadette Charleux, et Rosangela Pirri. 2002. « Nitroxide-Mediated Miniemulsion Polymerization of n-Butyl Acrylate: Synthesis of Controlled Homopolymers and Gradient Copolymers with Styrene ». *Macromolecular Symposia* 182 (1): 249-60. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200206\)182:1<249::AID-MASY249>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200206)182:1<249::AID-MASY249>3.0.CO;2-9).
- Favier, Arnaud, Christopher Barner-Kowollik, Thomas P. Davis, et Martina H. Stenzel. 2004. « A Detailed On-Line FT/NIR And 1H NMR Spectroscopic Investigation into Factors Causing Inhibition in Xanthate-Mediated Vinyl Acetate Polymerization ». *Macromolecular Chemistry and Physics* 205 (7): 925-36. <https://doi.org/10.1002/macp.200300179>.
- Favier, Arnaud, et Marie-Thérèse Charreyre. 2006. « Experimental Requirements for an Efficient Control of Free-Radical Polymerizations via the Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Process - Favier - 2006 - Macromolecular Rapid Communications - Wiley Online Library ». 2006. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/marc.200500839>.
- Feldermann, Achim, Michelle L. Coote, Martina H. Stenzel, Thomas P. Davis, et Christopher Barner-Kowollik. 2004. « Consistent Experimental and Theoretical Evidence for Long-Lived Intermediate Radicals in Living Free Radical Polymerization ». *Journal of the American Chemical Society* 126 (48): 15915-23. <https://doi.org/10.1021/ja046292b>.
- Fernández-García, M., J.J. Martínez, et E.L. Madruga. 1998. « Solvent Effects on the Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate ». *Polymer* 39 (4): 991-95. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00406-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00406-0).
- Fevotte, G., I. Barudío, et J. Guillot. 1996. « An Adaptive Inferential Measurement Strategy for On-Line Monitoring of Conversion in Polymerization Processes ». *Thermochimica Acta, Reaction Calorimetry*, 289 (2): 223-42. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(96\)03009-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03009-2).
- Fevotte, G., I. Barudío, et T. F. McKenna. 1996. « Computer-Aided Parameter Estimation and on-Line Monitoring of Emulsion and Solution Polymerisation Reactors ». *Computers & Chemical Engineering, European Symposium on*

- Computer Aided Process Engineering-6, 20 (janvier): S581-86.
[https://doi.org/10.1016/0098-1354\(96\)00106-8](https://doi.org/10.1016/0098-1354(96)00106-8).
- Févotte, G., T. F. McKenna, S. Othman, et A. M. Santos. 1998. « A Combined Hardware/Software Sensing Approach for on-Line Control of Emulsion Polymerisation Processes ». *Computers & Chemical Engineering*, European Symposium on Computer Aided Process Engineering-8, 22 (mars): S443-49.
[https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(98\)00086-6](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(98)00086-6).
- Fischer, Hanns, et Leo Radom. 2001. « Factors Controlling the Addition of Carbon-Centered Radicals to Alkenes—An Experimental and Theoretical Perspective ». *Angewandte Chemie International Edition* 40 (8): 1340-71.
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010417\)40:8<1340::AID-ANIE1340>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010417)40:8<1340::AID-ANIE1340>3.0.CO;2-#).
- Flowers, G. Craig, et John E. Leffler. 1985. « Decomposition of Bis(p-Methoxybenzoyl) Peroxide and the Carboxy-Inversion Product on Silica ». *The Journal of Organic Chemistry* 50 (22): 4406-8.
<https://doi.org/10.1021/jo00222a048>.
- Fonseca, Gabriela E., Marc A. Dubé, et Alexander Penlidis. 2009. « A Critical Overview of Sensors for Monitoring Polymerizations ». *Macromolecular Reaction Engineering* 3 (7): 327-73.
<https://doi.org/10.1002/mren.200900024>.
- Fruirip, D. J., A. Chakrabarti, T. C. Hofelich, S. J. Martinez, et L. F. Whiting. 1995. « Hazard Evaluation of Polymerizable Compounds ». *Process Safety Progress* 14 (2): 79-86. <https://doi.org/10.1002/prs.680140202>.
- Fujita, Michiya, Yu-ichiro Izato, Yoshiaki Iizuka, et Atsumi Miyake. 2019. « Thermal Hazard Evaluation of Runaway Polymerization of Acrylic Acid ». *Process Safety and Environmental Protection* 129 (septembre): 339-47.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.08.003>.
- Gandini, Alessandro. 2008. « Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials ». *Macromolecules* 41 (24): 9491-9504. <https://doi.org/10.1021/ma801735u>.
- Gao, Xiang, et Shiping Zhu. 2011. « Modeling Analysis of Chain Transfer in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization ». *Journal of Applied Polymer Science* 122 (1): 497-508. <https://doi.org/10.1002/app.33708>.
- Georges, Michael K., Richard P. N. Veregin, Gordon K. Hamer, et Peter M. Kazmaier. 1994. « Breathing New Life into the Free Radical Polymerization Process ». *Macromolecular Symposia* 88 (1): 89-103.
<https://doi.org/10.1002/masy.19940880108>.
- Georges, Michael K., Richard P. N. Veregin, Peter M. Kazmaier, et Gordon K. Hamer. 1993. « Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process ». *Macromolecules* 26 (11): 2987-88.
<https://doi.org/10.1021/ma00063a054>.
- Gesthuisen, R., S. Krämer, G. Niggemann, J.R. Leiza, et J.M. Asua. 2005. « Determining the Best Reaction Calorimetry Technique: Theoretical Development ».

- Computers & Chemical Engineering* 29 (2): 349-65.
<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2004.10.009>.
- Ghosh, P., et G. Mukhopadhyay. 1980. « Effect of pyridine on the kinetics of polymerization of methyl methacrylate initiated by benzoyl peroxide and azobisisobutyronitrile at 60°C ». *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 18 (1): 283-93.
<https://doi.org/10.1002/pol.1980.170180127>.
- Gibson, Ian, David W. Rosen, et Brent Stucker. 2010. « Photopolymerization Processes ». In *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*, édité par Ian Gibson, David W. Rosen, et Brent Stucker, 78-119. Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1120-9_4.
- Goto, Atsushi, et Takeshi Fukuda. 2004. « Kinetics of Living Radical Polymerization ». *Progress in Polymer Science* 29 (4): 329-85.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.01.002>.
- Goto, Atsushi, Koichi Sato, Yoshinobu Tsujii, Takeshi Fukuda, Graeme Moad, Ezio Rizzardo, et San H. Thang. 2001. « Mechanism and Kinetics of RAFT-Based Living Radical Polymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate ». *Macromolecules* 34 (3): 402-8. <https://doi.org/10.1021/ma0009451>.
- Grady, Michael C., William J. Simonsick, et Robin A. Hutchinson. 2002. « Studies of Higher Temperature Polymerization Ofn-Butyl Methacrylate Andn-Butyl Acrylate ». *Macromolecular Symposia* 182 (1): 149-68.
[https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200206\)182:1<149::AID-MASY149>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200206)182:1<149::AID-MASY149>3.0.CO;2-D).
- Graillot, Alain, Sophie Monge, Catherine Faur, Denis Bouyer, et Jean-Jacques Robin. 2013. « Synthesis by RAFT of Innovative Well-Defined (Co)Polymers from a Novel Phosphorus-Based Acrylamide Monomer ». *Polym. Chem.* 4 (3): 795-803. <https://doi.org/10.1039/C2PY20720F>.
- Grassie, N., et J. R. MacCallum. 1964. « Thermal and Photochemical Degradation of Poly(n-Butyl Methacrylate) ». *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 2 (2): 983-1000. <https://doi.org/10.1002/pol.1964.100020233>.
- Gregory, Andrew M., Kristofer J. Thurecht, et Steven M. Howdle. 2008. « Controlled Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide via RAFT ». *Macromolecules* 41 (4): 1215-22.
<https://doi.org/10.1021/ma702017r>.
- Greszta, Dorota, Daniela Mardare, et Krzysztof Matyjaszewski. 1994. « "Living" Radical Polymerization. 1. Possibilities and Limitations ». *Macromolecules* 27 (3): 638-44. <https://doi.org/10.1021/ma00081a002>.
- Harrison, Simon, Christopher Barner-Kowollik, Thomas P. Davis, Richard Evans, Ezio Rizzardo, Martina Stenzel, et Ming Yin. 2005. « Remarkable Solvent Effects of Oxygen- and Sulfur-Containing Compounds on the Propagation Rate of Methyl Methacrylate ». *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 219 (3-2005): 267-81. <https://doi.org/10.1524/zpch.219.3.267.59184>.

- Harwood, H. James. 1987. « Structures and Compositions of Copolymers ». *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* 10-11 (1): 331-54. <https://doi.org/10.1002/masy.19870100117>.
- Hawker, Craig J., Anton W. Bosman, et Eva Harth. 2001. « New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations ». *Chemical Reviews* 101 (12): 3661-88. <https://doi.org/10.1021/cr990119u>.
- Henrici-Olivé, Von G., et S. Olivé. 1963. « Über Den Lösungsmiteleinfluß Bei Der Radikalpolymerisation. II ». *Die Makromolekulare Chemie* 68 (1): 219-22. <https://doi.org/10.1002/macp.1963.020680118>.
- Henry, David J., Michelle L. Coote, Rodolfo Gómez-Balderas, et Leo Radom. 2004. « Comparison of the Kinetics and Thermodynamics for Methyl Radical Addition to CC, CO, and CS Double Bonds ». *Journal of the American Chemical Society* 126 (6): 1732-40. <https://doi.org/10.1021/ja039139a>.
- Heuts, Johan P. A., Darren J. Forster, et Thomas P. Davis. 1999. « The Effects of Ester Chain Length and Temperature on the Catalytic Chain Transfer Polymerization of Methacrylates ». *Macromolecules* 32 (12): 3907-12. <https://doi.org/10.1021/ma9901341>.
- Hojjati, H., et S. Rohani. 2009. « A New Approach for Isothermal Calorimetric Technique ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 95 (1): 293-303. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9165-1>.
- Holmberg, Angela L., Michael G. Karavolias, et Thomas H. Epps. 2015. « RAFT Polymerization and Associated Reactivity Ratios of Methacrylate-Functionalized Mixed Bio-Oil Constituents ». *Polymer Chemistry* 6 (31): 5728-39. <https://doi.org/10.1039/C5PY00291E>.
- Horie, Kazuyuki, Itaru Mita, et Hirotaro Kambe. 1968. « Calorimetric investigation of polymerization reactions. I. Diffusion-controlled polymerization of methyl methacrylate and styrene ». *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* 6 (9): 2663-76. <https://doi.org/10.1002/pol.1968.150060921>.
- Hsueh, Kuang-Hua, Wei-Ting Chen, Yung-Chuan Chu, Lung-Chang Tsai, et Chi-Min Shu. 2012. « Thermal Reactive Hazards of 1,1-Bis(Tert-Butylperoxy)Cyclohexane with Nitric Acid Contaminants by DSC ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 109 (3): 1253-60. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2338-y>.
- Hu, Du, Zhong Tang, et Min. 2004. « Study on the Solvent Power of a New Green Solvent: Biodiesel ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (24): 7928-31. <https://doi.org/10.1021/ie0493816>.
- Hutchinson, R. A., S. Beuermann, D. A. Paquet, et J. H. McMinn. 1997. « Determination of Free-Radical Propagation Rate Coefficients for Alkyl Methacrylates by Pulsed-Laser Polymerization ». *Macromolecules* 30 (12): 3490-93. <https://doi.org/10.1021/ma970176u>.
- Hutchinson, R. A., S. Beuermann, D. A. Paquet, J. H. McMinn, et C. Jackson. 1998. « Determination of Free-Radical Propagation Rate Coefficients for Cycloalkyl and Functional Methacrylates by Pulsed-Laser Polymerization ». *Macromolecules* 31 (5): 1542-47. <https://doi.org/10.1021/ma971307u>.

