



Couplage de techniques multispectrales et de capteurs in situ pour le suivi et la maîtrise statistique de procédés de polymérisation

Manis Gheghiani

► To cite this version:

Manis Gheghiani. Couplage de techniques multispectrales et de capteurs in situ pour le suivi et la maîtrise statistique de procédés de polymérisation. Polymères. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSE1264 . tel-03292744

HAL Id: tel-03292744

<https://theses.hal.science/tel-03292744>

Submitted on 20 Jul 2021

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.



N° d'ordre NNT : 2020LYSE1264

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206
École Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat : Procédés
Discipline : Chimie

Soutenue publiquement le 15/12/2020, par :
Manis Gheghiani

Couplage de techniques multispectrales et de capteurs *in situ* pour le suivi et la maîtrise statistique de procédés de polymérisation

Devant le jury composé de :

CASSAGNAU Philippe, professeur, Université de Lyon
ASUA José Maria, professeur, Université du Pays basque
DUPONCHEL Ludovic, professeur, Université de Lille
CAILLOL Noémie, ingénieur-docteur, Axel'One
LACQUE-NEGRE Marion, ingénieur-docteur, IFPEN

SHEIBAT-OTHMAN Nida, directrice de recherche, CNRS Lyon
MCKENNA Timothy, directeur de recherche, CNRS Lyon

Président
Rapporteur
Rapporteur
Co-encadrante
Examinatrice

Directrice de thèse
Invité

Couplage de techniques multispectrales *in situ* pour le suivi et la maîtrise statistique de procédés de polymérisation

Résumé : L'objectif de cette thèse est d'assurer le suivi *in situ* de procédés de polymérisation en utilisant différents capteurs et analyseurs (spectroscopies et température notamment). Le Raman et le proche infrarouge sont les techniques spectrales utilisées. Différents outils chimiométriques ont été utilisés et couplés à la spectroscopie pour obtenir diverses possibilités de suivi de la réaction en supervisé et non supervisé. Les analyses supervisées de la réaction ont été réalisées par l'intermédiaire d'outils de régression comme la PLS (Partial Least Squares) et la SVM (Support Vector Machine). La régression a permis d'établir des modèles de calibration des propriétés d'intérêt pour suivre en temps réel leur évolution. Les analyses non supervisées ont été réalisées par l'intermédiaire de l'ACP (Analyse en Composantes Principales) qui permet d'explorer les données en faisant ressortir les sources de variations sans a priori. La BSPC (Batch Statistical Process Control), basée sur l'ACP, a été l'outil d'analyse non supervisé utilisé ici. Il est utile de tester la mise en œuvre de cet outil pour juger de son apport par rapport à l'analyse supervisée.

La polymérisation homogène a d'abord été étudiée par l'intermédiaire d'une hydrosilylation. Ce milieu présente l'avantage de n'avoir que des propriétés chimiques d'intérêt qui évoluent au cours de la réaction. Une co-polymérisation en émulsion, milieu hétérogène, a également été étudiée. Dans ce cas d'étude, on a à la fois la chimie et la physique du milieu, via les tailles des particules, qui varient au cours de la réaction. La spectroscopie résolue spatialement (SRS) a alors pu être évaluée. Il s'agit d'une spectroscopie qui tire profit des phénomènes de diffusion de la lumière. Des spectres à différents angles, par rapport à la source lumineuse, sont acquis afin de collecter la lumière diffusée et transmise. Un greffage de silane sur extrudeuse et une polymérisation en émulsion inverse ont également été étudiés afin d'étendre le suivi *in situ* sur d'autres procédés de polymérisation.

Mots clés : Polymérisation, Raman, spectroscopie proche infrarouge, chimiométrie, BSPC, diffusion de la lumière, distribution de tailles de particules

Coupling of multispectral technics and sensors to monitor *in situ* polymerization processes

Summary : The aim of this thesis is to ensure *in situ* monitoring of polymerization processes using different sensors and analyzers (spectroscopy and temperature particularly). Raman and near infrared were used as spectroscopy. Various chemometrics tools were coupled with spectroscopy to obtain several possibilities to do supervised and unsupervised monitoring. Supervised monitoring of the reaction is generally done with tools like PLS (Partial Least Squares) or SVM (Support Vector Machine) that allows to establish calibration models to monitor in real time properties of interest in our case. Unsupervised analysis was realized with PCA (Principal Component Analysis) that allows to explore the data by extracting sources of variation with no a priori. BSPC (Batch Statistical Process Control), based on PCA, was the main unsupervised tool used here. It is of interest to test this tool to judge of its utility compared to PLS regression.

Homogeneous polymerization has first been studied through hydrosilylation. It has the advantage of having only chemistry varying. Heterogeneous polymerization with emulsion co-polymerization has also been investigated with chemical and physical properties varying. Spatially resolved spectroscopy (SRS) has been tested to determine the physical properties, with the particles size. SRS gets benefit from scattering phenomena of the light by using a multi-angle probe to collect the data. Silane grafting on an extruder and inverse emulsion polymerization were investigated as well to extend the study to other polymerizations processes.

Keywords: Polymerization, Raman, Near infrared spectroscopy, chemometrics, BSPC, light scattering, particle size distribution

Remerciements

Ce travail de thèse a été très riche d'un point de vue scientifique mais également humainement. J'ai eu la chance et le plaisir d'échanger avec un grand nombre de personnes durant cette aventure dont chacun a contribué à sa façon pour en faire une expérience unique à vivre.

Tout d'abord, je souhaiterais remercier tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je remercie tout particulièrement Ludovic Duponchel et José M. Asua d'avoir accepté de rapporter mon travail. Leurs différents commentaires ont permis d'apporter une amélioration de mon manuscrit. Je remercie le président du jury, Philippe Cassagnau, d'avoir présidé mon jury de thèse ainsi que Marion Lacoue-Nègre d'avoir été membre de mon jury de thèse et d'avoir porté un grand intérêt à mes travaux.

Je souhaiterais remercier Nida Sheibat-Othman, ma directrice de thèse, de m'avoir encadré tout au long de ma thèse. Ce fut un grand plaisir d'avoir pu travailler avec elle avec les conseils et les encouragements qu'elle a pu me donner. Je la remercie également pour la confiance qu'elle m'a accordée et surtout pour les petits chocolats auxquels j'avais droit en réunion qui ont grandement contribué à ce travail.

Je tiens également à remercier Noémie Caillol, qui m'a encadré pendant ma thèse, pour ses conseils et sa positivité devant chaque problématique rencontrée au cours de ces trois années. Les petits gâteaux en réunion ont également été un fer de lance de ce travail. Au sein d'Axel'One, je remercie également Franck Baco-Antoniali pour ses différents pour ses conseils utiles tout au long de ma thèse. Mes remerciements vont également pour Laurine Dalmas, Adem Topak, Marie Thieulin, Thomas Michon et Anais Dousse qui m'ont permis de travailler dans de bonnes conditions et dans la bonne humeur au sein d'Axel'One tout en m'apportant leur soutien.

Je remercie Maud Rey-Bayle également qui a fini sa thèse au moment où je commençais la mienne et qui a su m'aider et me conseiller quand j'en avais besoin.

J'adresse mes remerciements aux industriels avec lesquels j'ai pu échanger et travailler durant cette thèse. Du côté d'Arkema, je tiens particulièrement à remercier Béatrice Allard-Breton pour les échanges que j'ai pu avoir avec elles et les conseils qu'elle a pu me donner. J'ai bien évidemment une pensée particulière pour Jean Guilment, que je remercie, qui n'a pas pu poursuivre cette aventure avec nous jusqu'au bout.

Je tiens également à remercier Solvay et plus particulièrement Serge Henrot, qui a été un élément moteur de cette thèse. Les différents échanges que j'ai pu avoir avec lui ont toujours été très

enrichissants. Je remercie également Pierre-Emmanuel Dufils avec qui j'ai pu avoir de nombreux échanges très intéressants qui m'ont permis de bien orienter mes objectifs.

Un énorme remerciement à Elkem Silicones pour m'avoir accueilli dans leurs locaux pendant quelques temps. J'adresse plus particulièrement mes remerciements à Raphael Mirgalet qui a été très disponible et m'a permis de bien m'intégrer mais aussi d'avoir un bon cadre de travail. Je remercie également Jean-Marc Frances, Florine Gaulier et Céline Fustier pour leurs conseils et ces échanges bien utiles tout au long de ma thèse. Mes remerciements vont pour l'équipe de chimie d'Elkem et plus particulièrement pour Pascale Ponceblanc-Pommier, Carine Mary et Christelle Lenoir avec qui j'ai pu travailler directement dans la bonne humeur, pour ces bons moments passés avec vous.

Je remercie également Nexans pour l'accueil dans leurs locaux et tout particulièrement Jean-François Larché et Laurent Petitet pour leur implication et les échanges que nous avons pu avoir pour mener ce projet à bien. Je tiens également à remercier Bernard Dalbe d'avoir participé à ce projet.

Je remercie SNF et plus particulièrement Alexis Guillard, Bruno Tavernier et Sylvain Darras pour leur implication au sein du projet et leurs conseils pour le mener à bien.

Mes remerciements vont également pour Timothy McKenna pour ses différents conseils afin de guider ma thèse mais également à toute les membres de son équipe au sein du C2P2 qui ont contribué au projet.

Je tiens à remercier également le LAGEPP pour m'avoir hébergé pendant ces trois années de thèse dans de bonnes conditions ainsi que son équipe et plus particulièrement Nadia Chapel, Olivier Garrigues, Jean-Pierre Valour et Géraldine Agusti. Je remercie également tous les doctorants (ou anciens doctorants), avec qui nous avons traversé les difficultés et les bons moments d'une thèse, et plus particulièrement : Sabrina, Mohamad, Behnam, Francisco, Annalisa, Geoffrey, Pam, Laura, Fabrice et Nidhal.

Merci à Yamna également de m'avoir soutenu tout au long de cette aventure.

Merci à mes soeurs Manelle et Shaïma d'avoir été là également. Un grand et dernier merci à mes parents, Ali et Fatima, de m'avoir soutenu pendant ces trois années et d'avoir été toujours présents.

Table des matières

Liste des acronymes	16
Avant-propos.....	17
Introduction générale.....	18
Chapitre 1 : Révision bibliographique de l'analyse en ligne	22
1.1. L'analyse en ligne	23
1.2. Spectroscopie	24
1.2.1. Spectroscopie Raman	25
1.2.2. Spectroscopies infrarouge.....	26
1.2.2.a. La spectroscopie moyen infrarouge (MIR)	26
1.2.2.b. La spectroscopie proche infrarouge (PIR)	27
1.3. L'interaction entre la lumière et la matière	28
1.3.1. L'absorption et la diffusion.....	28
1.3.2. Méthodes expérimentales d'estimation des propriétés optiques.....	29
1.4. Outils chimiométriques de suivi de procédé.....	30
1.4.1. Suivi supervisé	30
1.4.2. Suivi non supervisé.....	31
1.4.2.a. L'analyse en composantes principales (ACP)	31
1.4.2.b. Batch Statistical Process Control (BSPC).....	31
Chapitre 2 : Suivi <i>in situ</i> par spectroscopies d'un greffage de polymère en milieu homogène	34
2.1. Introduction à l'hydrosilylation	35
2.2. Matériel et méthode	36
2.2.1. Montage et protocole	36
2.2.2. Analyses de référence	37
2.2.3. Spectroscopies.....	38
2.2.3.a. Spectroscopie Raman	38
2.2.3.b. Spectroscopie PIR	39
2.2.4. Outils de chimiométrie	40
2.2.5. Campagne d'essais	41
2.3. Suivi supervisé de l'hydrosilylation	43
2.3.1. Suivi <i>in situ</i> par Raman	43
2.3.1.a. Influence de la température sur la mesure.....	50
2.3.1.b. Quantification des silanes <i>in situ</i>	51
2.3.1.c. Quantification des alcènes <i>in situ</i>	58

2.3.2.	Suivi in situ par PIR	65
2.3.2.a.	Quantification des silanes in situ.....	71
2.3.2.b.	Quantification des alcènes in situ	72
2.3.3.	Comparaison Raman/PIR.....	73
2.3.4.	Apport de la spectroscopie en ligne.....	76
2.3.5.	Etude de l'influence des paramètres.....	76
2.3.5.a.	Qualité de l'alcène.....	76
2.3.5.b.	Ratio molaire alcène/SiH	77
2.3.5.c.	Quantité de catalyseur platine	78
2.4.	Suivi non supervisé de l'hydrosilylation	80
2.4.1.	Modèle BSPC à partir des données Raman	80
2.4.1.a.	Définition de la trajectoire	80
2.4.1.b.	Projection des autres essais	84
2.4.2.	Modèle BSPC combinant Raman et température	89
2.4.3.	Modèle BSPC à partir des données PIR	92
2.4.3.a.	Définition de la trajectoire	92
2.4.3.b.	Projection des autres essais	95
2.4.4.	Modèle BSPC combinant Raman, PIR et température.....	96
2.4.4.a.	Définition de la trajectoire	96
2.4.4.b.	Projections des autres essais.....	98
2.5.	Conclusions et perspectives	101
Chapitre 3	: Suivi <i>in situ</i> par spectroscopies d'une co-polymérisation en émulsion	104
3.1.	Introduction.....	105
3.1.1.	La polymérisation en émulsion	105
3.1.2.	Caractérisation d'une polymérisation en émulsion	109
3.2.	Matériel et méthode	110
3.2.1.	Montage et protocole	111
3.2.1.a.	Première campagne d'essai.....	111
3.2.1.b.	Seconde campagne d'essai.....	111
3.2.2.	Analyses de référence	111
3.2.2.a.	Thermobalance.....	111
3.2.2.b.	Dynamic light scattering (DLS).....	112
3.2.3.	Spectroscopies.....	112
3.2.3.a.	Spectroscopie Résolue Spatialement (SRS)	112

3.2.3.b.	Spectroscopie Raman	113
3.2.4.	Outils chimiométriques	113
3.2.5.	Campagne d'essais	114
3.2.5.a.	Première campagne d'essais	114
3.2.5.b.	Seconde campagne d'essais	115
3.3.	Suivi supervisé de la polymérisation en émulsion	116
3.3.1.	Détermination des propriétés chimiques.....	116
3.3.1.a.	Spectroscopie Raman	117
3.3.1.b.	Spectroscopie résolue spatialement	120
3.3.1.c.	Comparaison entre le Raman et la SRS	124
3.3.1.d.	Etude des paramètres	125
3.3.2.	Détermination des propriétés physiques.....	127
3.3.2.a.	Tailles de particules et distribution	129
3.3.2.b.	Suivi par spectroscopie Raman.....	130
3.3.2.c.	Suivi par spectroscopie résolue spatialement (SRS)	137
3.4.	Suivi non supervisé de la polymérisation en émulsion	148
3.4.1.	Etude BSPC à partir des données Raman	151
3.4.2.	Etude BSPC à partir des données SRS.....	152
3.4.2.a.	Application sur les données SRS prétraitées	152
3.4.2.b.	Application sur les propriétés d'intérêt.....	154
3.5.	Conclusions et perspectives	158
	Conclusions générales et perspectives	162
	Références bibliographiques.....	167

Table des figures

Figure 1: Différentes transitions énergétiques par irradiation d'une molécule	25
Figure 2: Phénomènes issus de l'interaction entre la lumière et la matière dans un milieu hétérogène	28
Figure 3: Profils de diffusion selon le coefficient d'anisotropie g	29
Figure 4: Photos du montage réactionnel de l'hydrosilylation	37
Figure 5: Spectres Raman des réactifs et du produit : huile silicone (rouge), alcène (bleu) et produit final (vert)	39
Figure 6: Spectres PIR des réactifs et du produit : huile silicone (rouge), alcène (bleu) et produit final (vert)	40
Figure 7: Profil de température des différents essais avec : traits continus avec le premier protocole, étoiles avec le second protocole de température	43
Figure 8: Evolution des spectres Raman au cours de l'essai 5 (bleu début de réaction et rouge fin de réaction)	44
Figure 9: ACP réalisée sur les données Raman brutes avec (a) CP2 en fonction de CP1, (b) CP3 en fonction de CP2	46
Figure 10: Loadings des 3 premières CPs de l'ACP des données Raman brutes	47
Figure 11: ACP réalisée sur les données Raman prétraitées avec (a) CP2 en fonction de CP1, (b) CP3 en fonction de CP2	49
Figure 12: Loadings des 3 premières CPs de l'ACP des données Raman prétraitées	50
Figure 13: Evolution de l'intensité de la bande Raman à 491 cm^{-1} et de la température au cours des essais 2, 4, 5 et 9	51
Figure 14: Evolution de l'intensité de la bande Raman à 2157 cm^{-1} , représentant la liaison SiH, au cours de l'essai 5 (bleu début de réaction et rouge fin de réaction)	52
Figure 15: Diagrammes de parité de la fraction massique de silane par la méthode univariée avec (a) la gazométrie, (b) la RMN en méthode de référence	53
Figure 16: Comparaison des modèles de prédiction univariés basés sur la gazométrie (rouge) et la RMN (bleu) pour les essais 2, 4, 5 et 9	54
Figure 17: Evolution des spectres Raman prétraités au cours de l'essai 5	55
Figure 18: (a) Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) selon le nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS de la fraction massique de silane	56
Figure 19: Coefficients issus du modèle de régression PLS de la fraction massique de silane à partir des données Raman	56
Figure 20: Prédiction de la quantité de silane au cours du temps avec la gazométrie (triangle noir) et les régressions PLS (rouge) et univariée (bleu) pour les runs 2, 4, 5 et 9	57
Figure 21: Evolution de l'intensité de la bande Raman à 1642 cm^{-1} , représentant la liaison C=C de l'alcène, au cours de l'essai 5 (bleu début de réaction et rouge fin de réaction)	58
Figure 22: Diagramme de parité du modèle de régression de la fraction massique d'alcène par la méthode (a) univariée en intensité (b) univariée en aire	59
Figure 23: (a) Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) selon le nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS de la fraction massique de l'alcène	60
Figure 24: Coefficients issus du modèle de régression PLS de la fraction massique de l'alcène à partir des données Raman	60

Figure 25: Prédiction de la fraction massique d'alcène au cours du temps avec la RMN (point noir), les modèles univariés en intensité (rouge) et en aire (bleu) et le modèle de régression PLS (vert) pour les runs 4, 5, 9 et 10.....	62
Figure 26: (a) Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) selon le nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS de la fraction massique de l'alcène	63
Figure 27: Coefficients issus du modèle de régression PLS de la fraction massique de l'alcène à partir des données Raman sur la zone 1350-1750 cm ⁻¹	63
Figure 28: Prédiction de la fraction massique d'alcène au cours du temps avec la RMN (point noir), le modèle PLS avec le domaine 400-2300 cm ⁻¹ (bleu) et le modèle PLS avec le domaine 1350-1750 cm ⁻¹ (rouge) pour les essais 4, 5, 9 et 10.....	64
Figure 29: Evolution des spectres proche infrarouge bruts au cours de l'essai 5 (bleu début de réaction et rouge fin de réaction)	65
Figure 30: ACP réalisée sur les données PIR brutes avec (a) CP2 en fonction de CP1, (b) CP3 en fonction de CP2	67
Figure 31: Loadings des 3 premières CPs de l'ACP des données PIR brutes	68
Figure 32: Evolution des spectres PIR au cours de l'essai 5 (bleu début de réaction et rouge fin de réaction) après différents prétraitements : réduction de zone spectrale, algorithme Savitzky-Golay (lissage de 51 points et polynôme de 2nd ordre puis dérivée première)	69
Figure 33: ACP réalisée sur les données PIR prétraitées avec (a) CP2 en fonction de CP1, (b) CP3 en fonction de CP2	70
Figure 34: Loadings des 3 premières CPs de l'ACP des données PIR prétraitées.....	71
Figure 35: (a) RMSECV en fonction du nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS de la fraction massique de silane avec les données PIR	72
Figure 36: (a) RMSECV en fonction du nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS de la fraction massique de l'alcène avec les données PIR.....	73
Figure 37: Courbes de suivi de la fraction massique de silane pour les essais 4, 5, 9 et 10 obtenus avec les données Raman (rouge), PIR (bleu) et de gazométrie (triangle noir).....	74
Figure 38: Courbes de suivi de la fraction massique de l'alcène pour les runs 4, 5, 9 et 10 obtenus avec les données Raman (rouge), NIR (bleu) et de RMN (triangle noir)	75
Figure 39: (a) Evolution de la fraction massique de silane et (b) de la fraction massique d'alcène avec l'ancien alcène (rouge, essai 7) et l'alcène frais (bleu, essai 9).....	77
Figure 40: (a) Evolution de la fraction massique de silane et (b) de la fraction massique d'alcène avec un ratio alcène/SiH de 1.26 (rouge, essai 9) et un ratio alcène/SiH de 1 (bleu, essai 11)	78
Figure 41: (a) Evolution de la fraction massique de silane et (b) de la fraction massique d'alcène avec [Pt]=5 ppm (rouge, essai 9) et [Pt]=1.8 ppm (essai, run 10)	79
Figure 42: Evolution de la température au cours du temps pour les essais 9 (rouge) et 10 (bleu).....	79
Figure 43: (a) ACP réalisée sur les essais 3, 7 et 9 définis comme NOCs, (b) trajectoire ACP recalculée	82
Figure 44: Trajectoire des essais 3 (bleu), 7 (rouge) et 9 (vert) sur les CP1 et CP2 en fonction du temps relatif (ou relative time)	83
Figure 45: (a) Evolution de la fraction massique de silane et (b) profils de température des essais 3, 7 et 9.....	84
Figure 46: Distance au modèle et résidus f pour l'essai 8.....	85
Figure 47: Projection de l'essai 8 sur la trajectoire de référence établie avec les NOCs	85