- Hutchinson, R. A., Donald A. Paquet, Sabine Beuermann, et John H. McMinn. 1998. « Investigation of Methacrylate Free-Radical Depropagation Kinetics by Pulsed-Laser Polymerization ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (9): 3567-74. <https://doi.org/10.1021/ie980167p>.
- Iglesias, Mariángeles, Gastón P. Barreto, Gladys N. Eyler, et Adriana I. Cañizo. 2010. « Thermal Decomposition of Cyclic Organic Peroxides in Pure Solvents and Binary Solvent Mixtures ». *International Journal of Chemical Kinetics* 42 (6): 347-53. <https://doi.org/10.1002/kin.20487>.
- Imoto, Minoru, Maku Oishi, et Tatsuro Ouchi. 1975. « Vinyl Polymerization, 334. Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated with Poly(Styrene-Co-Acrolein) or Poly(Styrene-Co-Methyl Vinyl Ketone) ». *Die Makromolekulare Chemie* 176 (11): 3287-94. <https://doi.org/10.1002/macp.1975.021761113>.
- Infante-Martínez, José Ramiro, Enrique Saldívar-Guerra, Odilia Pérez-Camacho, Víctor Comparán-Padilla, et Maricela García-Zamora. 2014. « Kinetic Monitoring Methods for Ethylene Coordination Polymerization in a Laboratory Reactor ». *Journal of Applied Polymer Science* 131 (6): n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.40035>.
- Ivin, K. J. 2000. « Thermodynamics of Addition Polymerization ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 38 (12): 2137-46. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000615\)38:12<2137::AID-POLA20>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000615)38:12<2137::AID-POLA20>3.0.CO;2-D).
- Jašo, Vladislav, Dragoslav Stoiljković, Radmila Radičević, et Oskar Bera. 2013. « Kinetic Modeling of Bulk Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate ». *Polymer Journal* 45 (6): 631-36. <https://doi.org/10.1038/pj.2013.6>.
- Kahraman, R., M. Erdoğan, et T. Bilgiç. 1996. « Polymerization of Propylene Using a Prepolymerized High-Active Ziegler-Natta Catalyst. I. Kinetic Studies ». *Journal of Applied Polymer Science* 60 (3): 333-42. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960418\)60:3<333::AID-APP6>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960418)60:3<333::AID-APP6>3.0.CO;2-M).
- Kaim, Andrzej. 1984. « Kinetics of polymerization of methyl methacrylate initiated with cyclohexanone. Part I ». *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 22 (8): 1891-95. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.170220811>.
- . 1996. « Molecular Weight in Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated with Cyclohexanone ». *Journal of Macromolecular Science, Part A* 33 (1): 53-63. <https://doi.org/10.1080/10601329608010853>.
- Kamachi, Mikiharu. 1981. « Influence of Solvent on Free Radical Polymerization of Vinyl Compounds ». In *Polymerization Processes*, 38:55-87. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3-540-10217-5_3.
- Kamachi, Mikiharu, Der Jang Liaw, et Shun-ichi Nozakura. 1977. « Solvent Effect on Radical Polymerization of Phenyl Methacrylate » 9 (3): 10.

- Karlsen, L.G., H. Sjøberg, et J. Villadsen. 1984. « Optimal Data Acquisition for Heat Flow Calorimeter ». *Thermochimica Acta* 72 (1-2): 83-94.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)85058-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)85058-3).
- Katsikas, Lynne, Milena Avramovic, Betancourt Cortés, Milos Milovanovic, Melina Kalagasidis-Krusic, et Ivanka Popovic. 2008. « The Thermal Stability of Poly(Methyl Methacrylate) Prepared by Raft Polymerisation ». *Journal of the Serbian Chemical Society* 73 (8-9): 915-21.
<https://doi.org/10.2298/JSC0809915K>.
- Keddie, Daniel J., Graeme Moad, Ezio Rizzardo, et San H. Thang. 2012. « RAFT Agent Design and Synthesis ». *Macromolecules* 45 (13): 5321-42.
<https://doi.org/10.1021/ma300410v>.
- Kemmere, M. F., J. Meuldijk, A. a. H. Drinkenburg, et A. L. German. 2001. « Emulsification in Batch-Emulsion Polymerization of Styrene and Vinyl Acetate: A Reaction Calorimetric Study ». *Journal of Applied Polymer Science* 79 (5): 944-57. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010131\)79:5<944::AID-APP180>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010131)79:5<944::AID-APP180>3.0.CO;2-5).
- Kokubo, Hisashi, et Masayoshi Watanabe. 2008. « Anionic Polymerization of Methyl Methacrylate in an Ionic Liquid ». *Polymers for Advanced Technologies* 19 (10): 1441-44. <https://doi.org/10.1002/pat.1210>.
- Korbar, Alenka, et Tatjana Malavašič. 1995. « Influence of Different Initiators on Methyl Methacrylate Polymerization, Studied by Differential Scanning Calorimetry ». *Journal of Thermal Analysis* 44 (6): 1357-65.
<https://doi.org/10.1007/BF02549224>.
- Korber, Frank, Klaus Hauschild, et Gerhard Fink. 2001. « Reaction Calorimetric Approach to the Kinetic Investigation of the Propylene Bulk Phase Polymerization ». *Macromolecular Chemistry and Physics* 202 (17): 3329-33.
[https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20011101\)202:17<3329::AID-MACP3329>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20011101)202:17<3329::AID-MACP3329>3.0.CO;2-D).
- Krishnan, R., et K.S.V. Srinivasan. 2004. « Homo and Block Copolymers of Tert-Butyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization ». *European Polymer Journal* 40 (10): 2269-76. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.06.010>.
- Kwak, Yungwan, Atsushi Goto, et Takeshi Fukuda. 2004. « Rate Retardation in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization: Further Evidence for Cross-Termination Producing 3-Arm Star Chain ». *Macromolecules* 37 (4): 1219-25. <https://doi.org/10.1021/ma030434p>.
- Lai, Zhen, E. David Sudol, Victoria L. Dimonie, et Mohamed S. El-Aasser. 2008. « Kinetics of Emulsion Polymerization of Styrene Using the Reactive Surfactant HITENOL BC20 ». *Journal of Applied Polymer Science* 109 (4): 2275-82. <https://doi.org/10.1002/app.28121>.
- Lamb, David J., Christopher M. Fellows, Bradley R. Morrison, et Robert G. Gilbert. 2005. « A Critical Evaluation of Reaction Calorimetry for the Study of Emulsion Polymerization Systems: Thermodynamic and Kinetic Aspects ». *Polymer* 46 (2): 285-94. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.026>.

- Lartigue-Peyrou, Françoise. 1996. « The Use of Phenolic Compounds as Free-Radical Polymerization Inhibitors ». In *Industrial Chemistry Library*, 8:489-505. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0926-9614\(96\)80036-0](https://doi.org/10.1016/S0926-9614(96)80036-0).
- Legge, Thomas M., Andrew T. Slark, et Sébastien Perrier. 2006. « Thermal Stability of Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer/Macromolecular Architecture Design by Interchange of Xanthates Chain-Transfer Agents ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 44 (24): 6980-87. <https://doi.org/10.1002/pola.21803>.
- Lena, Jean-Baptiste, Michaël Deschamps, Natasha F. Sciortino, Sarah L. Masters, Marie A. Squire, et Gregory T. Russell. 2018. « Effects of Chain Transfer Agent and Temperature on Branching and β -Scission in Radical Polymerization of 2-Ethylhexyl Acrylate ». *Macromolecular Chemistry and Physics* 219 (9): 1700579. <https://doi.org/10.1002/macp.201700579>.
- Leswin, J. S. K., J. Meuldijk, R. G. Gilbert, et A. M. van Herk. 2009. « Particle Formation in RAFT-Mediated Emulsion Polymerization: A Calorimetric Study ». *Macromolecular Symposia* 275-276 (1): 24-34. <https://doi.org/10.1002/masy.200950103>.
- Li, Deheng, Michael C. Grady, et Robin A. Hutchinson. 2005. « High-Temperature Semibatch Free Radical Copolymerization of Butyl Methacrylate and Butyl Acrylate ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (8): 2506-17. <https://doi.org/10.1021/ie049651k>.
- Li, Jun, Jintao Zhang, et Zhengping Liu. 2006. « Bimodal Molecular Weight Distribution of Poly(Styrene-Co-Acrylonitrile) Formed by Conventional Free-Radical Copolymerization of Acrylonitrile and Styrene in Room Temperature Ionic Liquids ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 44 (15): 4420-27. <https://doi.org/10.1002/pola.21544>.
- Li, Xiaopei, Tasuku Ogiwara, Manabu Abe, Yasuyuki Nakamura, et Shigeru Yamago. 2019. « The Effect of Viscosity on the Diffusion and Termination Reaction of Organic Radical Pairs ». *Chemistry – A European Journal* 25 (42): 9846-50. <https://doi.org/10.1002/chem.201902074>.
- Liang, Kun, et Robin A. Hutchinson. 2013. « Solvent Effects in Semibatch Free Radical Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate and Styrene at High Temperatures ». *Macromolecular Symposia* 325-326 (1): 203-12. <https://doi.org/10.1002/masy.201200039>.
- Lin, Ying, Xiaohui Liu, Xiuru Li, Jie Zhan, et Yuesheng Li. 2007. « Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Mediated Radical Polymerization of Asymmetrical Divinyl Monomers Targeting Hyperbranched Vinyl Polymers ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 45 (1): 26-40. <https://doi.org/10.1002/pola.21762>.
- Lingnau, J., et G. Meyerhoff. 1983. « The Spontaneous Polymerization of Methyl Methacrylate: 6. Polymerization in Solution: Participation of Transfer Agents in the Initiation Reaction ». *Polymer* 24 (11): 1473-78. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(83\)90233-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(83)90233-1).

- . 1984a. « Spontaneous Polymerization of Methyl Methacrylate. 8. Polymerization Kinetics of Acrylates Containing Chlorine Atoms ». *Macromolecules* 17 (4): 941-45. <https://doi.org/10.1021/ma00134a068>.
- Lingnau, J., et Günther Meyerhoff. 1984b. « The Spontaneous Polymerization of Methyl Methacrylate, 7. External Heavy Atom Effect on the Initiation ». *Die Makromolekulare Chemie* 185 (3): 587-600. <https://doi.org/10.1002/macp.1984.021850317>.
- Lingnau, J., M. Stickler, et G. Meyerhoff. 1980. « The Spontaneous Polymerization of Methyl Methacrylate-IV: Formation of Cyclic Dimers and Linear Trimers ». *European Polymer Journal* 16 (8): 785-91. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(80\)90050-6](https://doi.org/10.1016/0014-3057(80)90050-6).
- Liu, Shi, Sriraj Srinivasan, Michael C. Grady, Masoud Soroush, et Andrew M. Rappe. 2012. « Computational Study of Cyclohexanone-Monomer Co-Initiation Mechanism in Thermal Homo-Polymerization of Methyl Acrylate and Methyl Methacrylate ». *The Journal of Physical Chemistry A* 116 (22): 5337-48. <https://doi.org/10.1021/jp2124394>.
- . 2014. « Backbiting and β -Scission Reactions in Free-Radical Polymerization of Methyl Acrylate ». *International Journal of Quantum Chemistry* 114 (5): 345-60. <https://doi.org/10.1002/qua.24572>.
- Liu, Wendi, Tianshun Xie, et Renhui Qiu. 2017. « Biobased Thermosets Prepared from Rigid Isosorbide and Flexible Soybean Oil Derivatives ». *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (1): 774-83. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02117>.
- Liu, Yang, Junpo He, Jiangtao Xu, Deqin Fan, Wei Tang, et Yuliang Yang. 2005. « Thermal Decomposition of Cumyl Dithiobenzoate ». *Macromolecules* 38 (24): 10332-35. <https://doi.org/10.1021/ma0513970>.
- Lovell, Peter A., et Mohamed S. El-Aasser. 1997. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Wiley.
- Lowe, Andrew B., et Charles L. McCormick. 2007. « Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Radical Polymerization and the Synthesis of Water-Soluble (Co)Polymers under Homogeneous Conditions in Organic and Aqueous Media ». *Progress in Polymer Science* 32 (3): 283-351. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.11.003>.
- Lu, Jue, Shrikant Khot, et Richard P. Wool. 2005. « New Sheet Molding Compound Resins from Soybean Oil. I. Synthesis and Characterization ». *Polymer* 46 (1): 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.060>.
- Lu, Yuan, Dedy Ng, Ling Miao, et M. Sam Mannan. 2010. « Key Observations of Cumene Hydroperoxide Concentration on Runaway Reaction Parameters ». *Thermochimica Acta* 501 (1-2): 65-71. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.01.011>.
- Lv, Jiayu, Wanghua Chen, Liping Chen, Yintao Tian, et Jiaojiao Yan. 2014. « Thermal Risk Evaluation on Decomposition Processes for Four Organic Peroxides ». *Thermochimica Acta* 589 (août): 11-18. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.013>.