Figure 48: Projection de l'essai 8 (bleu) sur la trajectoire golden batch (noir) avec son intervalle de confiance sur les CP1 et CP2 en fonction du temps relatif (ou relative time)	86
Figure 49: Profil de température de l'essai 8 par rapport aux essais NOCs (3, 7 et 9)	87
Figure 50: Distance au modèle et résidus f pour la projection des essais 5, 6 et 11	88
Figure 51: Projection des essais 5 (bleu), 6 (rouge), 11 (vert) sur la trajectoire golden batch (noir) avec son intervalle de confiance sur les CP1 et CP2 en fonction du temps relatif (ou relative time) ..	88
Figure 52: (a) Evolution de la fraction massique de silane et (b) profils de température des essais 5, 6 et 11.....	89
Figure 53: (a) ACP réalisée sur la combinaison Raman/température avec les essais 3, 7 et 9 définis comme NOCs, (b) trajectoire ACP recalculée à partir de la même base de données.....	91
Figure 54: Trajectoire issue de la combinaison Raman/Température des essais 3 (bleu), 7 (rouge) et 9 (vert) sur les CP1 et CP2 en fonction du temps relatif (ou relative time)	92
Figure 55: (a) ACP réalisée sur les données PIR avec les essais 3, 7 et 9 définis comme NOCs, (b) trajectoire ACP recalculée avec un grid de 20, (c) trajectoire recalculée avec un grid de 10.....	94
Figure 56: Distance au modèle et résidus F des projections des essais 5 (bleu), 6 (rouge) et 11 (vert) à partir des données PIR	95
Figure 57: (a) ACP réalisée sur la combinaison Raman/PIR/température avec les essais 3, 7 et 9 définis comme NOCs, (b) trajectoire ACP recalculée à partir de la même base de données, (c) projection des essais 3, 7 et 9 sur la trajectoire golden batch.....	97
Figure 58: Distance au modèle et résidus f pour la projection de l'essai 8 à partir de la combinaison des données Raman, PIR et de température	99
Figure 59: Distance au modèle et résidus f pour la projection des essais 5, 6 et 11 à partir de la combinaison des données Raman, PIR et de température.....	100
Figure 60: Schéma des trois étapes principales d'une polymérisation radicalaire	106
Figure 61: schéma d'une émulsion directe (huile dans eau) et d'une émulsion inverse (eau dans huile)	107
Figure 62: Structures des deux monomères utilisés pour la co-polymérisation en émulsion.....	109
Figure 63: Schéma du milieu réactionnel de la polymérisation en émulsion	109
Figure 64: (a) Photo du bout de la sonde SRS et (b) schéma de la disposition des angles de mesure SRS par rapport à la source lumineuse.....	113
Figure 65: Evolution des spectres Raman au cours du temps (bleu début de réaction et rouge fin de réaction), (a) avant prétraitement et (b) après prétraitement.....	118
Figure 66: (a) Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) selon le nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS de la fraction massique de polymère	119
Figure 67: (a) Coefficients issus du modèle de régression PLS de la fraction massique de polymère à partir des données Raman, (b) Spectre Raman après prétraitement.....	119
Figure 68: Prédiction de la fraction massique de polymère des essais 3 et 11 par spectroscopie Raman en fonction du temps pour validation externe	120
Figure 69: Spectres SRS bruts à gauche, et spectres SRS après prétraitement sur 3 angles à droite.	121
Figure 70: (a) Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) selon le nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS de la fraction massique de polymère	122
Figure 71: (a) Coefficients issus du modèle de régression PLS de la fraction massique de polymère à partir des données SRS, (b) Spectres SRS après prétraitement	123

Figure 72: Prédiction de la fraction massique de polymère des essais 3 et 7 par SRS en fonction du temps pour validation externe.....	124
Figure 73: Prédiction de la fraction massique de polymère des essais 1, 3, 5 et 6 par Raman (rouge), SRS (bleu) et gravimétrie (triangle noir).....	125
Figure 74: Prédiction de la fraction massique de polymère avec les données SRS avec variation (a) de la vitesse d'agitation, (b) de la concentration en tensioactif SDS, (c) du ratio des co-monomères ...	127
Figure 75: Z-average en fonction de la fraction massique de polymère pour les essais 1 à 12 de la seconde campagne d'essais (du bleu foncé au vert).....	128
Figure 76: Distribution de la taille des particules en nombre et en volume avec les d_{10} , d_{32} , d_{43} et dv_{50} pour (a) z-average=73 nm et (b) z-average=435 nm.....	130
Figure 77: Spectres Raman avec (a) une fraction massique de polymère de 16 % wt et différents z-average et (b) un z-average de 195 nm et différentes fractions massiques de polymère.....	132
Figure 78: Spectres Raman des latex monomodaux de différentes tailles et de leur mélange avec une fraction massique de polymère de 16 % wt.....	133
Figure 79: (a) Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) selon le nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS du z-average	135
Figure 80: Coefficients issus du modèle de régression PLS du z-average à partir des données Raman	136
Figure 81: Prédiction du z-average pour les essais 1, 2, 5 et 7 à partir de la régression PLS appliquée sur les données Raman	137
Figure 82: Spectres SRS des échantillons avec (a) une fraction massique de polymère de 16 % wt et différents z-average et (b) un z-average de 195 nm et différentes fractions massiques de polymère	139
Figure 83: Spectres SRS des latex monomodaux de différentes tailles et de leur mélange avec une fraction massique de polymère de 16 % wt.....	140
Figure 84: (a) Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) selon le nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS du z-average	141
Figure 85: Coefficients de régression PLS beta des modèles de calibration de z-average, d_{10} , d_{32} , d_{43} et dv_{50}	143
Figure 86: Prédiction de z-average, d_{10} , d_{32} , d_{43} et dv_{50} pour les essais 1, 2, 5 et 7 avec le modèle de calibration SRS.....	144
Figure 87: Prédiction de z-average, d_{10} , d_{32} , d_{43} et dv_{50} pour l'essai 6 en validation externe.....	145
Figure 88: Suivi du z-average au cours du temps pour les essais 11 et 12 avec ajout d'un latex de plus petites tailles de particules à 100 min.....	146
Figure 89: Distributions de la taille des particules en nombre de la DLS et recalculé à partir des prédictions SRS avec un z-average de 48 nm, 142 nm, 210 nm et 295 nm	148
Figure 90: (a) Nombre de particules par litre en fonction de la fraction massique de polymère et (b) z-average en fonction de la fraction massique de polymère pour tous les essais avec [SDS] = 2 % wt en vert, [SDS] = 1.5 % wt en bleu et [SDS] = 1 % wt en rouge.....	150
Figure 91: ACP réalisée sur les essais 3, 5 et 6 sur les données Raman prétraitées	152
Figure 92: Loadings des CP1, CP2 et CP3 de l'ACP sur les données Raman des essais 3, 5 et 6	152
Figure 93: ACP réalisée sur les essais 3, 5 et 6 sur les données SRS prétraitées avec les angles à 175°, 170° et 30°	153
Figure 94: Loadings des CP1, CP2 et CP3 de l'ACP sur les données SRS des essais 3, 5 et 6.....	153

Figure 95: (a) ACP et (b) trajectoire recalculée avec l'ACP réalisées sur les essais 3, 5 et 6 à partir des prédictions de la fraction massique de polymère et de la taille des particules issues de la SRS.....	155
Figure 96: (a) Distance à la trajectoire modèle et (b) résidus f pour l'essai 1 projeté sur la trajectoire établie par la BSPC.....	157
Figure 97: Projection de l'essai 1 sur la trajectoire de référence établie avec les NOCs	158

Table des tableaux

Tableau 1: Campagne d'essais d'hydrosilylation.....	41
Tableau 2: Conditions opératoires pour les différents essais de co-polymérisation en émulsion pour la première campagne d'essais (les pourcentages sont en fonction du monomère total)	114
Tableau 3: Plages de fraction massique de polymère et de tailles de particules pour les différents essais réalisés	116
Tableau 4: Somme des intensités des spectres Raman en fonction du z-average étudié	132
Tableau 5: Root mean square error of calibration (RMSEC) et de prediction (RMSEP) obtenus à partir des régressions PLS avec 5 LVs.....	142

Liste des acronymes

AA : Acide Acrylique

ABu : Acrylate de Butyle

ACP : Analyse en Composantes Principales

ATR-IR : Attenuated Total Reflectance Infrared

BSPC : Batch Statistical Process Control

CMC : Concentration Micellaire Critique

CP : Composante Principale

DLS : Dynamic Light Scattering

ETR : Equation de Transfert Radiatif

FDA : Food Drug Administration

FTIR : Fourier Transform Infrared

HLB : Hydrophilic Lipophilic Balance

KPS : Potassium Persulfate

LV : Latent Value

MCR-ALS : Multivariate Curve Resolution – Alternative Least Squares

MIR : Moyen Infrarouge

MMA : Méthacrylate de Méthyle

NIPALS : Nonlinear Iterative Partial Least Squares

NOC : Normal Operatory Conditions

PAT : Process Analytical Technology

PIR : Proche Infrarouge

PLS : Partial Least Squares

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RMSE : Root Mean Square Error

SDS : Sodium Dodecyl Sulfate

SRS : Spectroscopie Résolue Spatialement

SVD : Singular Value Decomposition

SVM : Support Vector Machine

TRS : Time Resolved Spectroscopy

Avant-propos

Cette thèse a débuté le 2 octobre 2017 au sein du LAGEPP (Laboratoire d'Automatique, de Génie des Procédés et de Génie Pharmaceutique) dans le cadre d'un projet collaboratif avec Axel'One et le consortium LPSE (Lyon Polymer Science Engineering), finançant la thèse. Le LPSE est un consortium regroupant plusieurs industriels et laboratoires de recherche universitaires dans le domaine des polymères avec une thématique notamment sur l'analyse en ligne. Au sein du LPSE, Arkema, Elkem Silicones, Nexans, SNF et Solvay du côté industriel et le C2P2 du côté laboratoire de recherche, ont contribué à cette thèse qui est donc le fruit d'une riche collaboration.

Au total, 4 procédés de polymérisation ont été étudiés au cours de la thèse afin d'avoir une application pour chacun des membres du LPSE la plus représentative d'un de leur procédé :

- Un premier sujet, concernant Arkema et Solvay, a abordé la polymérisation en émulsion et a été réalisé au sein du LAGEPP ;
- Un second sujet, concernant Elkem Silicones, a abordé une réaction d'hydrosilylation et a été réalisé directement sur leur site industriel ;
- Un troisième sujet, concernant Nexans, a abordé un greffage par extrusion réactive et a été réalisé directement sur leur site industriel ;
- Un quatrième sujet, concernant SNF, a abordé une polymérisation en émulsion inverse et a été réalisé au sein du LAGEPP.

Les deux premiers sujets, polymérisation en émulsion et hydrosilylation, sont détaillés dans ce manuscrit.

Introduction générale

Dans l'industrie chimique, la fabrication d'un produit dans un but de commercialisation est réalisée par des procédés de transformation ou des réactions successifs. Le procédé devrait permettre d'obtenir un produit avec les propriétés souhaitées en grande quantité. Afin de s'assurer de la qualité et de la conformité du produit fini, l'analyse industrielle est utilisée. Elle présente de multiples objectifs, en lien avec l'optimisation du procédé qui passe par la réduction des coûts et des risques ainsi que par l'augmentation de la productivité. Au début des années 2000, la FDA a instauré l'utilisation de la démarche PAT (Process Analytical Technology) pour orienter l'industrie pharmaceutique vers le développement de l'analyse industrielle [1]. Cette méthodologie a été rapidement étendue dans d'autres domaines tels que l'industrie alimentaire [2] ou l'industrie chimique [3]. Elle a notamment connu une croissance importante dans l'industrie chimique par la multitude et la diversité des procédés existants.

L'industrialisation d'un procédé pour une production à grande échelle nécessite le passage par plusieurs étapes. Tout d'abord, il y a une phase de laboratoire afin d'étudier et de comprendre tous les mécanismes réactionnels en étudiant les paramètres sur de grandes plages de variations. Le passage du laboratoire au pilote est ensuite réalisé, parfois à l'aide d'une modélisation du procédé, afin de garantir des propriétés et un mode de fonctionnement équivalents entre les échelles. La réaction est ainsi optimisée afin d'avoir un produit final répondant aux critères définis avec une efficacité maximale. L'automatisation et un contrôle plus rigoureux de la réaction sont souvent mis en place pour contrôler les conditions opératoires. Enfin, il s'agit d'amener le procédé à une plus grande échelle et de réaliser la production en usine. Dans cette dernière étape d'agrandissement de l'échelle, il s'agit seulement de contrôler et gérer la production pour s'assurer de son bon fonctionnement. Cette transition entre le laboratoire et la production en usine est communément appelée "scale-up" ou mise à l'échelle.

D'un point de vue de l'analyse industrielle, ces phases de transition sont également importantes. Dans la phase de laboratoire, les moyens analytiques vont être sélectionnés afin de voir lesquels sont les plus adaptés aux objectifs fixés (ex. sensibilité à une propriété clé ; robustesse vis à vis des conditions opératoires comme la température, la pression ou l'agressivité des produits par exemple). Le pilote permet d'établir les modèles de calibration (puisque les plages de propriétés et de conditions opératoires peuvent être élargies plus facilement) qui vont être utilisés sur le procédé en usine pour contrôler la conformité du produit final. Il est important de noter que le chemin inverse, c'est-à-dire de l'usine au pilote, peut être effectué dans une volonté d'amélioration continue et du contrôle du procédé. L'aspect analytique revêt un aspect primordial pour un contrôle optimal du procédé.

La spectroscopie optique fait partie des outils analytiques les plus employés dans l'analyse industrielle, notamment parce que c'est une méthode non destructive. La rapidité d'analyse, la facilité d'installation sur le procédé et la richesse d'informations de ces données en font un outil idéal pour le suivi de procédé. De nombreuses spectroscopies existent parmi lesquelles le Raman et l'infrarouge sont les plus communes. Elles permettent d'obtenir des informations chimiques ainsi que physiques sur le procédé. Elles peuvent être sensibles aux conditions de procédé, notamment à la température du milieu réactionnel. L'utilisation de la chimiométrie permet d'exploiter de différentes façons une même base de données spectrales selon l'objectif fixé. L'intérêt de cette thèse est d'évaluer l'outil de suivi non supervisé BSPC (Batch Statistical Process Control) développé par Camo Analytics pour réaliser un suivi non supervisé du procédé. En parallèle, un suivi supervisé du procédé est réalisé afin d'identifier si les propriétés d'intérêt pour contrôler le procédé sont présentes dans les données utilisées. Les suivis supervisés et non supervisés sont utilisés dans le cas d'un greffage d'un polymère de silane en milieu homogène, où seulement les propriétés chimiques varient, et d'une polymérisation en milieu hétérogène, où les propriétés chimiques et physiques varient. Dans le cas de la polymérisation hétérogène, un autre objectif consiste à évaluer le potentiel de la spectroscopie résolue spatialement (SRS) pour déterminer les propriétés physiques du milieu, avec la taille et la distribution de la taille des particules.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique sur les outils utilisés est présentée. Les spectroscopies Raman et proche infrarouge (PIR) sont décrites ainsi que leur champ d'application. La BSPC (Batch Statistical Process Control) est également présentée.

Dans le second chapitre, le suivi en ligne d'une réaction d'hydrosilylation par Raman et PIR est décrit, afin d'étudier un milieu homogène où seules les propriétés chimiques varient. Le suivi supervisé de la réaction est tout d'abord réalisé en quantifiant les concentrations en réactifs tout au long de la réaction. L'étude non supervisée des données est également décrite en évaluant l'outil BSPC développé par Camo Analytics. L'objectif est de comprendre comment est définie la trajectoire de suivi de procédé et de quelle façon elle peut être exploitée.

Dans le troisième chapitre, une co-polymérisation en émulsion est suivie en ligne. Cette fois-ci, les propriétés physiques et chimiques varient au cours de la réaction. Le Raman et la SRS (Spectroscopie Résolue Spatialement), basée sur le PIR, sont évaluées pour déterminer la quantité de polymère et la taille des particules en cours de réaction. Une fois le suivi supervisé réalisé, le suivi non supervisé, toujours par l'outil BSPC, est présenté dans le cas de ce milieu plus complexe que l'hydrosilylation. L'objectif est de voir la capacité de la BSPC à établir une trajectoire de contrôle du procédé dans un milieu hétérogène avec plus de sources de variabilités.

Enfin dans un dernier temps, les conclusions générales sur les différentes applications ainsi que les perspectives pour la suite de ces travaux sont décrites.

Chapitre 1 : Révision bibliographique de l'analyse en ligne

1.1. L'analyse en ligne

Le développement des procédés industriels a été initié au XIX^{ème} siècle notamment grâce aux lois de conservation de la masse de Lavoisier et de thermodynamiques, comme par exemple Kelvin et Gibbs [4], [5]. Les paramètres opératoires tels que la pression, la température ou les débits ont donc été les premiers utilisés pour avoir un contrôle du procédé. Cependant, ces paramètres opératoires ne sont pas suffisants pour caractériser au mieux le procédé et le produit final, donc l'utilisation de techniques analytiques supplémentaires sont nécessaires. Le contrôle d'un procédé passe ainsi par une analyse optimale qui permet de répondre au mieux aux critères de qualité fixés. Il est important de noter que plusieurs types d'analyses existent [6] :

- Les analyses *off line* et *at line* qui sont réalisées sur un échantillon prélevé. Dans le cas de l'analyse *at line*, l'analyseur est situé à proximité de l'installation industrielle tandis que dans le cas de l'analyse *off line*, l'analyseur est situé dans un laboratoire extérieur à l'installation et des étapes de transport et de stockage de l'échantillon sont nécessaires. Ce sont les méthodes les plus traditionnelles et les plus utilisées pour juger de la qualité du produit final ;
- L'analyse *on line* se fait par l'intermédiaire d'une boucle d'échantillonnage. Dans ce cas, la boucle permet de connecter le procédé directement à l'analyseur tout en réalisant l'échantillonnage nécessaire à l'analyse (variations de pression, température ou dilution par exemple) ;
- L'analyse *in line* ou *in situ* est réalisée directement dans le procédé. L'analyseur est directement en immersion dans le milieu pour réaliser des mesures dans les mêmes conditions que le procédé, sans aucun échantillonnage. Ce sont principalement des capteurs (pression, température) ou des sondes de mesure (conductivité, pH ou encore avec fibre optique).

Les analyses *on line* et *in line* sont qualifiées d'analyses en ligne par la façon dont elles sont réalisées sans prélèvement et elles donnent l'information en temps réel. Depuis l'essor de l'analyse industrielle, l'analyse en ligne s'est grandement développée et son utilisation ne fait que croître au fil des années. En effet, l'analyse en ligne présente de nombreux avantages permettant de justifier son utilisation croissante [7] tels que :

- La représentativité : l'analyse est effectuée dans les mêmes conditions que le procédé et en temps réel ce qui permet d'éviter des problèmes d'évolution des produits au cours du temps ou en fonction des conditions d'analyse ;
- La sécurité : les réactifs sont beaucoup moins manipulés ce qui diminue les risques liés à leur exposition. De plus, en cas d'incident l'opérateur se situe à distance du procédé ce qui

minimise partiellement ou totalement des dangers de l'incident. L'information sur l'évolution du procédé est obtenue sans délai, ce qui permet de remédier aux changements non désirés en termes de qualité ou de sécurité.

- L'environnement : une fois les modèles de calibration établis, l'analyse en ligne ne nécessite plus de prélèvement et de préparation d'échantillons ce qui élimine tous les consommables utilisés pour ces étapes et réduit donc les déchets de tous types ;
- La réduction des coûts : la réduction de consommables réduit également les coûts d'analyse. De plus, la réalisation de l'analyse en ligne permet, dans certains cas, de corriger en cours de procédé un produit qui ne respecte pas les critères de qualité et ainsi de minimiser la perte de produits non conformes.

Au sein des industries, l'analyse en ligne s'est beaucoup développée autour de la spectroscopie optique. Le développement des fibres optiques a grandement contribué à ce développement [8]. De plus, il s'agit d'une méthode d'analyse non destructive avec des spectres qui sont riches en informations. Les principales spectroscopies optiques utilisées sont la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge.

1.2. Spectroscopie

La spectroscopie optique est basée sur le principe de l'interaction entre la lumière (ou un rayonnement) et la matière. La lumière peut être définie comme un rayonnement électromagnétique, que ce soit une lampe ou un laser par exemple, qui irradie la molécule. Ce rayonnement constitué de photons est un apport d'énergie qui entraîne différents phénomènes, Figure 1. Lorsque la fréquence du rayonnement est identique à la fréquence de vibration d'une liaison chimique de la matière, le phénomène d'absorption infrarouge peut avoir lieu tout comme des phénomènes de diffusion. La diffusion de Rayleigh, ou diffusion élastique, est le premier phénomène de diffusion possible. Il se caractérise par une conservation de l'énergie, c'est-à-dire que les photons incidents et diffusés par la matière ont tous deux la même énergie. La diffusion Raman qui regroupe les diffusions Stokes et Anti-Stokes, diffusions inélastiques car l'énergie n'est pas conservée, correspondent à des photons incidents avec plus d'énergie que les photons diffusés pour le premier et inversement pour le second phénomène.

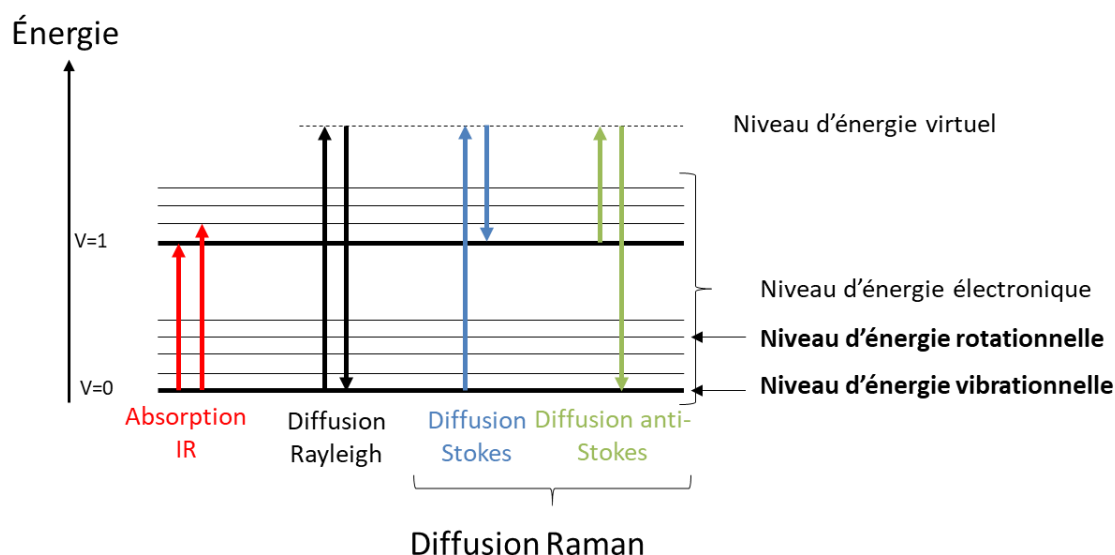


Figure 1: Différentes transitions énergétiques par irradiation d'une molécule

1.2.1. Spectroscopie Raman

La diffusion Raman a été observée pour la première fois en 1928 [9] par Chandrashekhara Venkata Râman. Ce phénomène de diffusion se caractérise par des vibrations spécifiques des liaisons à une fréquence particulière et étudie la polarisabilité de la molécule. La diffusion Raman a lieu dans le domaine infrarouge, entre 400 et 4000 cm^{-1} (ou 2500-25 000 nm), par l'intermédiaire d'un laser à longueur d'onde fixe. Les lasers du commerce généralement utilisés sont à 532 nm (vert), 785 nm (rouge) ou 1064 nm (infrarouge).