- Lyons, Robert A., Jelica Hutovic, Mark C. Piton, David I. Christie, Paul A. Clay, Bart G. Manders, Scott H. Kable, et Robert G. Gilbert. 1996. « Pulsed-Laser Polymerization Measurements of the Propagation Rate Coefficient for Butyl Acrylate ». *Macromolecules* 29 (6): 1918-27. <https://doi.org/10.1021/ma950747n>.
- Ma, Xin, Shuai Wang, et Hong Zhong. 2018. « Effective Production of Sodium Isobutyl Xanthate Using Carbon Disulfide as a Solvent: Reaction Kinetics, Calorimetry and Scale-Up ». *Journal of Cleaner Production* 200 (novembre): 444-53. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.251>.
- Mahdavian, Ali-Reza, et Mojgan Zandi. 2003. « Thermal and Kinetic Study of Radical Polymerization I. Melt State Bulk Polymerization of Acrylamide by DSC ». *Journal of Applied Polymer Science* 87 (14): 2335-40. <https://doi.org/10.1002/app.11914>.
- Malavašič, T., U. Osredkar, I. Anžur, et I. Vizovišek. 1988. « Effect of Some Solvents on the Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Studied by Differential Scanning Calorimetry ». *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* 25 (1): 55-64. <https://doi.org/10.1080/00222338808053365>.
- Maschio, G., J. Feliu, J. Lighthart, I. Ferrara, et C. Bassani. 1999. « The Use of Adiabatic Calorimetry for the Process Analysis and Safety Evaluation in Free Radical Polymerization ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 58 (1): 201-14. <https://doi.org/10.1023/A:1010137217005>.
- Matyjaszewski, Krzysztof, et Thomas P. Davis. 2003. *Handbook of Radical Polymerization*. John Wiley & Sons.
- Matyjaszewski, Krzysztof, et Rinaldo Poli. 2005. « Comparison of Bond Dissociation Energies of Dormant Species Relevant to Degenerative Transfer and Atom Transfer Radical Polymerization ». *Macromolecules* 38 (19): 8093-8100. <https://doi.org/10.1021/ma0512049>.
- Mayadunne, Roshan T. A., Ezio Rizzardo, John Chiefari, Julia Krstina, Graeme Moad, Almar Postma, et San H. Thang. 2000. « Living Polymers by the Use of Trithiocarbonates as Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: ABA Triblock Copolymers by Radical Polymerization in Two Steps ». *Macromolecules* 33 (2): 243-45. <https://doi.org/10.1021/ma991451a>.
- Mayo, Frank R. 1943. « Chain Transfer in the Polymerization of Styrene: The Reaction of Solvents with Free Radicals¹ ». *Journal of the American Chemical Society* 65 (12): 2324-29. <https://doi.org/10.1021/ja01252a021>.
- McCormick, Charles L., Brent S. Sumerlin, Brad S. Lokitz, et Jonathan E. Stempka. 2008. « RAFT-Synthesized Diblock and Triblock Copolymers: Thermally-Induced Supramolecular Assembly in Aqueous Media ». *Soft Matter* 4 (9): 1760. <https://doi.org/10.1039/b719577j>.
- McKenna, T. F., S. Othman, G. Févotte, A.M. Santos, et H. Hammouri. 2000. « An Integrated Approach to Polymer Reaction Engineering: A Review of Calorimetry and State Estimation ». *Polymer Reaction Engineering* 8 (1): 1-38. <https://doi.org/10.1080/10543414.2000.10744537>.

- McLeary, J. B., F. M. Calitz, J. M. McKenzie, M. P. Tonge, R. D. Sanderson, et B. Klumperman. 2004. « Beyond Inhibition: A ^1H NMR Investigation of the Early Kinetics of RAFT-Mediated Polymerization with the Same Initiating and Leaving Groups ». *Macromolecules* 37 (7): 2383-94. <https://doi.org/10.1021/ma035478c>.
- Meier, Michael A. R., Jürgen O. Metzger, et Ulrich S. Schubert. 2007. « Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science ». *Chemical Society Reviews* 36: 1788. <https://doi.org/10.1039/b703294c>.
- Moad, Graeme. 2014. « Mechanism and Kinetics of Dithiobenzoate-Mediated RAFT Polymerization – Status of the Dilemma ». *Macromolecular Chemistry and Physics* 215 (1): 9-26. <https://doi.org/10.1002/macp.201300562>.
- Moad, Graeme, John Chiefari, (Bill) Y. K. Chong, Julia Krstina, Roshan T. A. Mayadunne, Almar Postma, Ezio Rizzardo, et San H. Thang. 2000. « Living Free Radical Polymerization with Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer (the Life of RAFT) ». *Polymer International* 49 (9): 993-1001. [https://doi.org/10.1002/1097-0126\(200009\)49:9<993::AID-PI506>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1097-0126(200009)49:9<993::AID-PI506>3.0.CO;2-6).
- Moad, Graeme, John Chiefari, Roshan T. A. Mayadunne, Catherine L. Moad, Almar Postma, Ezio Rizzardo, et San H. Thang. 2002. « Initiating Free Radical Polymerization ». *Macromolecular Symposia* 182 (1): 65-80. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200206\)182:1<65::AID-MASY65>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200206)182:1<65::AID-MASY65>3.0.CO;2-E).
- Moad, Graeme, Roshan T. A. Mayadunne, Ezio Rizzardo, Melissa Skidmore, et San H. Thang. 2003. « Kinetics and Mechanism of RAFT Polymerization ». In *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, édité par Krzysztof Matyjaszewski, 854:520-35. Washington, DC: American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2003-0854.ch036>.
- Moad, Graeme, Ezio Rizzardo, David H. Solomon, Stanley R. Johns, et Richard I. Willing. 1984. « Application of ^{13}C -Labelled Initiators and ^{13}C NMR to the Study of the Kinetics and Efficiency of Initiation of Styrene Polymerization ». *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* 5 (12): 793-98. <https://doi.org/10.1002/marc.1984.030051203>.
- Moad, Graeme, Ezio Rizzardo, et San H. Thang. 2005. « Living Radical Polymerization by the RAFT Process ». *Australian Journal of Chemistry* 58 (6): 379. <https://doi.org/10.1071/CH05072>.
- . 2008. « Radical Addition–Fragmentation Chemistry in Polymer Synthesis ». *Polymer* 49 (5): 1079-1131. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.11.020>.
- . 2009. « Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A Second Update ». *Australian Journal of Chemistry* 62 (11): 1402. <https://doi.org/10.1071/CH09311>.
- Moad, Graeme, et D. H. Solomon. 2006. *The Chemistry of Radical Polymerization*. Elsevier.
- Monteiro, Michael J. 2005. « Design Strategies for Controlling the Molecular Weight and Rate Using Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Mediated

- Living Radical Polymerization ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 43 (15): 3189-3204. <https://doi.org/10.1002/pola.20845>.
- Monteiro, Michael J., et Hans de Brouwer. 2001. « Intermediate Radical Termination as the Mechanism for Retardation in Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization ». *Macromolecules* 34 (3): 349-52. <https://doi.org/10.1021/ma001484m>.
- Monteiro, Michael J., et Michael F. Cunningham. 2012. « Polymer Nanoparticles via Living Radical Polymerization in Aqueous Dispersions: Design and Applications ». *Macromolecules* 45 (12): 4939-57. <https://doi.org/10.1021/ma300170c>.
- Moroni, Von A. F. 1967. « Über den einfluß des lösungsmittels beim thermischen zerfall des azoisobuttersäuredinitrils ». *Die Makromolekulare Chemie* 105 (1): 43-49. <https://doi.org/10.1002/macp.1967.021050104>.
- Morrison, Bradley R., Mark C. Piton, Mitchell A. Winnik, Robert G. Gilbert, et Donald H. Napper. 1993. « Solvent Effects on the Propagation Rate Coefficient for Free Radical Polymerization ». *Macromolecules* 26 (16): 4368-72. <https://doi.org/10.1021/ma00068a046>.
- Morton, Maurice. 2012. *Anionic Polymerization: Principles and Practice*. Elsevier.
- Mueller, Axel H. E., Rugang Zhuang, Deyue Yan, et Galina Litvinenko. 1995. « Kinetic Analysis of “Living” Polymerization Processes Exhibiting Slow Equilibria. 1. Degenerative Transfer (Direct Activity Exchange between Active and “Dormant” Species). Application to Group Transfer Polymerization ». *Macromolecules* 28 (12): 4326-33. <https://doi.org/10.1021/ma00116a040>.
- Mujumdar, Arun S. 2014. *Handbook of Industrial Drying*. CRC Press.
- Nagy, A., D. Szalay, T. Földes-Berezsnich, et F. Tüdős. 1983. « Kinetics of radical polymerization—XLII. Investigation of styrene styrene polymerization in solution by the rotating sector method ». *European Polymer Journal* 19 (10): 1047-53. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(83\)90071-X](https://doi.org/10.1016/0014-3057(83)90071-X).
- Nakamura, Yasuyuki, Tasuku Ogihara, Sayaka Hatano, Manabu Abe, et Shigeru Yamago. 2017. « Control of the Termination Mechanism in Radical Polymerization by Viscosity: Selective Disproportionation in Viscous Media ». *Chemistry – A European Journal* 23 (6): 1299-1305. <https://doi.org/10.1002/chem.201604659>.
- Nikitin, Anatoly N., Robin A. Hutchinson, Michael Buback, et Pascal Hesse. 2011. « A Novel Approach for Investigation of Chain Transfer Events by Pulsed Laser Polymerization ». *Macromolecular Chemistry and Physics* 212 (7): 699-707. <https://doi.org/10.1002/macp.201000743>.
- Nising, Philip, Thierry Meyer, Rüdiger Carloff, et Michael Wicker. 2005. « Thermal Initiation of MMA in High Temperature Radical Polymerizations ». *Macromolecular Materials and Engineering* 290 (4): 311-18. <https://doi.org/10.1002/mame.200400275>.
- Norrish, R. G. W., et R. R. Smith. 1942. « Catalysed Polymerization of Methyl Methacrylate in the Liquid Phase ». *Nature* 150 (3803): 336-37. <https://doi.org/10.1038/150336a0>.

- North, A. M., et G. A. Reed. 1961. « Diffusion-Controlled Termination during the Initial Stages of Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate ». *Transactions of the Faraday Society* 57: 859. <https://doi.org/10.1039/tf9615700859>.
- . 1963. « Diffusion-controlled polymerization of some alkyl methacrylates ». *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 1 (4): 1311-21. <https://doi.org/10.1002/pol.1963.100010420>.
- Odian, George. 2004. *Principles of Polymerization*. John Wiley & Sons.
- O'Driscoll, K. F. 1981. « Free radical polymerization kinetics - revisited ». *Pure and Applied Chemistry* 53 (3): 617-26. <https://doi.org/10.1351/pac198153030617>.
- O'Driscoll, K. F., et A. F. Burczyk. 1993. « Kinetics of Styrene and Methylmethacrylate Polymerizations in A Starved Feed Reactor ». *Polymer Reaction Engineering* 1 (1): 111-44. <https://doi.org/10.1080/10543414.1992.10744425>.
- O'Driscoll, K. F., et H. K. Mahabadi. 1976. « Spatially Intermittent Polymerization ». *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 14 (4): 869-81. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.170140408>.
- O'Driscoll, K. F., Michael J. Monteiro, et Bert Klumperman. 1997. « The Effect of Benzyl Alcohol on Pulsed Laser Polymerization of Styrene and Methylmethacrylate ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 35 (3): 515-20. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199702\)35:3<515::AID-POLA15>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199702)35:3<515::AID-POLA15>3.0.CO;2-R).
- Olaj, Oskar Friedrich, Irene Bitai, et Franz Hinkelmann. 1987. « The Laser-Flash-Initiated Polymerization as a Tool of Evaluating (Individual) Kinetic Constants of Free-Radical Polymerization, 2. The Direct Determination of the Rate of Constant of Chain Propagation ». *Die Makromolekulare Chemie* 188 (7): 1689-1702. <https://doi.org/10.1002/macp.1987.021880716>.
- Olaj, Oskar Friedrich, et Irene Schnöll-Bitai. 1989. « Laser-flash-initiated polymerization as a tool for evaluating (individual) kinetic constants of free-radical polymerization—5. Complete analysis by means of a single experiment ». *European Polymer Journal* 25 (7): 635-41. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(89\)90022-0](https://doi.org/10.1016/0014-3057(89)90022-0).
- . 1999. « Solvent Effects on the Rate Constant of Chain Propagation in Free Radical Polymerization ». *Monatshefte Für Chemie / Chemical Monthly* 130 (6): 731-40. <https://doi.org/10.1007/PL00010256>.
- Othman, N., A. M. Santos, G. Févotte, et T. McKenna. 2000. « Evaluation of Emulsion Polymerisation Kinetics Using a Non-Linear State Estimator ». *Macromolecular Symposia* 150 (1): 109-14. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200002\)150:1<109::AID-MASY109>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200002)150:1<109::AID-MASY109>3.0.CO;2-9).
- Otsu, Takayuki, Masatoshi Yoshida, et Toshinori Tazaki. 1982. « A Model for Living Radical Polymerization ». *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* 3 (2): 133-40. <https://doi.org/10.1002/marc.1982.030030209>.

- Ouchi, Tatsuro, Noriyuki Murayama, et Minoru Imoto. 1980. « Vinyl Polymerization. 393. Radical Polymerization of Vinyl Monomer Initiated by Aliphatic Aldehyde ». *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 53 (3): 748-52. <https://doi.org/10.1246/bcsj.53.748>.
- Ozawa, T. 1970. « Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis ». *Journal of Thermal Analysis* 2 (3): 301-24. <https://doi.org/10.1007/BF01911411>.
- Pasquale, Anthony J., et Timothy E. Long. 1999. « Real-Time Monitoring of the Stable Free Radical Polymerization of Styrene via in-Situ Mid-Infrared Spectroscopy ». *Macromolecules* 32 (23): 7954-57. <https://doi.org/10.1021/ma9912498>.
- Pasquet, Véronique. 2017. « Runaway Reactions, Case Studies, Lessons Learned », 5.
- Pater, Jochem T. M., Günter Weickert, et Wim P. M. van Swaaij. 2003. « Propene Bulk Polymerization Kinetics: Role of Prepolymerization and Hydrogen ». *AIChE Journal* 49 (1): 180-93. <https://doi.org/10.1002/aic.690490116>.
- Peck, Adam N. F., et Robin A. Hutchinson. 2004. « Secondary Reactions in the High-Temperature Free Radical Polymerization of Butyl Acrylate ». *Macromolecules* 37 (16): 5944-51. <https://doi.org/10.1021/ma049621t>.
- Perrier, Sébastien. 2017. « 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization—A User Guide ». *Macromolecules* 50 (19): 7433-47. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00767>.
- Perrier, Sébastien, Christopher Barner-Kowollik, John F. Quinn, Philipp Vana, et Thomas P. Davis. 2002. « Origin of Inhibition Effects in the Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of Methyl Acrylate ». *Macromolecules* 35 (22): 8300-8306. <https://doi.org/10.1021/ma0203445>.
- Perrier, Sébastien, Thomas P. Davis, Adrian J. Carmichael, et David M. Haddleton. 2003. « Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Methacrylate, Acrylate and Styrene Monomers in 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Hexfluorophosphate ». *European Polymer Journal* 39 (3): 417-22. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00250-1](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00250-1).
- Plummer, Ronda, Yong-Keng Goh, Andrew K. Whittaker, et Michael J. Monteiro. 2005. « Effect of Impurities in Cumyl Dithiobenzoate on RAFT-Mediated Polymerizations ». *Macromolecules* 38 (12): 5352-55. <https://doi.org/10.1021/ma050719x>.
- Prat, Denis, John Hayler, et Andy Wells. 2014. « A Survey of Solvent Selection Guides ». *Green Chemistry* 16 (10): 4546-51. <https://doi.org/10.1039/C4GC01149J>.
- Qiu, Jian, Scott G. Gaynor, et Krzysztof Matyjaszewski. 1999. « Emulsion Polymerization of *n*-Butyl Methacrylate by Reverse Atom Transfer Radical Polymerization ». *Macromolecules* 32 (9): 2872-75. <https://doi.org/10.1021/ma981695f>.
- Quintero, Carolina, D. Delatte, K. Diamond, S.K. Mendon, J.W. Rawlins, et S.F. Thames. 2006. « Reaction Calorimetry as a Tool to Determine Diffusion of Vegetable

- Oil Macromonomers in Emulsion Polymerization ». *Progress in Organic Coatings* 57 (3): 202-9. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.08.009>.
- Radičević, R. Ž., D. M. Stoiljković, et J. K. Budinski-Simendić. 2007. « Study of the Isothermal Free Radical Polymerization of Some Higher N-Alkyl Methacrylates ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 90 (1): 243-47. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7750-8>.
- Romero, A., A. Santos, J. Tojo, et A. Rodríguez. 2008. « Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids ». *Journal of Hazardous Materials* 151 (1): 268-73. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.079>.
- Rosenbrock, H. H. 1960. « An Automatic Method for Finding the Greatest or Least Value of a Function ». *The Computer Journal* 3 (3): 175-84. <https://doi.org/10.1093/comjnl/3.3.175>.
- Rosselgong, Julien, et Steven P. Armes. 2012. « Quantification of Intramolecular Cyclization in Branched Copolymers by ^1H NMR Spectroscopy ». *Macromolecules* 45 (6): 2731-37. <https://doi.org/10.1021/ma3002609>.
- Ruokonen, Suvi-Katriina, Corinna Sanwald, Maria Sundvik, Stefan Polnick, Kashmira Vyavaharkar, Filip Duša, Ashley J. Holding, et al. 2016. « Effect of Ionic Liquids on Zebrafish (*Danio rerio*) Viability, Behavior, and Histology; Correlation between Toxicity and Ionic Liquid Aggregation ». *Environmental Science & Technology* 50 (13): 7116-25. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06107>.
- Russell, Gregory T., Donald H. Napper, et Robert G. Gilbert. 1988. « Initiator Efficiencies in High-Conversion Bulk Polymerizations ». *Macromolecules* 21 (7): 2141-48. <https://doi.org/10.1021/ma00185a045>.
- Rybel, Nils De, Paul H. M. Van Steenberge, Marie-Françoise Reyniers, Christopher Barner-Kowollik, Dagmar R. D'hooge, et Guy B. Marin. 2017. « An Update on the Pivotal Role of Kinetic Modeling for the Mechanistic Understanding and Design of Bulk and Solution RAFT Polymerization ». *Macromolecular Theory and Simulations* 26 (1): 1600048. <https://doi.org/10.1002/mats.201600048>.
- Saada, Rim, Dipesh Patel, et Basudeb Saha. 2015. « Causes and consequences of thermal runaway incidents—Will they ever be avoided? » *Process Safety and Environmental Protection*, Bhopal 30th Anniversary, 97 (septembre): 109-15. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.02.005>.
- Salehpour, Somaieh, et Marc A. Dubé. 2008a. « Biodiesel: A Green Polymerization Solvent ». *Green Chemistry* 10 (3): 321-26. <https://doi.org/10.1039/B715047D>.
- . 2008b. « The Use of Biodiesel as a Green Polymerization Solvent at Elevated Temperatures ». *Polymer International* 57 (6): 854-62. <https://doi.org/10.1002/pi.2413>.
- Samson, Job Jan C., Günter Weickert, Annelies E. Heerze, et K. Roel Westerterp. 1998. « Liquid-Phase Polymerization of Propylene with a Highly Active Catalyst ». *AIChE Journal* 44 (6): 1424-37. <https://doi.org/10.1002/aic.690440620>.
- Santha Kumar, Arunjunai R.S., Manta Roy, et Nikhil K. Singha. 2018. « Effect of Ionic Liquids on the RAFT Polymerization of Butyl Methacrylate ». *European*

- Polymer Journal* 107 (octobre): 294-302.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.018>.
- Scheirs, John, et Duane Priddy. 2003. *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*. John Wiley & Sons.
- Schier, Jan E. S., et Robin A. Hutchinson. 2016. « The influence of hydrogen bonding on radical chain-growth parameters for butyl methacrylate/2-hydroxyethyl acrylate solution copolymerization ». *Polymer Chemistry* 7 (27): 4567-74.
<https://doi.org/10.1039/c6py00834h>.
- Schulz, G. V., et F. Blaschke. 1941. « Polymerisationsreaktionen Mit Explosivem Verlauf ». *Zeitschrift Für Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie* 47 (11): 749-61. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19410471104>.
- Scorah, M. J., R. Dhib, et A. Penlidis. 2004. « Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with a Tetrafunctional Peroxide Initiator ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 42 (22): 5647-61.
<https://doi.org/10.1002/pola.20389>.
- Sedush, N. G., Yu. Yu. Strelkov, et S. N. Chvalun. 2014. « Kinetic Investigation of the Polymerization of D,L-Lactide and Glycolide via Differential Scanning Calorimetry ». *Polymer Science Series B* 56 (1): 35-40.
<https://doi.org/10.1134/S1560090414010102>.
- Semsarilar, Mona, et Sébastien Perrier. 2010. « "Green" Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer (RAFT) Polymerization ». *Nature Chemistry* 2 (10): 811-20. <https://doi.org/10.1038/nchem.853>.
- Sharmaine Luk, et Robin Hutchinson. 2017. « Radical Copolymerization Kinetics of Bio-Renewable Butyrolactone Monomer in Aqueous Solution ». *Processes* 5 (4): 55. <https://doi.org/10.3390/pr5040055>.
- Sheibat-Othman, Nida, et Sami Othman. 2006. « Control of an Emulsion Polymerization Reactor ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (1): 206-11. <https://doi.org/10.1021/ie0502483>.
- Shimizu, Fumihiko, Jochem T. M. Pater, Wim P. M. Van Swaaij, et Günter Weickert. 2002. « Kinetic Study of a Highly Active MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalyst in Liquid Pool Propylene Polymerization. II. The Influence of Alkyl Aluminum and Alkoxysilane on Catalyst Activation and Deactivation ». *Journal of Applied Polymer Science* 83 (12): 2669-79.
<https://doi.org/10.1002/app.10236>.
- Siegmann, Rebekka, Aleksandra Jeličić, et Sabine Beuermann. 2010. « Propagation and Termination Kinetics of PEGylated Methacrylate Radical Polymerizations ». *Macromolecular Chemistry and Physics* 211 (5): 546-62.
<https://doi.org/10.1002/macp.200900527>.
- Singha, Nikhil, Nabendu Pramanik, Prasanta Behera, Arindam Chakrabarty, et Jimmy W. Mays. 2016. « Tailor-made Thermoreversible Functional Polymer via RAFT Polymerization in an Ionic Liquid: A Remarkably Fast Polymerization Process ». *Green Chem.* 18 (novembre).
<https://doi.org/10.1039/C6GC01677D>.
- Srinivasan, Sriraj, George Kalfas, Violeta I. Petkovska, Christopher Bruni, Michael C. Grady, et Masoud Soroush. 2010. « Experimental Study of the Spontaneous

- Thermal Homopolymerization of Methyl and N-Butyl Acrylate ». *Journal of Applied Polymer Science*, juin, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.32313>.
- Stickler, Manfred, et Günther Meyerhoff. 1981. « The Spontaneous Thermal Polymerization of Methyl Methacrylate: 5. Experimental Study and Computer Simulation of the High Conversion Reaction at 130°C ». *Polymer* 22 (7): 928-33. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(81\)90270-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(81)90270-6).
- Stoessel, Francis. 2008. « Safety of Polymerization Processes ». In *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, 553-94. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9783527619870.ch11>.
- Strehmel, Veronika, André Laschewsky, Hendrik Wetzel, et Eckhard Görnitz. 2006. « Free Radical Polymerization of *n*-Butyl Methacrylate in Ionic Liquids ». *Macromolecules* 39 (3): 923-30. <https://doi.org/10.1021/ma0516945>.
- Sugihara, Yusuke, Pdraig O'connor, Per B. Zetterlund, et Fawaz Aldabbagh. 2011. « Chain Transfer to Solvent in the Radical Polymerization of N-Isopropylacrylamide ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 49 (8): 1856-64. <https://doi.org/10.1002/pola.24612>.
- Székely, Anna, et Martin Klussmann. 2019. « Molecular Radical Chain Initiators for Ambient- to Low-Temperature Applications ». *Chemistry – An Asian Journal* 14 (1): 105-15. <https://doi.org/10.1002/asia.201801636>.
- Szocik, H., et R. Jantas. 2004. « Calorimetric Study of Cross-Linking Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of a Multimonomer ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 78 (3): 897-904. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0456-0>.
- Szwarc, Michael. 1983. « Living Polymers and Mechanisms of Anionic Polymerization ». In *Living Polymers and Mechanisms of Anionic Polymerization*, 49:1-177. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3-540-12047-5_1.
- Talpur, Mir Munsif Ali, et Andrzej Kaim. 1994. « Investigation of Methyl Methacrylate-Styrene Copolymerization System in the Presence of Methyl Cyanoacetate ». *Journal of Macromolecular Science, Part A* 31 (5): 535-41. <https://doi.org/10.1080/10601329409349736>.
- Tanaka, Hitoshi, Hiroshi Miyake, et Tadatoshi Ota. 1984. « Radical Polymerizations of Vinyl Monomers in the Presence of α -Ethylsulfenyl Acrylonitrile ». *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* 21 (11-12): 1523-33. <https://doi.org/10.1080/00222338408055680>.
- Terazima, Masahide, Shoji Tenma, Hiroshi Watanabe, et Toshihiro Tominaga. 1996. « Translational diffusion of chemically stable and reactive radicals in solution ». *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 92 (17): 3057-. <https://doi.org/10.1039/ft9969203057>.
- Theis, Alexander, Achim Feldermann, Nathalie Charton, Martina H. Stenzel, Thomas P. Davis, et Christopher Barner-Kowollik. 2005. « Access to Chain Length Dependent Termination Rate Coefficients of Methyl Acrylate via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization ». *Macromolecules* 38 (7): 2595-2605. <https://doi.org/10.1021/ma047476d>.