La spectroscopie Raman n'a d'abord pas été réellement utilisée à cause du faible rendement de la diffusion Raman car il s'agit d'un phénomène avec une faible probabilité d'apparition. Le développement des technologies et plus particulièrement du laser a permis d'améliorer cette technologie pour augmenter ce faible rendement [10]. Cette spectroscopie a donc été de plus en plus utilisée, notamment pour sa facilité d'interprétation des spectres où, comme en infrarouge, une longueur d'onde peut être généralement associée à un mode de vibration d'un groupement chimique. Elle a été utilisée comme outil d'identification dans divers domaines tels que la géologie [11], la biologie [12] ou encore l'alimentaire [13] parmi tant d'autres domaines.

Son utilisation a également été étendue dans le domaine de la polymérisation qui est d'intérêt dans ce manuscrit. En effet, le Raman a un réel apport par rapport à la calorimétrie, qui est la technique traditionnel de contrôle de procédé, comme cela a pu être montré dans le cas de la polymérisation en émulsion [14]. La spectroscopie Raman a été beaucoup utilisée dans des procédés de polymérisation homogène, où seulement les propriétés chimiques sont d'intérêt. Dans le cas d'une polymérisation en masse, le taux de conversion de monomère en polymère du styrène ou encore du méthacrylate de

méthyle (MMA) a été déterminé par Raman [15]. De la même façon, le taux de conversion de MMA dans une polymérisation en solution, qui est réalisé avec un solvant contrairement à la polymérisation en masse, a également été suivi par Raman [16]. La spectroscopie Raman a l'avantage d'être peu sensible à l'eau [17] ce qui permet d'avoir une étude des milieux aqueux dans de bonnes conditions. Le suivi de polymérisation hétérogène a également été réalisé par Raman dans de nombreuses applications. Les propriétés physiques sont étudiées en plus des propriétés chimiques. Des études de polymérisation en suspension du styrène [18], du chlorure de vinyle [19] ainsi qu'en émulsion de styrène [20] ou encore de méthacrylate de méthyle [21] ont été réalisées et ont montré l'efficacité du Raman.

Le Raman a démontré au cours de ces différentes études sa capacité à être utilisé dans divers types de réaction tout en étant capable d'apporter une étude qualitative ou quantitative selon les objectifs fixés. Sa facilité d'utilisation et d'exploitation des données en font une solution simple à mettre en œuvre. Cependant, cette technique peut être limitée par sa sensibilité à la fluorescence, qui déforme le spectre et limite son exploitation, ainsi qu'aux interférences de la lumière extérieure qui nécessite une isolation du milieu réactionnel. La spectroscopie infrarouge se montre ainsi comme une autre alternative de caractérisation de la réaction avec d'autres avantages et inconvénients.

1.2.2. Spectroscopies infrarouge

1.2.2.a. *La spectroscopie moyen infrarouge (MIR)*

La spectroscopie infrarouge résulte de l'absorption infrarouge des photons par la molécule. Tout comme le Raman, il s'agit d'une spectroscopie vibrationnelle, sensible aux différents modes de vibration des molécules mais ici la polarité de la molécule est étudiée. La spectroscopie infrarouge peut être divisée en deux catégories, le moyen infrarouge (MIR) de 400 à 4000 cm^{-1} (2 500 – 25 000 nm) et le proche infrarouge (PIR) de 4000 à 14285 cm^{-1} (700 – 2 500 nm). La spectroscopie MIR présente l'avantage, comme pour le Raman, d'avoir accès aux modes de vibrations fondamentales et donc relativement intenses permettant d'attribuer une bande à une vibration de groupement chimique particulière. Cette technique est cependant contraignante à installer en ligne pour plusieurs raisons :

- Le plus souvent une sonde ATR-IR (Attenuated Total Reflectance Infrared) est utilisée et elle réalise une analyse d'extrême surface. Le produit doit donc être un liquide ou un solide fixé au bout de la sonde avec une forte problématique d'encrassement en milieu industriel ;
- D'un point de vue maniabilité, les fibres optiques dans l'IR ne sont pas très développées et seul le transport sur 1 à 2 m de fibres optiques sont possibles.

- Le signal est globalement de faible intensité. La relation de Planck-Einstein [22] définit l'énergie E d'un photon telle que $E = \frac{hc}{\lambda}$ avec h la constante de Planck, c la célérité de la lumière et λ la longueur d'onde du photon. Une faible longueur d'onde correspond ainsi à une énergie importante et inversement. La plage du MIR est la plus grande en terme de longueurs d'onde ce qui induit qu'elle est celle avec la plus faible énergie ;
- Le MIR étant fortement absorbé, il nécessite la plupart du temps une analyse en milieu dilué ce qui ne peut pas être réalisé *in situ* sauf par le biais d'une boucle d'échantillonnage. Une forte absorption de l'eau est présente en MIR ce qui complexifie encore plus l'étude dans le cas d'un milieu aqueux.

1.2.2.b. La spectroscopie proche infrarouge (PIR)

La seconde technique d'infrarouge employée est la spectroscopie PIR qui est plutôt basée sur les vibrations des harmoniques et des combinaisons de vibrations fondamentales du MIR. L'attribution de bandes chimiques est plus compliquée à réaliser dans ce cas et l'utilisation de la chimiométrie devient alors nécessaire [23]. Cependant, la spectroscopie PIR ne nécessite que peu ou pas de préparation d'échantillons et permet l'analyse d'un solide, liquide ou d'un gaz. Elle est utilisée en industrie dans plusieurs applications pour identifier les médicaments contrefaits [24], et pour identifier et classer des aliments tels que le blé [25], des variétés de pêche [26] ou de framboise [27]. Cependant, la spectroscopie PIR ne s'arrête pas à l'aspect qualitatif et est employée majoritairement dans un but quantitatif. Des produits dans le domaine pétrolier [28], contenant du lactose [29], de type paracétamol [30] ou encore des poudres sèches [31] ont ainsi pu être caractérisés par PIR. Dans le domaine des polymères de nombreuses applications permettant le suivi des propriétés chimiques ont pu être étudiées. Le taux de conversion du MMA [32] ou d'un mélange d'acétate de vinyle et d'acide acrylique [33] dans une polymérisation en solution ou celui d'un mélange acétate de vinyle/ABu dans une polymérisation en émulsion [34].

Cependant, les réactions hétérogènes nécessitent également un contrôle des propriétés physiques du milieu qui a pu être réalisé dans des polymérisations en suspension de styrène [35] ou de chlorure de vinyle [36] par exemple. La spectroscopie PIR a ainsi la capacité de suivre les propriétés chimiques et physiques en ligne. Le suivi des propriétés physiques par spectroscopie a mis un certain temps avant d'être de plus en plus popularisée. Pour développer cette idée, de nouvelles technologies ont été mises en place comme la spectroscopie résolue spatialement.

1.3. L'interaction entre la lumière et la matière

1.3.1. L'absorption et la diffusion

L'interaction de la lumière et de la matière dans un milieu hétérogène entraîne différents phénomènes. Tout d'abord, la lumière peut être absorbée ce qui caractérise les propriétés chimiques et varie selon la nature des molécules et la longueur d'onde étudiée. Ensuite, le phénomène de diffusion de la lumière est également présent. Plusieurs types de diffusion peuvent être observés selon les propriétés du milieu hétérogène (taille et forme des objets diffusants par exemple). Dans le cas d'une particule sphérique de taille plus petite que la longueur d'onde d'excitation (λ), la théorie de Rayleigh, qui est une approximation de la théorie de Mie, permet de définir la section efficace de diffusion. Cette section est définie comme la probabilité de diffusion de la lumière d'une particule. Elle est dépendante de $\frac{1}{\lambda^n}$, avec n variant entre 1 et 4 [37], [38]. Les différents phénomènes d'interaction de la lumière et de la matière sont schématisés Figure 2 qui montre que la transmission de la lumière ne représente qu'un phénomène et ne contient ainsi qu'une part de l'information, comme c'est le cas pour la spectroscopie classique. Les phénomènes de diffusion sont multiples, avec la diffusion de la lumière simple, multiple (contact avec plusieurs particules) et également rétrodiffusée.

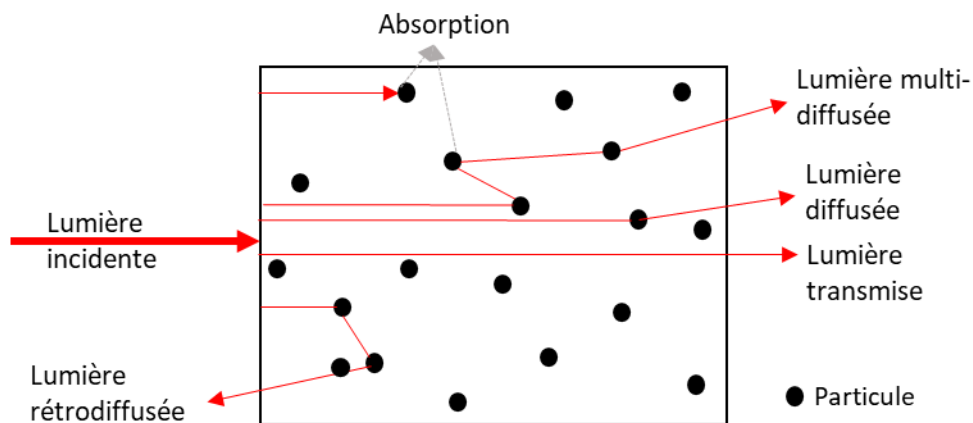


Figure 2: Phénomènes issus de l'interaction entre la lumière et la matière dans un milieu hétérogène

D'un point de vue mathématique et physique, le sens de propagation de la lumière peut être représentée par l'équation de transfert radiatif (ETR) [39] qui définit un coefficient spectral d'absorption μ_a et de diffusion μ_s . Un coefficient de diffusion spectral réduit $\mu'_s(\lambda) = (1 - g) \times \mu_s(\lambda)$ avec g le coefficient d'anisotropie. Ce coefficient g permet de définir le sens préférentiel de diffusion avec une diffusion vers l'avant pour $g=1$, vers l'arrière pour $g=-1$ et isotrope pour $g=0$ (Figure 3) .