- Vana, Philipp. 2007. « Kinetic Aspects of RAFT Polymerization ». *Macromolecular Symposia* 248 (1): 71-81. <https://doi.org/10.1002/masy.200750208>.
- Vana, Philipp, Luca Albertin, Leonie Barner, Thomas P. Davis, et Christopher Barner-Kowollik. 2002. « Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization: Unambiguous End-Group Assignment via Electrospray Ionization Mass Spectrometry ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 40 (22): 4032-37. <https://doi.org/10.1002/pola.10500>.
- Varela De La Rosa, L., E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, et A. Klein. 1996. « Details of the Emulsion Polymerization of Styrene Using a Reaction Calorimeter ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 34 (3): 461-73. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199602\)34:3<461::AID-POLA15>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199602)34:3<461::AID-POLA15>3.0.CO;2-N).
- . 1999. « Emulsion Polymerization of Styrene Using Reaction Calorimeter. II. Importance of Maximum in Rate of Polymerization ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 37 (22): 4066-72. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19991115\)37:22<4066::AID-POLA5>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19991115)37:22<4066::AID-POLA5>3.0.CO;2-#).
- Victoria-Valenzuela, David, Jorge Herrera-Ordonez, Antonio Arcos-Casarrubias, et Humberto Vazquez-Torres. 2018. « Kinetics of Bulk Free-Radical Polymerization of Butyl Methacrylate Isomers Studied by Reaction Calorimetry ». *Macromolecular Reaction Engineering* 12 (2): 1700046. <https://doi.org/10.1002/mren.201700046>.
- Walling, Cheves, Emorene R. Briggs, et Frank R. Mayo. 1946. « The Kinetics of the Thermal Polymerization of Styrene ». *Journal of the American Chemical Society* 68 (7): 1145-49. <https://doi.org/10.1021/ja01211a002>.
- Wang, Aileen R., Shiping Zhu, Yungwan Kwak, Atsushi Goto, Takeshi Fukuda, et Michael S. Monteiro. 2003. « A Difference of Six Orders of Magnitude: A Reply to "the Magnitude of the Fragmentation Rate Coefficient" ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 41 (18): 2833-39. <https://doi.org/10.1002/pola.10853>.
- Wang, Jin-Shan, et Krzysztof Matyjaszewski. 1995a. « Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes ». *Journal of the American Chemical Society* 117 (20): 5614-15. <https://doi.org/10.1021/ja00125a035>.
- . 1995b. « Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process ». *Macromolecules* 28 (23): 7901-10. <https://doi.org/10.1021/ma00127a042>.
- Wang, Wei, et Robin A. Hutchinson. 2011. « A Comprehensive Kinetic Model for High-Temperature Free Radical Production of Styrene/Methacrylate/Acrylate Resins ». *AIChE Journal* 57 (1): 227-38. <https://doi.org/10.1002/aic.12258>.
- Wang, Wei, Robin A. Hutchinson, et Michael C. Grady. 2009. « Study of Butyl Methacrylate Depropagation Behavior Using Batch Experiments in

- Combination with Modeling ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (10): 4810-16. <https://doi.org/10.1021/ie900060x>.
- Whiting, L. F., et J. C. Tou. 1982. « Thermal hazard evaluation of styrene polymerization by accelerating rate calorimetry ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 24 (1): 111-32. <https://doi.org/10.1007/BF01914806>.
- Williams, Charlotte, et Marc Hillmyer. 2008. « Polymers from Renewable Resources: A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews ». *Polymer Reviews* 48 (1): 1-10. <https://doi.org/10.1080/15583720701834133>.
- Woecht, Inga, Gudrun Schmidt-Naake, Sabine Beuermann, Michael Buback, et Nuria García. 2008. « Propagation Kinetics of Free-Radical Polymerizations in Ionic Liquids ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 46 (4): 1460-69. <https://doi.org/10.1002/pola.22485>.
- Wood, Murray R., David J. Duncalf, Paul Findlay, Steven P. Rannard, et Sébastien Perrier. 2007. « Investigation of the Experimental Factors Affecting the Trithiocarbonate-Mediated RAFT Polymerization of Methyl Acrylate ». *Australian Journal of Chemistry* 60 (10): 772. <https://doi.org/10.1071/CH07171>.
- Xia, Ying, et Richard C. Larock. 2010. « Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications ». *Green Chemistry* 12: 1893. <https://doi.org/10.1039/c0gc00264j>.
- Xu, Jiangtao, Junpo He, Deqin Fan, Wei Tang, et Yuliang Yang. 2006. « Thermal Decomposition of Dithioesters and Its Effect on RAFT Polymerization ». *Macromolecules* 39 (11): 3753-59. <https://doi.org/10.1021/ma060184n>.
- Xu, Yuanqing, Qingfeng Xu, Jianmei Lu, Xuwei Xia, et Lihua Wang. 2007. « Self-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Cyclohexanone ». *European Polymer Journal* 43 (5): 2028-34. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.01.050>.
- Yamago, Shigeru, Eiichi Kayahara, et Hiroto Yamada. 2009. « Synthesis of structurally well-controlled ω -vinylidene functionalized poly(alkyl methacrylate)s and polymethacrylonitrile by organotellurium, organostibine, and organobismuthine-mediated living radical polymerizations ». *Reactive and Functional Polymers*, Special Issue: Block Copolymers, 69 (7): 416-23. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2009.03.008>.
- Yan, Mengguo, Yuerui Huang, Mingjia Lu, Fang-Yi Lin, Nacú B. Hernández, et Eric W. Cochran. 2016. « Gel Point Suppression in RAFT Polymerization of Pure Acrylic Cross-Linker Derived from Soybean Oil ». *Biomacromolecules* 17 (8): 2701-9. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00745>.
- Zammit, Michael D., Michelle L. Coote, Thomas P. Davis, et Gary D. Willett. 1998. « Effect of the Ester Side-Chain on the Propagation Kinetics of Alkyl Methacrylates: An Entropic or Enthalpic Effect? ». *Macromolecules* 31 (4): 955-63. <https://doi.org/10.1021/ma9707291>.
- Zammit, Michael D., Thomas P. Davis, Gary D. Willett, et Kenneth F. O'Driscoll. 1997. « The Effect of Solvent on the Homo-Propagation Rate Coefficients of Styrene and Methyl Methacrylate ». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer*

-
- Chemistry* 35 (11): 2311-21. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199708\)35:11<2311::AID-POLA22>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199708)35:11<2311::AID-POLA22>3.0.CO;2-G).
- Zhang, Xuewei, Olivia Giani, Sophie Monge, et Jean-Jacques Robin. 2010. « RAFT Polymerization of N,N-Diethylacrylamide: Influence of Chain Transfer Agent and Solvent on Kinetics and Induction Period ». *Polymer* 51 (14): 2947-53. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.04.073>.
- Zhang, Y, M. A Dubé, D. D McLean, et M Kates. 2003. « Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 2. Economic Assessment and Sensitivity Analysis ». *Bioresource Technology* 90 (3): 229-40. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00150-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00150-0).
- Zhao, Lin, Wen Zhu, Maria I. Papadaki, M. Sam Mannan, et Mustafa Akbulut. 2019. « Probing into Styrene Polymerization Runaway Hazards: Effects of the Monomer Mass Fraction ». *ACS Omega* 4 (5): 8136-45. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00004>.
- Zogg, Andreas, Francis Stoessel, Ulrich Fischer, et Konrad Hungerbühler. 2004. « Isothermal Reaction Calorimetry as a Tool for Kinetic Analysis ». *Thermochimica Acta* 419 (1): 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.01.015>.

ANNEXES

Annexe A : Bilan d'énergie dans le RC1

Les termes du bilan énergétique instantané réalisé dans le RC1 (Équation II - 1, page 70) sont décrits ci-dessous :

Puissance échangée avec le condenseur :

$$Q_{cond} = \dot{m}_{eau} C_{p,eau} (T_{in} - T_{out}) \quad \text{Équation 1}$$

Où \dot{m}_{eau} est le débit massique de l'eau circulant à l'intérieur du condenseur [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$], $C_{p,eau}$ est sa capacité calorifique [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] et $T_{in} - T_{out}$ est la différence de température entre l'entrée et la sortie du condenseur [K].

Puissance échangée avec l'extérieur :

$$Q_{loss} = k_l (T_r - T_{ext}) \quad \text{Équation 2}$$

Où k_l est le coefficient de transfert thermique [$\text{W}\cdot\text{K}^{-1}$] et T_{ext} [K] est la température à l'extérieur du réacteur qui correspond normalement à la température ambiante.

Puissance accumulée :

$$Q_{acc} = \left(C_{p,réacteur} + \sum_j m_j C_{p,j} \right) \frac{dT_r}{dt} \quad \text{Équation 3}$$

Où $C_{p,réacteur}$ est la capacité calorifique des composants du réacteur (agitateur, sonde...). m_j et $C_{p,j}$ sont respectivement la masse et la chaleur spécifique du composé j dans le milieu réactionnel.

Puissance apportée par l'ajout

$$Q_{dos} = \sum_i F_i C_{p,i} (T_i - T_r) \quad \text{Équation 4}$$

Où T_r est la température du milieu réactionnel [K] ; F_i [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$], T_i [K], et $C_{p,i}$ [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] sont respectivement le débit massique de l'ajout, la température de l'ajout et la chaleur spécifique du composé i de l'ajout.

Annexe B : Étude expérimentale de l'AESO

L'huile de soja a été utilisée comme monomère sous sa forme époxydée et acrylatée. Le monomère utilisé contient ~2,6 groupes acrylates.

La première partie des essais porte sur la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Des polymérisations ont été réalisées en mode dynamique avec deux types d'amorceurs (le TBEC et le BPO). La chaleur de la réaction de 2 040 kJ/mol de monomère a été mesurée, montrant la faisabilité d'une étude calorimétrique de la polymérisation.

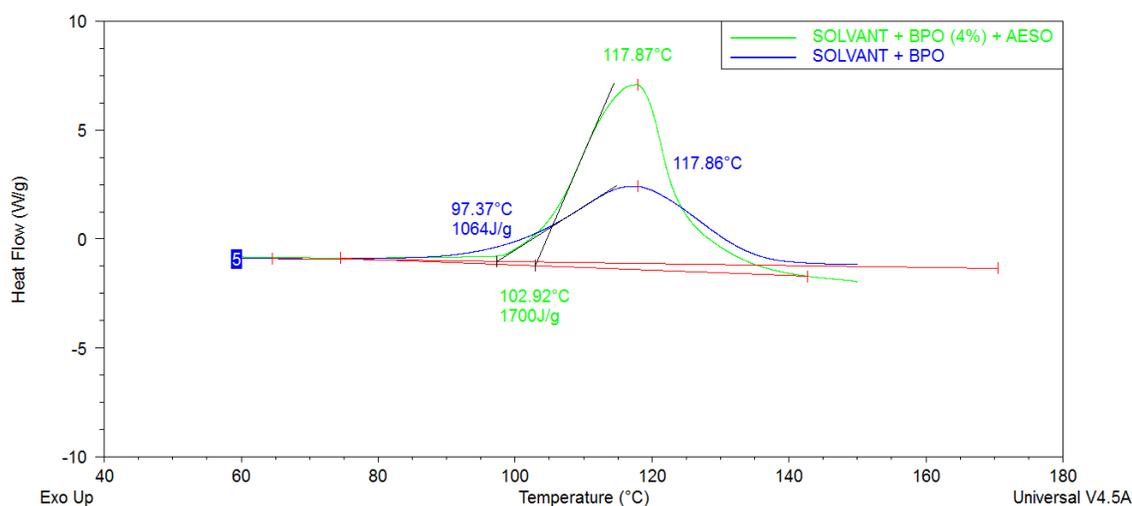


Figure 1 : Profil DSC de la décomposition du BPO et du chauffage du BPO en présence du monomère et du solvant en mode dynamique

L'AESO présente un taux d'insaturation important et la nature multifonctionnelle des triglycérides modifiés favorise la formation de réseaux moléculaires fortement interconnectés à un faible taux de conversion, connus sous le nom de macro-gélification. L'utilisation du réacteur calorimétrique nécessite un milieu liquide agitable. Le phénomène de gélification est donc à éviter ou retarder pour pouvoir exploiter le signal thermique.

De plus, l'AESO appartient à la famille des acrylates, une famille connue pour deux types de réactions secondaires : des réactions de transfert de chaîne intramoléculaires et les réactions de β scission (Grady, Simonsick, et Hutchinson 2002; Lena et al. 2018; S. Liu et al. 2014; W. Wang et Hutchinson 2011).

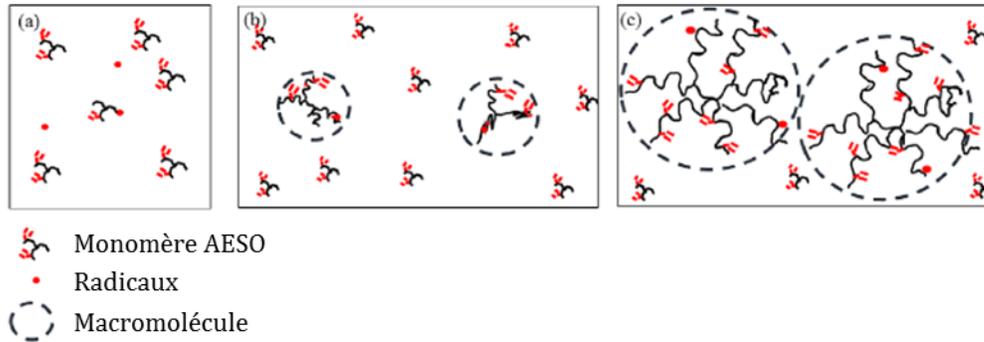


Figure 2 : Illustration du procédé de gélification de l'AESO durant la RAFT, (a) initiation, (b) propagation, (c) gélification (Yan et al. 2016)

Ce processus de gélification dépend de la compétition entre les réactions inter/intramoléculaires. L'augmentation de la proportion des réactions intramoléculaires conduit à la formation de cycles dans les macromolécules, limitant par conséquent le processus de gélification (Rosselgong et Armes 2012). La Figure 2 illustre d'une façon simplifiée les étapes de la polymérisation de l'AESO. La gélification se produit dans l'étape (c) suite aux chevauchements de 2 macromolécules, qui se connectent pour former un réseau macromoléculaire.

Le point de gel est défini comme le moment auquel la réaction subit un grand changement de viscosité, qui s'observe facilement par la perte du vortex lié à l'agitation, suivie de la formation de solide dans le réacteur.

Pour supprimer le problème gélification plusieurs paramètres ont été modifiés dans cette étude. Ces paramètres sont ceux qui peuvent changer la longueur des chaînes primaires ou ceux qui peuvent altérer la compétition entre les réactions inter et intra-moléculaires. Ils englobent :

- La concentration en monomère : elle affecte le point de gel en définissant la conversion à partir de laquelle les macromolécules deviennent suffisamment grandes pour se chevaucher. À des concentrations élevées, les macromolécules sont plus susceptibles de se chevaucher à des tailles inférieures, donnant lieu à des réactions de réticulation intermoléculaire et de gélification à des valeurs de conversion plus faibles.

Inversement, à mesure que la concentration diminue, les macromolécules ont plus de place pour se développer et la conversion critique augmente. En revanche, la diminution de la concentration du monomère favorise l'apparition de réactions intramoléculaires et la production d'une conformation de chaîne polymère plus compacte (Yan et al. 2016).

▫ La quantité d'agent de transfert de chaînes (CTA). L'intérêt d'utiliser la polymérisation RAFT réside dans le fait que dans ce procédé l'initiation survient avant la croissance des chaînes, ce qui garantit aux chaînes polymères une chance égale de croître et de survivre à toute la polymérisation, contrairement à la polymérisation radicalaire conventionnelle. Ainsi, les réticulations seront réparties uniformément sur toutes les chaînes primaires, ce qui décalera la formation du réseau. De plus, cette uniformité de chaînes produira un polymère avec une distribution de masse molaire bien définie (Yan et al. 2016). Le deuxième intérêt de la RAFT est la croissance lente des chaînes, ce qui permettra aux chaînes une relaxation et une diffusion plus aisées (Lin et al. 2007). En général, augmenter le nombre des chaînes primaires, en d'autres termes diminuer la longueur de la chaîne, retarde la gélification. Par conséquent, un rapport molaire monomère/CTA très faible $[M]_0/[CTA] < 100$ a été utilisé dans la plupart des études (Yan et al. 2016).

D'autres polymérisations ont été réalisées dans un réacteur à double enveloppe avec l'AESO comme monomère, le BPO comme amorceur et l'anisole comme solvant à une température de 90 °C. La température a été suivie au cours de la réaction. La gélification se produit entre 4 et 10 minutes selon la quantité d'amorceur ajoutée et la présence de co-monomère (styrène ou méthacrylate de dodécyle). À 80 °C, le temps de gélification passe à 25 minutes.



Figure 3 : Macro-gélification du système

Conditions opératoires : $[AESO]_0 = 0,394 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, solvant : cyclohexanol, température : 90 °C, amorceur BPO

Le reste des synthèses a été réalisée dans le RC1-RTCal. Afin de réduire la viscosité du milieu, la concentration minimale en monomère permettant d'avoir un signal suffisant ($q_{max} \geq 6 \text{ W}$) a été déterminée : $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les variations des conditions opératoires, telles que le solvant (xylène, anisole, cyclohexanol, cyclohexanone, DMSO, éther dibutylique) (Tableau 1), ou la température de synthèse (70 à 110 °C), l'amorceur (BPO, AIBN et TBEC)(Tableau 2) n'ont pas permis de supprimer la prise en masse. En effet, le temps de gélification (t_{gel}) a varié de quelques secondes à 47 minutes, entraînant à chaque fois l'emballement thermique. De plus, l'énergie dégagée par la réaction est faible ne dépassant jamais 5 kJ, rendant l'exploitation des données plus difficile.

Le taux de conversion a été déterminé par résonance magnétique nucléaire (RMN) afin d'identifier le seuil à partir duquel la gélification se déclenche (la

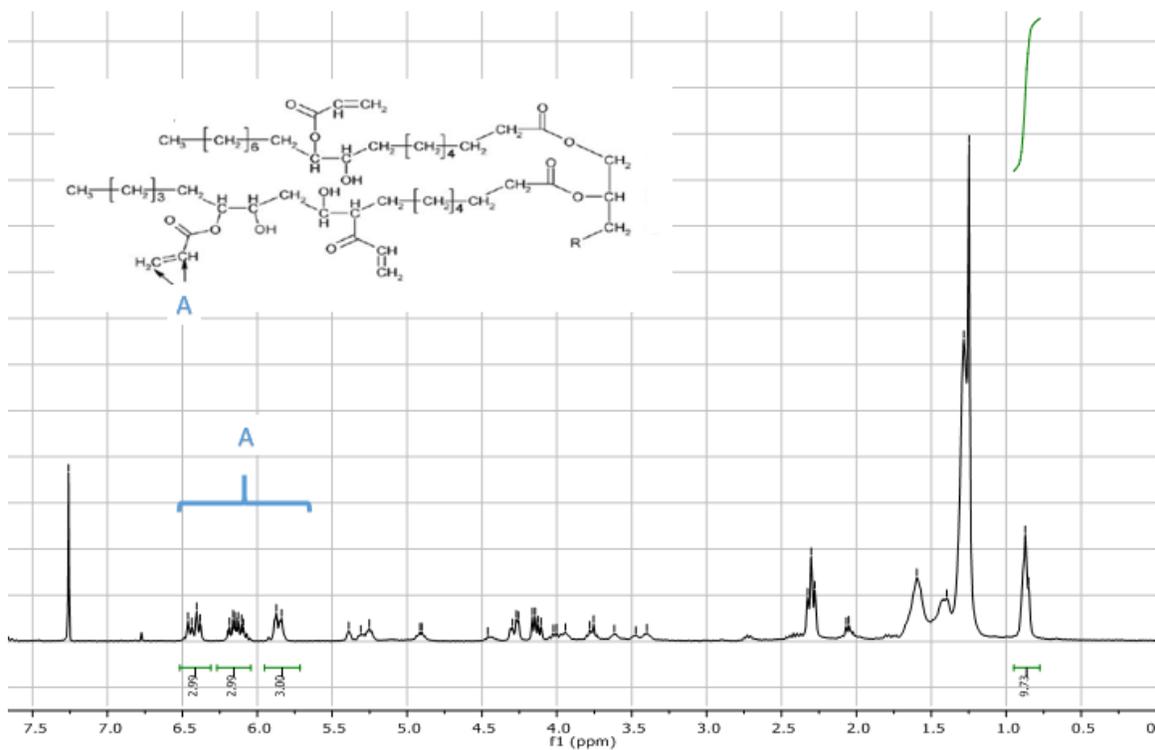


Figure 5 correspond à l'AESO de départ et la Figure 6 correspond au produit obtenu). Quelle que soit la nature du solvant, la gélification a lieu autour de 20 % du taux de conversion du monomère.

Tableau 1 : Variation du temps de gélification en fonction du solvant utilisé.

Conditions opératoires : $[AESO] = 0,394 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, température : $97 \text{ }^\circ\text{C}$, amorceur BPO, sauf *

Solvant	Temps de gel minutes	Énergie kJ
Cyclohexanol	12	3,7
Cyclohexanone	6	1,05
Xylène-RAFT	6	5,2
Xylène	4	3,32

Éther dibutyle	3	3,93
Anisole*	2	2,5
Cyclohexanol*	2	5,4
DMSO*	0,5	2,34

* température : 110 °C, amorceur : TBEC

Tableau 2 : Variation du temps de gélification en fonction du type d'amorceur et de la température utilisée
Conditions opératoires : $[AESO]_0 = 0,394 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, solvant : cyclohexanol

Amorceur	Température °C	Temps de gel minutes	Énergie kJ
AIBN	70	47	2,5
TBEC	97	21	3,0
TBEC+CTA*	102	16	4,1
BPO	97	12	3,7
TBEC	102	8	3,7
BPO	102	2	3,4
TBEC	110	2	5,4
AIBN	90	1	3,6

*CTA/TBEC = 2

Une seconde stratégie adoptée a été d'utiliser la polymérisation radicalaire vivante puisque la littérature mentionne qu'elle permet de retarder la gélification (Yan et al. 2016). Yan *et al.* ont utilisé une concentration d'AESO dans la plage de 0,2-0,05 mol·L⁻¹ avec un ratio d'agent de transfert $\frac{[AESO]_0}{[CTA]} = 208$.

En adoptant cette stratégie dans nos travaux, le temps de gélification a doublé par rapport à la polymérisation radicalaire classique, alors que dans le même temps le signal thermique a été divisé par 3.