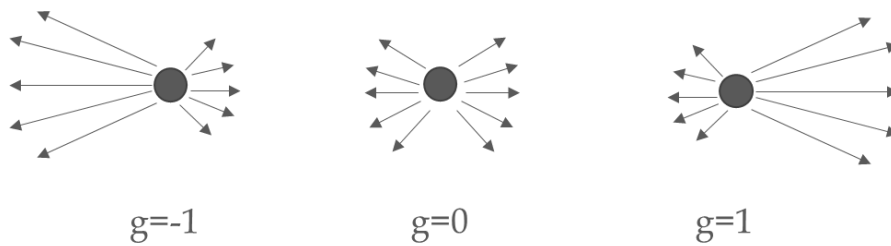


Figure 3: Profils de diffusion selon le coefficient d'anisotropie g

Des approches numériques peuvent être utilisés pour résoudre l'ETR, et trouver les coefficients μ_a et μ_s , comme la méthode Adding-Doubling [40]. Dans le but d'étudier cette propagation de la lumière, des solutions expérimentales ont également été développées.

1.3.2. Méthodes expérimentales d'estimation des propriétés optiques

Parmi les solutions expérimentales, il y a tout d'abord, la sphère d'intégration [41] qui peut être utilisée avec un spectromètre classique pour extraire les propriétés optiques. La lumière incidente est envoyée sur l'échantillon qui renvoie la lumière dans la sphère d'intégration, en transmission, en réflexion ou avec les deux en simultanées. L'ensemble de la sphère est réfléchissant afin de pouvoir envoyer la lumière directement au détecteur peu importe la façon dont elle est propagée. Elle a par exemple été employée pour déterminer les propriétés optiques de tissus cérébraux [42] avec la méthode Adding-Doubling inversée.

La spectroscopie résolue temporellement (en anglais *time resolved spectroscopy* ou TRS) [43] peut également être utilisée. Une impulsion lumineuse est envoyée par laser, source monochromatique, avec un détecteur placé à distance du laser. Le temps que met la lumière pour aller du laser au détecteur et la nature du milieu entraînent des variations du signal. Le temps de trajet sera court avec un milieu peu diffusant car la trajectoire est directe tandis qu'avec un milieu très diffusant le trajet est plus long et donc la lumière met plus de temps à arriver au détecteur. Cette spectroscopie a pu être appliquée dans le cas d'une étude sur les pigments végétaux par exemple.

La dernière solution abordée est la spectroscopie résolue spatialement (en anglais *space resolved spectroscopy*, SRS) [44]. Cette fois-ci, le signal est récupéré à différents angles de collection par rapport à la source lumineuse afin de collecter la lumière transmise et diffusée. L'intensité de chaque angle de collection dépend donc des propriétés de diffusion et d'absorption du milieu afin de remonter à ces propriétés. Elle a par exemple été employée pour caractériser l'hétérogénéité des comprimés oraux

qui n'est pas réalisable par PIR classique [45]. Cette spectroscopie a également pu être utilisée dans le domaine alimentaire pour étudier l'aération des mousses à base de sucre [46] ou par exemple Dans le domaine des polymères, peu d'études ont exploité la SRS pour réaliser le suivi *in situ* de la réaction La SRS a pu être par exemple utilisée pour déterminer la concentration et la taille des particules pour une polymérisation en suspension de styrène [47]. La multitude de réactions de polymérisation en milieu hétérogène (suspension et émulsion notamment) permettrait de tirer le bénéfice de cette technique.

1.4. Outils chimiométriques de suivi de procédé

L'utilisation des spectroscopies Raman et PIR *in situ* nécessite une phase de traitement de données, que le suivi soit qualitatif ou quantitatif. Pour cela, la chimiométrie, qui est l'application de différents outils statistiques, est utilisée avec des outils différents selon les objectifs fixés. Deux catégories de suivi de procédé peuvent être distinguées : le suivi supervisé et le suivi non supervisé.

1.4.1. Suivi supervisé

Le suivi supervisé consiste à suivre la réaction à partir d'une référence, comme c'est le cas pour les modèles de régression. L'avantage de cette approche est de cibler directement les propriétés d'intérêt en minimisant au maximum les autres sources de variabilité. Le modèle de régression univarié est le plus simple à mettre en œuvre et consiste à établir un modèle de régression entre une variable et la propriété d'intérêt. Par exemple le taux de conversion de styrène dans une polymérisation en solution peut être étudié en Raman en se basant sur le Raman shift de 1600 cm^{-1} qui est caractéristique de la liaison C=C [48]. Cependant, le modèle univarié montre rapidement ses limites *in situ* par rapport à un modèle de régression multivarié qui peut être beaucoup plus robuste [49]. Le modèle de régression multivarié le plus utilisé sur les données spectrales est celui de la régression PLS (Partial Least Squares)[50]. Les modèles multivariés ont notamment permis l'essor des applications avec la spectroscopie PIR [51]. De cette façon, le suivi du procédé peut être réalisé en suivant une propriété au cours du temps en se basant sur plusieurs longueurs d'onde.

Le suivi supervisé du procédé est généralement réalisé en fonction du temps mais dans certains cas, le temps peut être une limite pour comparer des essais entre eux d'un jour à l'autre ou par rapport à une référence. Par exemple, un procédé en semi-continu est réalisé en ajoutant les réactifs avec une pompe. Les arrêts de pompe, les fluctuations de débit peuvent entraîner un décalage temporel qui n'impacte pas les propriétés d'intérêt mais ne permet pas de comparer deux essais par un suivi en fonction du temps. Cependant cette problématique peut être résolue en étudiant une propriété par rapport à une autre. Par exemple, au cours d'une polymérisation hétérogène en semi-continu, la taille des particules peut être suivi en fonction du taux d'avancement de la réaction au lieu du temps.

1.4.2. Suivi non supervisé

1.4.2.a. L'analyse en composantes principales (ACP)

Le second type de suivi qui peut être réalisé est le suivi non supervisé de la réaction. Dans ce cas, les données sont exploitées sans a priori, c'est-à-dire qu'aucune référence n'est établie. L'analyse multivariée la plus employée est l'ACP (Analyse en Composantes Principales) [52] qui a pour but de représenter les données avec de nouvelles variables, ou composantes dites composantes principales (CP), moins nombreuses que les variables initiales et qui représentent les principales sources de variabilité de la base de données. Pour cela une combinaison linéaire des variables originales détermine ces nouvelles variables. La projection des données, appelée *score* et notée t , peut être exprimée par l'équation 1 suivante :

$$t = p_1x_1 + \dots + p_ix_i \quad (1)$$

Avec p le poids attribué à chaque variable, ou *loadings*, et x les variables initiales.

La première composante représente la variance maximale des données après projection orthogonale sur celle-ci. La deuxième composante est construite orthogonalement à la première en maximisant la variance qui n'a pas encore exploitée. De façon itérative les autres CPs sont construites orthogonalement aux précédentes et en prenant la variance maximale résiduelle. Le nombre de composantes obtenues, appelé également variables latentes, est inférieur au nombre de variables initiales. De cette façon les sources de variabilités indépendantes et non corrélées sont exprimées. A noter que la CP1 possède le plus grand pourcentage de la variance totale des données, qui décroît au cours des CPs.

L'ACP est employée pour de nombreuses utilisations comme l'exploration des données, la mise en forme des données pour un autre traitement, ou la mise en place d'une méthode supervisée, ou encore comme l'identification de catégories d'individus [53].

1.4.2.b. Batch Statistical Process Control (BSPC)

La BSPC (Batch Statistical Process Control) est un autre outil de suivi non supervisé qui utilise la notion de trajectoire pour un suivi de la réaction. L'idée est de juger de la conformité d'un essai sans a priori. La BSPC permet la modélisation, via l'ACP, de procédés qui varient au cours du temps avec une évolution de la chimie, de la physique et/ou de la biologie [54]. L'objectif est de passer d'une matrice de données en 3D ($I \times J \times K$) avec J variables, I essais et K temps, à une représentation en 2D ($(I * K) \times J$) par rapport aux variables en suivant les étapes suivantes :

- Des essais NOCs (Normal Operatory Conditions) correspondant aux conditions optimales de fonctionnement du procédé sont tout d'abord définis ;
- Une ACP est ensuite réalisée sur ces essais NOCs pour avoir une première visualisation des spectres et avoir un premier aperçu d'une potentielle trajectoire commune à ces essais ;
- Un algorithme de recherche de grilles (ou *grid-search* en anglais) est utilisé pour trouver un départ et une fin en commun aux essais et dans l'espace défini par l'ACP. Avec cet algorithme, la trajectoire à définir est décomposée à travers une grille en un certain nombre de cases qui peut être choisi (typiquement 10, 20 ou 50 par exemple). Ce nombre de grilles est également défini comme la résolution. Pour chacune de ces grilles, deux moyennes sont calculées : celle de tous les échantillons et celle de chaque essai au sein de la grille. Si des échantillons ne sont pas inclus dans les grilles, l'ACP est recalculée sans prendre en compte ces échantillons. A noter que pour un nombre de grids plus important, la trajectoire est définie avec plus de précision mais, en fonction de la base de données, elle peut également entraîner une surexploitation des données et donner une trajectoire tortueuse ;
- Une trajectoire, commune aux essais NOCs, basée sur les moyennes obtenues avec l'algorithme *grid-search* est interpolée linéairement ou par spline (défini par des morceaux de polynômes) selon le besoin et la base de données à exploiter. Les détails de cet algorithme ne sont pas accessibles car ils ne sont pas communiqués par Camo Analytics qui l'a développé ;
- La moyenne globale de chacun des essais NOCs est ensuite projeté sur la trajectoire. La projection est orthogonale à la ligne définie par deux points adjacents de la trajectoire. Le temps relatif, correspondant à la distance au modèle dans l'espace, et la distance résiduelle sont ensuite déterminés. Le temps relatif d'un point donné est obtenu avec le ratio entre ce point donné et le nombre total de points sur la trajectoire. Pour des raisons de simplicité, le temps relatif est dimensionné de 0 à 100.

A partir de ces projections, l'écart-type de la trajectoire peut être déterminé tout comme la distance résiduelle de chaque grille qui permet de définir la limite d'acceptabilité pour d'autres projections sur cette trajectoire à chaque temps relatif.

Pour utiliser ce modèle sur un autre essai, les *scores* t de cet essai sont estimés sur l'ACP et ensuite projetés sur la trajectoire. Dans les paramètres à contrôler pour juger de la qualité de projection de l'essai, la distance orthogonale à la trajectoire $D_{\text{trajectoire}}$ est déterminée par l'équation 2 :

$$D_{\text{trajectoire}} = \sqrt{\sum_{a=1}^{a_{\max}} (t_a - t_a \perp t_{\text{trajectoire},a})^2} \quad (2)$$

Avec t_a le *score* de l'essai projeté et $t_a \perp t_{\text{trajectoire},a}$ la projection sur la trajectoire.

En plus de cette distance à la trajectoire, les résidus F [55] sont étudiés pour juger de la qualité des projections.

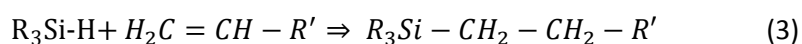
Avec cette démarche, la BSPC a pour objectif de s'affranchir de l'aspect temporel en utilisant le temps relatif défini pour chaque point. Ce temps relatif varie selon la cinétique d'évolution des propriétés physiques, chimiques ou biologiques au cours du procédé. La définition et l'étude d'une trajectoire a fait l'objet de travaux dans le cadre d'un procédé de séchage à lit fluidisé [56] où les données de température à différents endroits et les données PIR ont été exploitées séparément. L'étude BSPC de données PIR a également été réalisée dans le cadre d'un procédé de distillation [57].