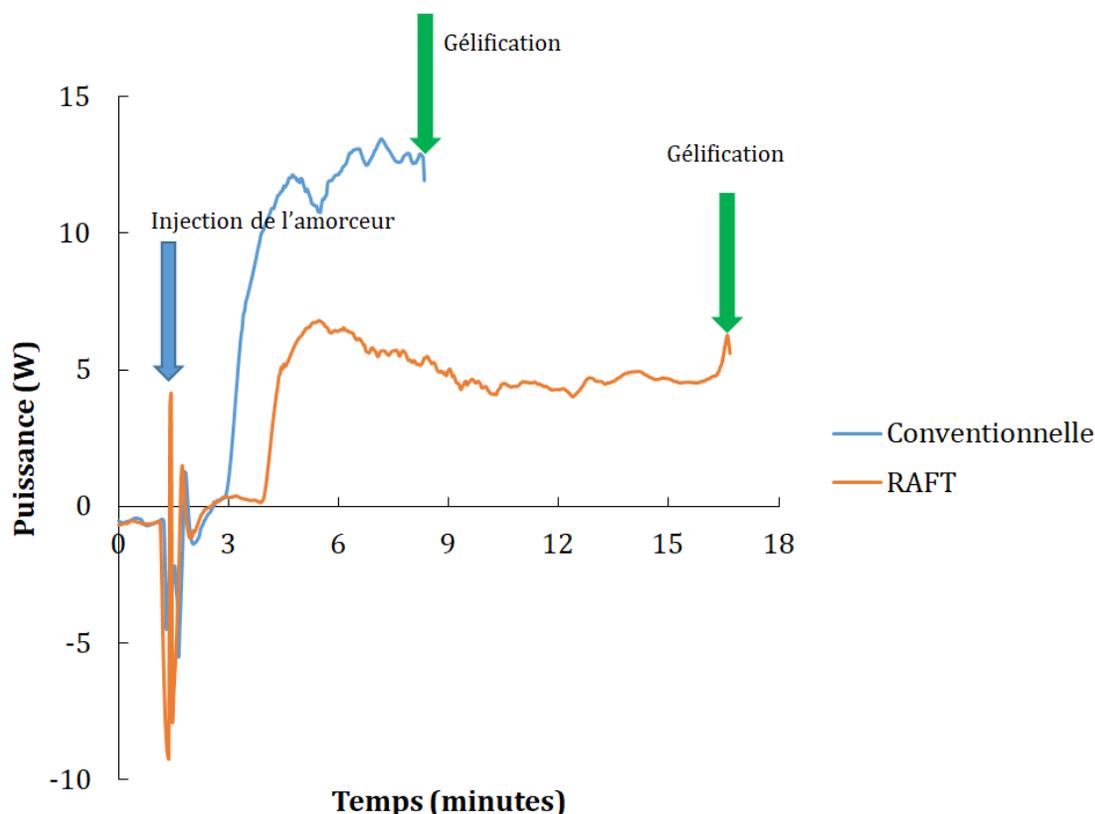


Figure 4 : Profil de puissance obtenu lors de la polymérisation de l'AESO dans le RC1
Conditions opératoires : $[AESO]_0 = 0,394 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, solvant : cyclohexanol, température : $102 \text{ }^\circ\text{C}$, amorceur TBEC

Enfin, la copolymérisation de l'AESO avec un autre monomère a été réalisée avec des concentrations faibles en AESO ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) sans permettre une amélioration. Les différents essais menés et stratégies développées n'ont pas permis d'avoir un signal exploitable, un taux de conversion élevé et des temps de gélification suffisamment longs.

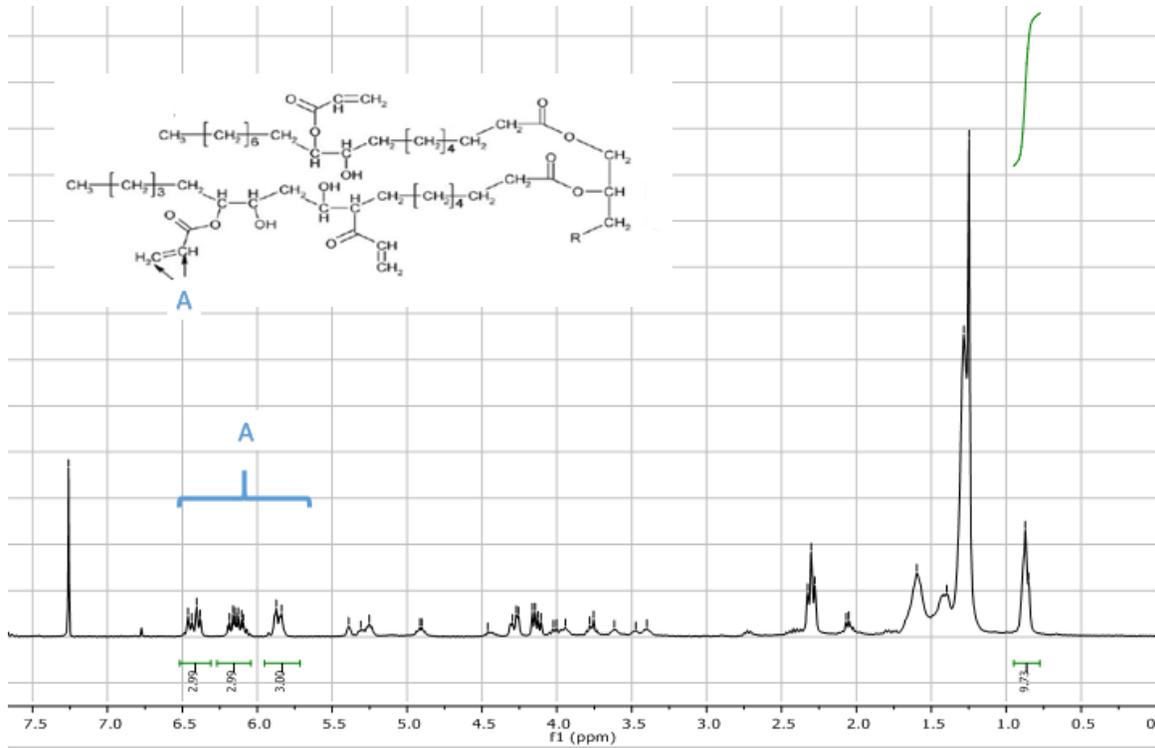


Figure 5 : Spectre RMN du proton de l'AESO

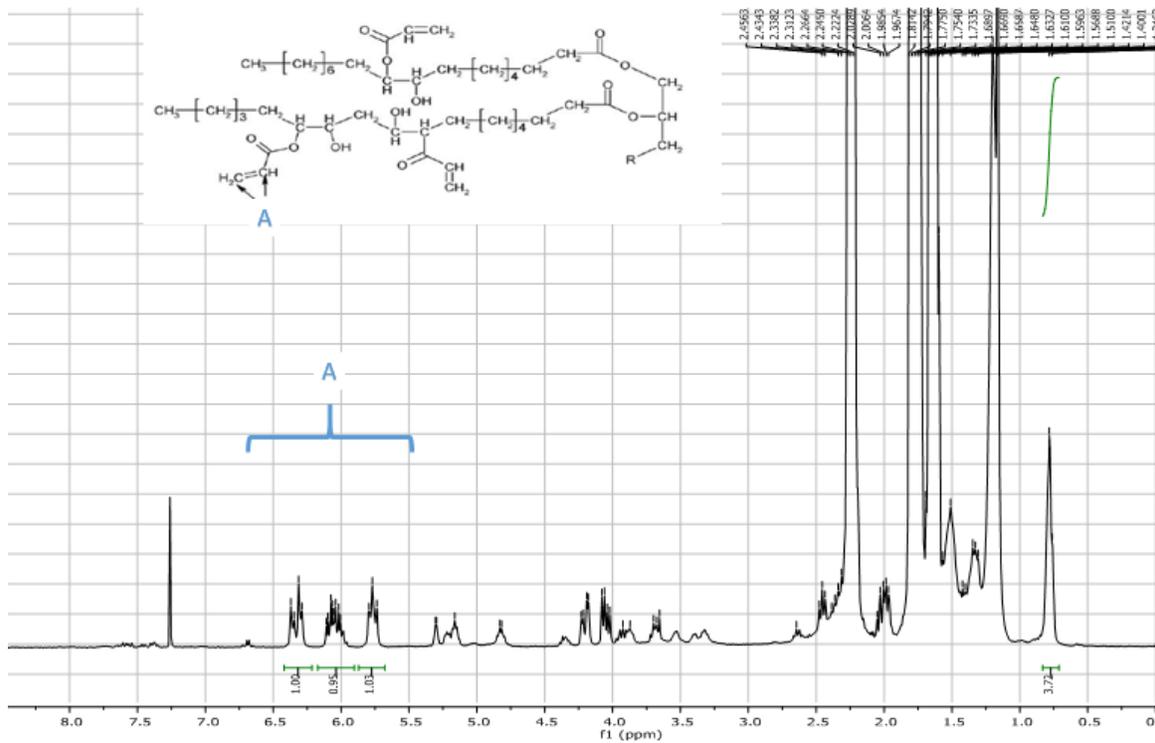


Figure 6 : Spectre RMN du proton du PAESO obtenu à la fin de la réaction
 Conditions opératoires : $[AESO]_0 = 0,173 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Température : $80 \text{ }^\circ\text{C}$, CTA/TBEC = 2, solvant : cyclohexanone

Annexe C : Propriétés des polymères

Tableau 3 : Propriétés des PBMA obtenus par polymérisation conventionnelle du méthacrylate de butyle dans différents solvants (* à 100 °C)

Solvant	[BMA]	Température	X_{∞}	$X_{thermique}$	$\bar{M}_{n,SEC}$	PDI	Viscosité*
	mol·L ⁻¹	°C		%	kg·mol ⁻¹		cP
Anisole	2	100	100		90,5	2,5	139
		110	96		56,6	2,4	73
		130	84	0	20,8	2,2	15
	3	100	100		92,7	3	1920
		110	98		78,5	2,8	925
		130	91	0	30,3	2,3	180
Cyclohexanol	2	100	100		78,1	2,8	845
		110	97		54,1	2,8	467
		130	100	11,9	342	1,1	168
	3	100	100		96,3	2,4	10354
		110	97		69,8	3,4	6029
		130	100	33	582	1,1	1426
Cyclohexanone	2	100	97		49,7	2,7	137
		110	85		46,5	2,8	107
		130	98	22,7	256	1,1	28
	3	100	100		59,0	2,6	1415
		110	97		53,9	3	1026
		130	100	46	519	1,1	385
Xylène	2	100	100		45,9	2,4	64
		110	97		33,7	2,3	30
		130	89	12,8	12,7	2,9	14
	3	100	100		66,7	2,7	1093
		110	98		42,9	2,7	728
		130	93	20	429	1	222
				17,8	2,1		

Tableau 4 : Propriétés des PBMA obtenus par polymérisation du méthacrylate de butyle dans différents solvants en présence du CPDTC (CTA/TBEC = 2) (* à 100°C)

Solvant	Température °C	X_{∞} %	$\bar{M}_{n,SEC}$	$\bar{M}_{n,théorique}$ kg·mol ⁻¹	$\bar{M}_{n,RMN}$	PDI	Viscosité* cP
Anisole	105	97,0	23,4	25,6	14,5	1,21	50
	110	96,5	21,9	25,4	15,0	1,19	52
	115	96,0	19,9	23,8	12,9	1,26	41
	130	88,5	18,9	23,5	13,9	1,22	33
Cyclohexanol	105	100	$\frac{643}{16,7}$	26,9	15,3	$\frac{1,47}{1,2}$	235
	110	100	18,7	26,5	14,5	1,17	317
	115	99,5	$\frac{320}{17,1}$	26,3	17,9	$\frac{1,43}{1,19}$	434
	130	98,5	$\frac{299}{12,6}$	26,5	22,8	$\frac{1,42}{1,28}$	1360
Cyclohexanone	105	98,0	18,9	25,0	20,2	1,29	72
	110	98,0	$\frac{261}{19,1}$	24,9	6,14	$\frac{1,2}{1,2}$	120
	115	96,0	$\frac{246}{14,6}$	24,5	9,13	$\frac{1,43}{1,19}$	397
Xylène	105	98,0	20,8	25,1	15,1	1,25	59
	110	97,0	20,7	24,9	26,9	1,33	63
	115	95,0	18,6	24,4	15,2	1,33	53