Chapitre 2 : Suivi *in situ* par spectroscopies d'un greffage de polymère en milieu homogène

Le premier chapitre a mis en avant les spectroscopies et le traitement de données associé pouvant être utilisés pour le suivi en ligne d'un procédé. Les nombreux avantages soulignés de l'analyse en ligne encouragent le passage d'analyse hors ligne à une analyse en ligne. Dans le cas des réactions en milieu homogène, les réactions d'hydrosilylation font partie des réactions pouvant bénéficier de ces avantages pour de multiples raisons. Ce chapitre présente tout d'abord les réactions d'hydrosilylation puis la méthodologie utilisée. Dans la partie exploitation des données, le suivi supervisé de la réaction est présenté tout comme le suivi non supervisé de la réaction.

2.1. Introduction à l'hydrosilylation

L'hydrosilylation est une réaction de greffage permettant la formation d'huiles silicones fonctionnelles pour la fabrication de lubrifiants ou fluides thermiques entre autres. Il s'agit plus précisément d'un greffage de silicone sur un composé organique insaturé (équation 3). Ce composé peut par exemple être une cétone [58], un alcyne [59] ou encore un alcène [60].



La principale méthode employée pour réaliser une hydrosilylation est l'utilisation d'un catalyseur métallique tel que l'iridium [61], le fer [62] ou encore le platine [63]. La réaction d'hydrosilylation est une réaction exothermique qui peut être plus ou moins importante et rapide selon les réactifs et le catalyseur choisi [60]. Cette exothermie peut entraîner des hausses de température supérieure à 200°C pouvant engendrer des ruptures du réacteur, à cause des hausses de pression. Une des grosses problématiques de l'utilisation de fonctions silanes est leur réactivité pouvant entraîner la formation d'hydrogène et donc entraîner d'importants risques d'explosivité. A cela, des risques d'inflammabilité et de toxicité de certains réactifs peuvent s'ajouter. Un aspect de sécurité important est donc à prendre en compte ce qui justifie de réaliser un contrôle en cours de réaction, en plus du contrôle des propriétés finales. Pour contrôler la réaction, un suivi de température est généralement réalisé pour surveiller et maîtriser l'exothermie de la réaction. La RMN est principalement utilisée pour caractériser l'hydrosilylation [64], [65] car elle fournit une information complète sur le milieu. Cependant, elle est réalisée sur des prélèvements en hors ligne. La spectroscopie optique FTIR hors ligne a également été employée dans certaines études [66], [67]. Cependant, peu de suivi en ligne d'hydrosilylation ont été réalisés que ce soit par FTIR [68] ou par Raman [69] ou proche infrarouge [70]. Les contraintes de sécurité que l'hydrosilylation entraîne permettent de penser que l'analyse en ligne peut présenter un réel apport.

Dans notre cas, une hydrosilylation avec un alcène et un catalyseur platine, dont les noms ne sont pas donnés pour des raisons de confidentialité, a été étudiée en ligne. L'objectif est d'assurer le suivi de la réaction d'hydrosilylation en ligne par le contrôle de la quantité de silane afin d'assurer la sécurité du procédé. Le démarrage ainsi que l'évolution de la réaction sont les éléments clés dont le suivi doit être assuré. Le Raman et le PIR, en plus d'une sonde de température, ont été installés pour réaliser un suivi *in situ* de la réaction. Dans ce chapitre, la méthodologie employée est d'abord décrite, avec le plan d'expérience notamment. Ensuite, le suivi supervisé de la réaction est présenté. Celui-ci permet de quantifier les silanes et les alcènes au cours de la réaction. Le Raman et le PIR sont également comparés entre eux ainsi que par rapport aux méthodes de référence pour évaluer l'apport de chacune des techniques. L'objectif de cette comparaison est de déterminer quelle technique est la plus adaptée pour le suivi de la réaction. Dans une dernière partie, le suivi non supervisé est présenté pour montrer une approche différente de suivi, permettant de passer outre l'étape de quantification supervisée. Par ce suivi non supervisé, l'utilisation de l'outil BSPC peut être étudié afin de voir l'apport de cet outil et dans quelles conditions il est pertinent de l'utiliser.

2.2. Matériel et méthode

2.2.1. Montage et protocole

Pour réaliser la réaction, un réacteur de 1L avec une double enveloppe d'huile a été utilisé, représenté Figure 4. Environ 600 g d'huile silicone et 100 g d'alcène ont été ajoutés dans le réacteur. Le milieu a été dégazé avec de l'azote sous agitation mécanique de 700 rpm pendant un minimum de 30 minutes. Pendant ce temps, dans un flacon de 10 mL, 0,11 g de la solution contenant le catalyseur de platine ont été dilués dans 5,22 g de xylène. 1,57 g de cette solution ont été ajoutés à l'aide d'une seringue de 2mL dans le réacteur pour lancer la réaction. Une sonde de température a été installée dans le réacteur, à l'intérieur d'une contre-pale, pour assurer le suivi de température primordial par rapport à l'aspect exothermique de la réaction. Deux protocoles de température ont été appliqués :

- Les premiers essais ont été lancés à température ambiante. Dans ce cas, le lancement de la réaction se caractérise par une augmentation importante de la température, de plusieurs degrés/min. Si la hausse de température n'est pas suffisante ($< 5^{\circ}\text{C}/10\text{min}$), la température du bain est augmentée à 30°C pour accroître l'activité du catalyseur. Si la réaction ne démarre toujours pas, la température du bain est augmentée par palier de 10°C jusqu'à déclencher une hausse importante de température (due à l'exothermie de la réaction), signifiant que la réaction a bien démarré. Lorsque la température se met à diminuer, la consigne du bain est alors fixée à 80°C pendant 1h pour avoir une réaction totale ;

- Les derniers essais ont été lancés à une température fixe. Dans ce cas, la température du bain est fixée à 45°C pour le lancement de la réaction. Lorsque la température diminue, après l'exothermie, la température du bain est fixée à 80°C (jusqu'à 100°C pour certains essais spécifiques) pour garantir une réaction totale.

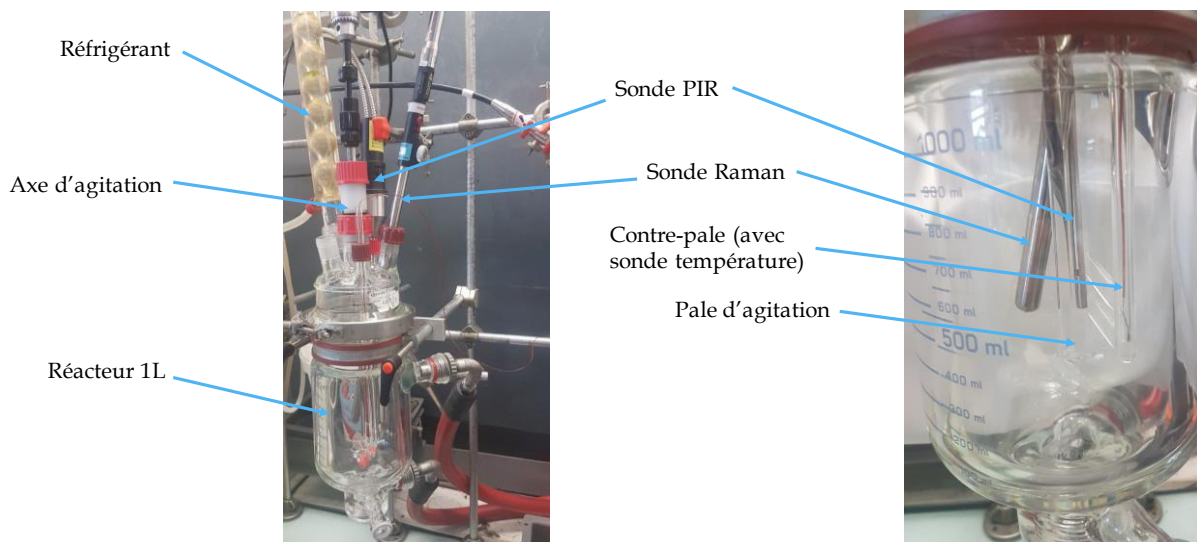
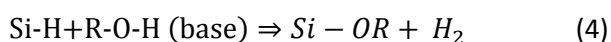


Figure 4: Photos du montage réactionnel de l'hydrosilylation

2.2.2. Analyses de référence

Deux méthodes de référence ont été utilisées sur des échantillons prélevés à différents moments de la réaction pour établir des modèles de quantification. Lors de l'échantillonnage, de la triphénylphosphite est injectée dans chaque flacon de prélèvement, placé également dans de la carboglace, pour stopper l'activité du catalyseur.

La première méthode de référence qui permet de quantifier les SiH au cours de la réaction est la gazométrie. Environ 0.5 mL d'échantillon sont injectés dans un ballon contenant de la soude dissoute dans du butanol. Un dégagement d'hydrogène a lieu par réaction de déshydrogénécondensation entre les SiH et la fonction OH de l'alcool, catalysée par la base, et le volume de gaz dégagé permet de remonter à la quantité de SiH (équation 4). Pour cette méthode, l'écart-type a été calculé à 0.5 % wt entre 3 et 10 % wt et estimé à 0.02 % wt pour les faibles concentrations de silane lors d'une autre étude.



La deuxième méthode est la RMN du proton qui est utilisée pour quantifier les réactifs (SiH, alcène), ainsi que les produits formés. Quelques gouttes de prélèvement sont mélangées à environ 0,5 mL de chloroforme deutéré, puis analysées sur une RMN Avance III de 400MHz de Bruker. La RMN n'étant pas utilisée comme méthode de référence de quantification, une incertitude de 0.1% (1000 ppm) a été définie en se basant sur la limite de quantification de la technique.

Pour les modèles de calibration de la fraction massique de silane et d'alcène, l'objectif est d'obtenir des incertitudes relativement proches de ces méthodes de référence.

2.2.3. Spectroscopies

2.2.3.a. Spectroscopie Raman

Un spectromètre Raman RXN2 de Kaiser Optical Systems avec un laser 785 nm, de puissance 400 mW, a été utilisé pour ce projet. Une sonde de diamètre $D=12.7$ mm et de longueur $L=30$ cm a été installée en immersion. La distance focale du laser est de 0.5 mm. Le temps d'acquisition résulte de l'accumulation de 4 scans de 5 secondes pour un total de 20 s (les spectres sont additionnés et non moyennés) avec comme critère (qui a donc été respecté) d'avoir une durée d'acquisition inférieure à la minute tout en évitant une saturation des bandes spectrales décrites ci-dessous. Pour le suivi en ligne, un spectre toutes les 30 s est enregistré. Les options de suppression des raies cosmiques et de la correction de l'intensité ont été appliquées via le logiciel. La gamme spectrale couverte par l'appareil est comprise entre 100 et $3\,425\text{ cm}^{-1}$.

Des spectres de référence des réactifs et du produit final ont été réalisés sur des échantillons hors ligne.