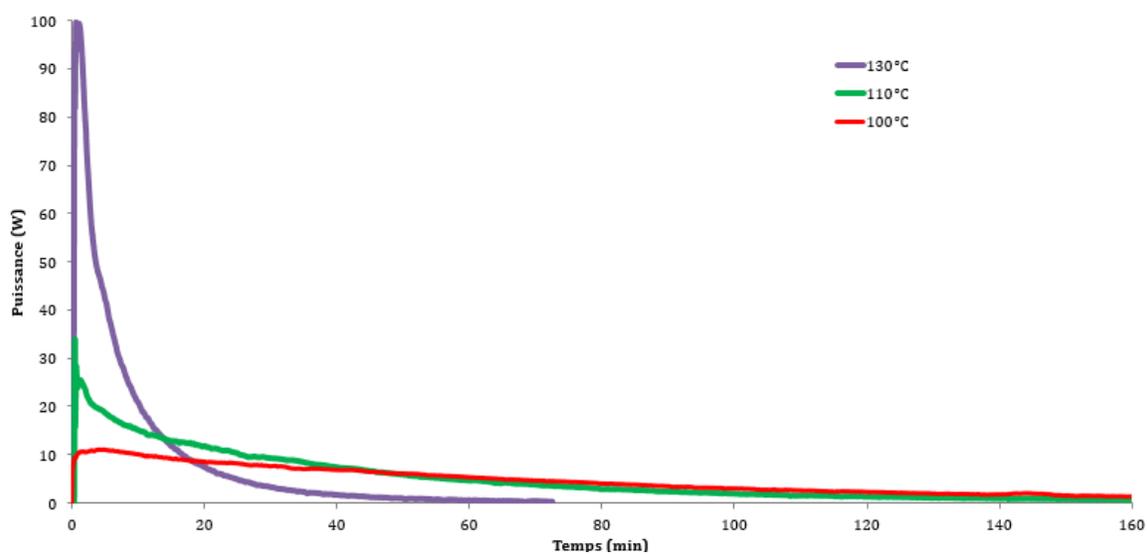
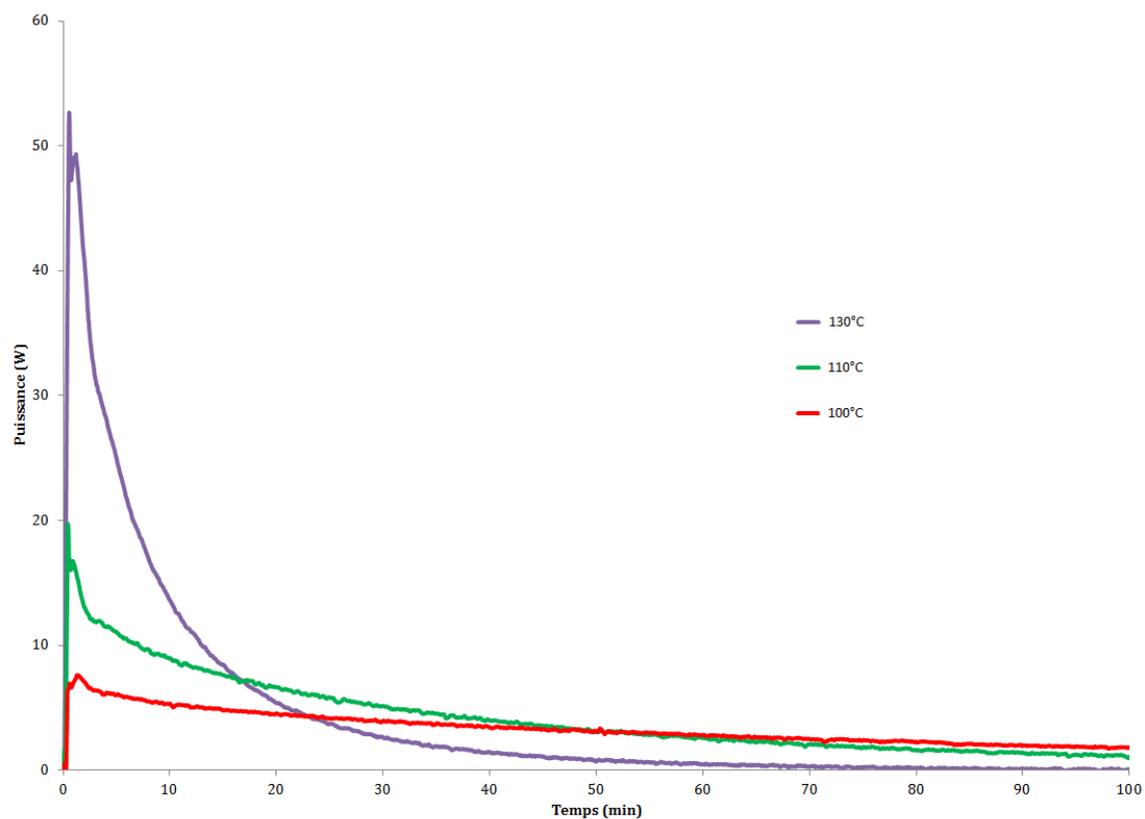
Tableau 5 : Propriétés des PBMA obtenus par polymérisation du méthacrylate de butyle dans différents solvants en présence du CPDB (CTA/TBEC = 2) (* à 100°C)

Solvant	Température °C	X_{∞} %	$\bar{M}_{n,SEC}$	$\bar{M}_{n,théorique}$ kg·mol ⁻¹	PDI	Viscosité* cP
Anisole	110	92,0	23,1	24,4	1,2	41
	115	78,0	18,8	20,9	1,13	19
Cyclohexanol	110	95,5	$\frac{330}{13,3}$	21,2	$\frac{1,4}{1,1}$	334
	115	99,0	$\frac{296}{14,3}$	26,6	$\frac{1,6}{1,12}$	520

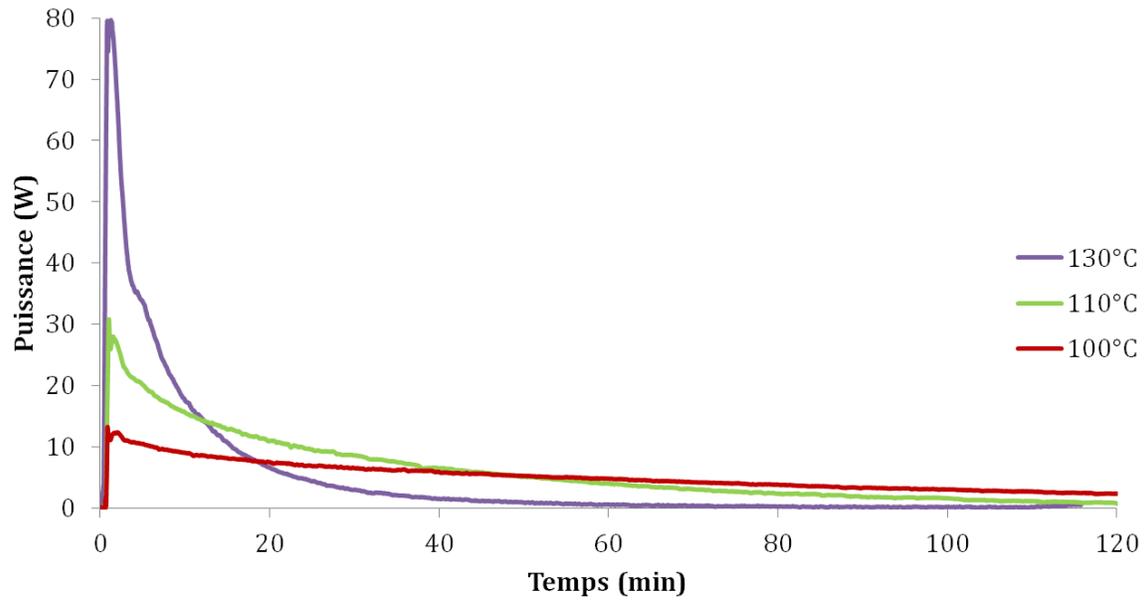
Tableau 6 : Propriétés des PBMA obtenus par polymérisation du méthacrylate de butyle dans l'anisole à 110 °C, en présence de différents ratios CTA/TBEC (* à 100°C)

CTA/TBEC	X_{∞} %	$\bar{M}_{n,SEC}$	$\bar{M}_{n,théorique}$ kg·mol ⁻¹	$\bar{M}_{n,RMN}$	PDI	Viscosité* cP
0	98	78,5	-	-	2,83	925
0,71	97	26,4	36,4	-	1,36	113
1,22	97	30,4	35,8	14,1	1,16	62
2	97	21,9	25,6	15,0	1,19	52
10	97	20,1	25,6	12,5	1,17	52

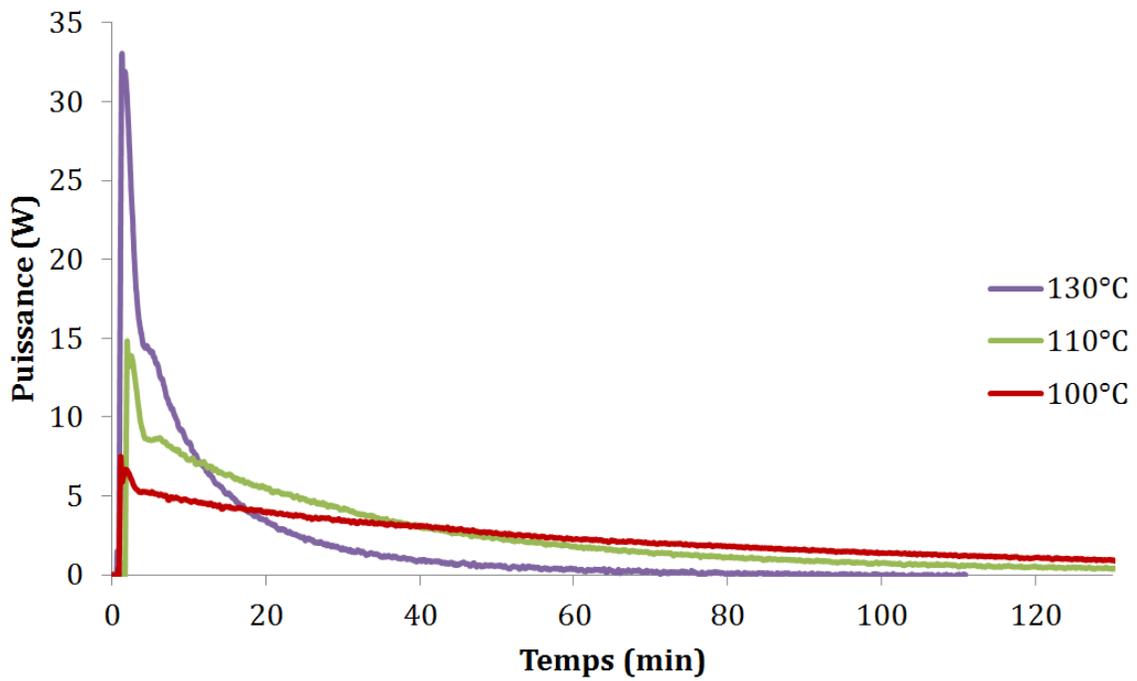
Annexe D : Profils de puissance

Anisole ; [BMA]₀ = 3 M*Anisole ; [BMA]₀ = 2 M*

Xylène ; $[BMA]_0 = 3 M$



Cyclohexanone ; $[BMA]_0 = 2 M$



Annexe E : Étude de sensibilité

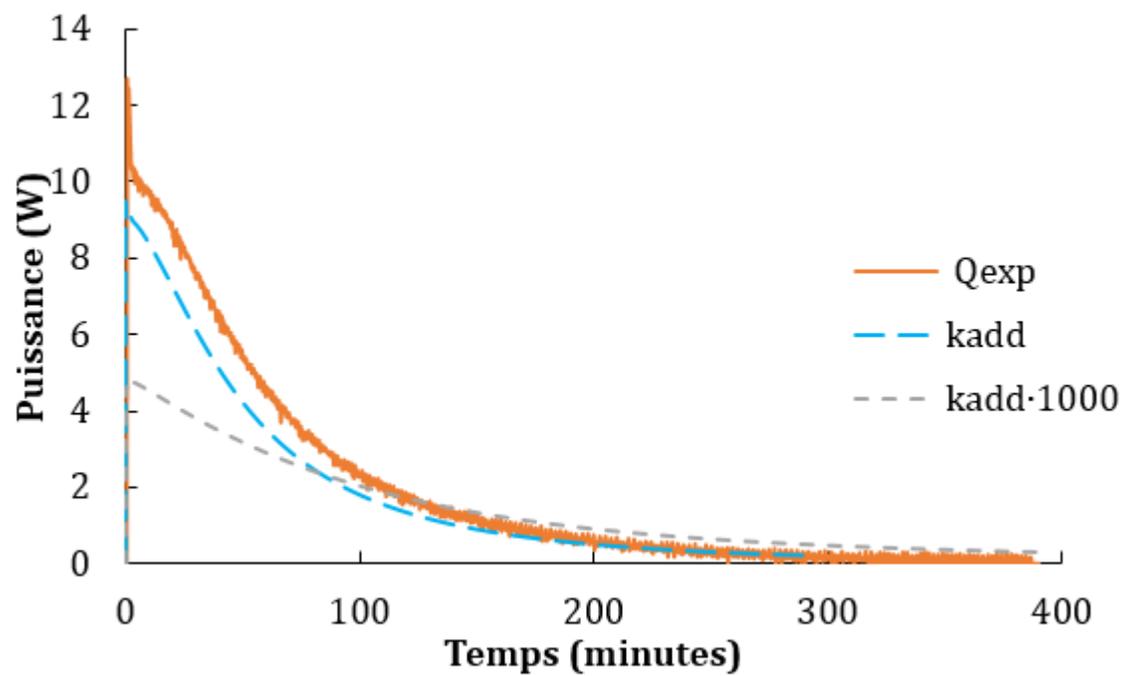


Figure 7 : sensibilité de la cinétique de l'addition de l'équilibre principal