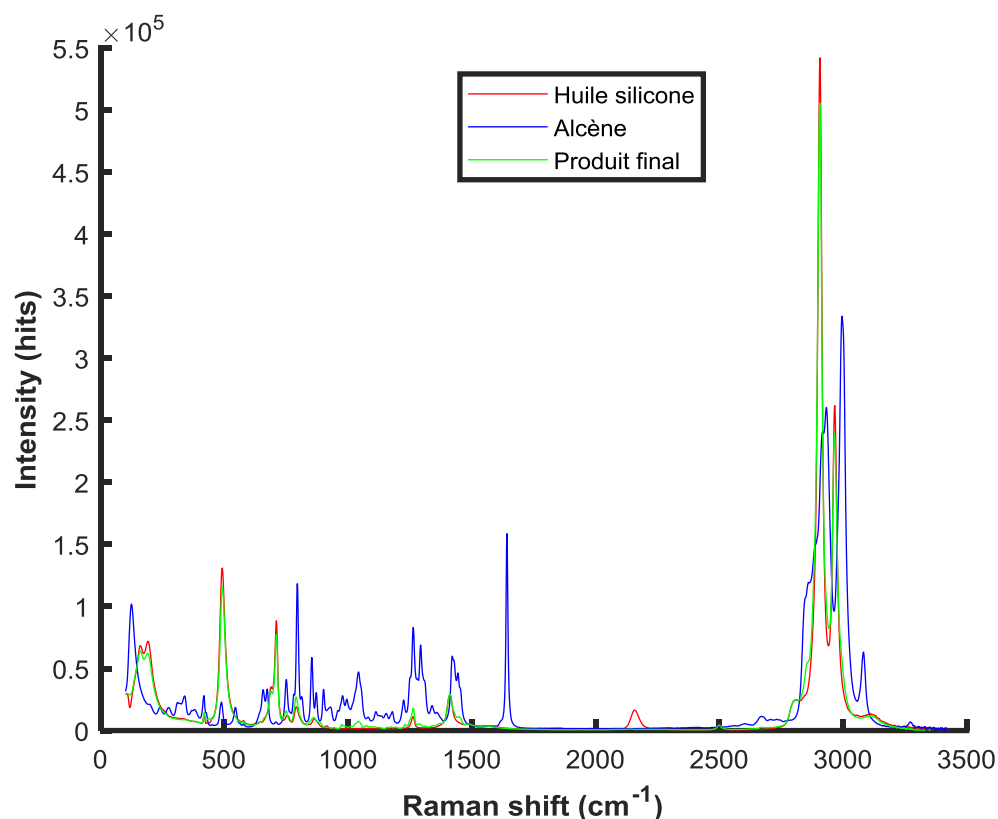


Figure 5: Spectres Raman des réactifs et du produit : huile silicone (rouge), alcène (bleu) et produit final (vert)

Quelques bandes Raman d'intérêt ont été identifiées pour les différentes espèces :

- La bande à 491 cm^{-1} qui représente l'élongation de la liaison Si-O-Si, présente à la fois dans l'huile silicone et dans le produit final ;
- La bande à 1642 cm^{-1} et celle à 3085 cm^{-1} qui sont respectivement caractéristiques de l'élongation de la liaison C=C de l'alcène et du CH de l'alcène. Cette liaison disparaît lorsque l'hydrosilylation a lieu ;
- La bande à 2157 cm^{-1} caractéristique de l'élongation de la liaison Si-H présente dans l'huile silicone. Cette liaison disparaît également lors de l'hydrosilylation et permet de suivre directement la conversion de l'huile au cours de la réaction ;

2.2.3.b. Spectroscopie PIR

Un spectromètre PIR Matrix F Q412 de Bruker a été utilisé pour l'étude avec une sonde Falcata XP6 de chez Hellma de diamètre $D=6\text{ mm}$, de longueur $L=17.5\text{ cm}$ et avec un trajet optique de 5 mm . Une résolution de 4 cm^{-1} avec 60 scans ont été utilisés. 100 scans ont été acquis pour la référence réalisée avec une autre voie qui reliait la source lumineuse au détecteur par une simple fibre. Pour le suivi en

ligne, un spectre par minute a été enregistré. La gamme spectrale couverte par l'appareil est de 4 000 à 12 000 cm^{-1} .

Les mêmes échantillons que pour le Raman (réactifs et produit final) ont été analysés hors ligne avec le PIR.

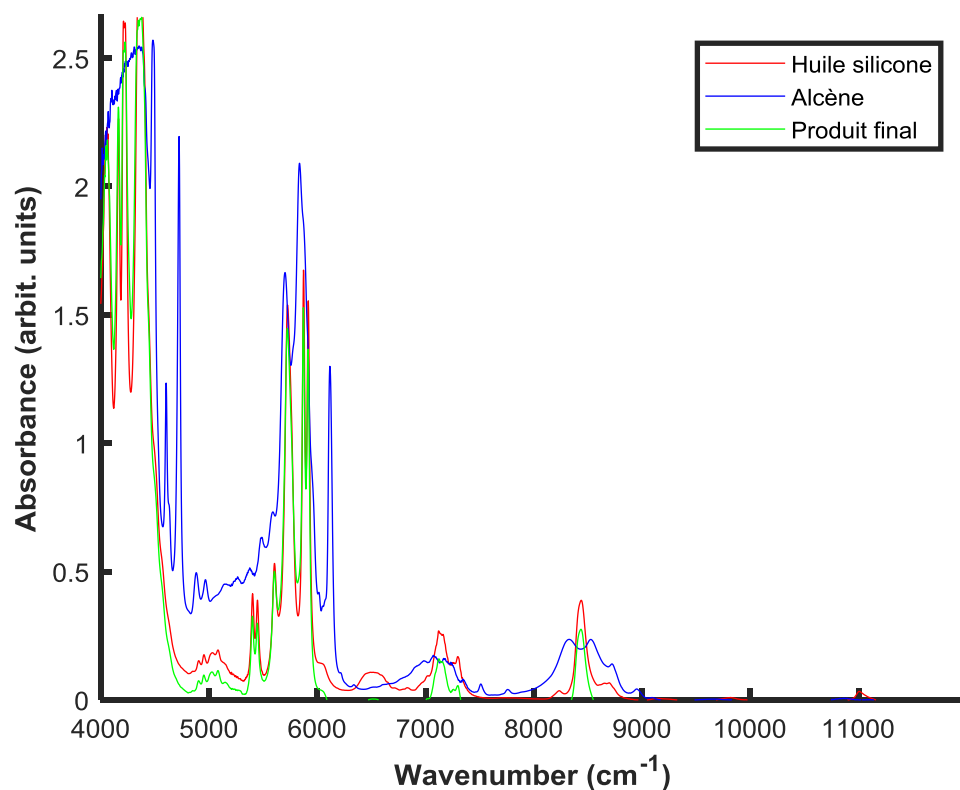


Figure 6: Spectres PIR des réactifs et du produit : huile silicone (rouge), alcène (bleu) et produit final (vert)

Contrairement au Raman, la correspondance entre une bande en PIR et une liaison d'une espèce est difficile car les différentes bandes résultent de combinaisons de vibrations ou des harmoniques de vibration avec des coefficients d'anharmonicité non établis. Cependant, quelques bandes présentes pour l'alcène dans des zones où les autres espèces absorbent peu peuvent être identifiées : la bande à 4486 cm^{-1} correspondant à la combinaison de vibrations pour la liaison $=\text{CH}$ de l'alcène, la bande à 6117 cm^{-1} correspondant à la première harmonique de la liaison $=\text{CH}$. Pour cette spectroscopie, le suivi d'une seule bande est donc délicat à réaliser. Une approche multivariée sera privilégiée.

2.2.4. Outils de chimiométrie

Le traitement de données a été réalisé par l'intermédiaire de Matlab®, que ce soit l'ACP, le prétraitement des données ou encore la régression PLS. Le prétraitement de données est expliqué dans la suite du chapitre. Pour la régression PLS, l'algorithme NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares) a été utilisé. L'outil BSPC (Batch Statistical Process Control), basé sur l'ACP, a été utilisé par

l'intermédiaire du logiciel Unscrambler X de Camo Analytics. Les paramètres de la BSPC sont décrits dans la section où elle est utilisée.

2.2.5. Campagne d'essais

Pour répondre au mieux aux objectifs, trois paramètres d'étude ont été définis :

- Le ratio molaire entre l'alcène et les fonctions SiH dans la gamme 1 à 1.25. L'excès d'alcène permet de s'assurer que toutes les fonctions SiH réagissent au cours de la réaction ;
- La quantité de catalyseur platine entre 2 et 5 ppm. Une quantité de catalyseur plus importante entraîne une cinétique de réaction plus rapide. L'étude de ce paramètre permet de déterminer la quantité minimale de catalyseur garantissant une bonne progression de la réaction ;
- Le second palier de température du réacteur (après initiation de la réaction) entre 80 °C et 100 °C. Cette température influence directement la vitesse de réaction qui augmente avec la température.

Concernant la campagne d'essais réalisée, les paramètres ont été variés un par un pour étudier leur influence. Dans les conditions standard de procédé, le ratio des réactifs est de 1.25, la quantité de catalyseur est de 5 ppm et le profil de température démarre à température ambiante avec des paliers variant pour terminer la réaction. Le Tableau 1 décrit les différents essais réalisés.

Tableau 1: Campagne d'essais d'hydrosilylation

Expérience n°	Ratio alcène/SiH	Quantité de platine (ppm)	T _{1ère consigne} - T _{2nde consigne} (°C)
1	1.26	7 (4.4 + 0.6 + 2)	Amb. - 80
2	1.26	4.9	Amb. - 80
3	1.23	5.0	Amb. - 80
4	1.26	3.5	Amb. - 80
5	1	4.8	Amb. - 80
6	1	4.8	Amb. - 80
7	1.26	4.9	45 - 80
8	1.27	1.8	45 - 80/90

Changement d'alcène

9	1.26	5.0	45
10	1.26	1.9	45 - 80/90/100
11	1.07	5.1	45

Pour les premiers essais, du 1^{er} au 8^{ème}, un alcène prélevé de son fût de stockage quelques mois avant les essais a été utilisé. Une cinétique de réaction beaucoup plus lente que d'habitude a été observée. En prélevant de nouveau l'alcène, utilisé à partir du 9^{ème} essai, une cinétique beaucoup plus rapide que les autres essais a été observée. L'alcène sélectionné pour les essais perd en réactivité en étant en contact avec l'oxygène de l'air ambiant. Les multiples ouvertures du récipient contenant l'alcène des premiers essais ont multiplié les contacts avec l'air et a entraîné une chute de réactivité au fur et à mesure. Pour les derniers essais, un récipient pour chaque essai a été préparé, directement du fût initial, pour éviter ce phénomène.

Les essais 1 à 6 ont été réalisés avec le premier protocole de température défini dans la partie 2.2.1 Montage et protocole tandis que les essais 7 à 11 ont été réalisés avec le second protocole. Les profils de température des essais sont représentés Figure 7. L'expérience 1 a été utilisée pour prendre la main sur la réaction et n'a donc pas été exploitée par la suite, avec notamment une quantité de platine hors du plan d'expérience défini et des variations de température non conformes aux attentes. Pour les essais 2 à 6, en traits pleins, les profils de température montrent bien le départ à température ambiante puis l'augmentation par palier. Les essais 7 à 11 ont quant à eux été initiés à 45°C comme montre sur les profils de température avec un départ à 45°C.

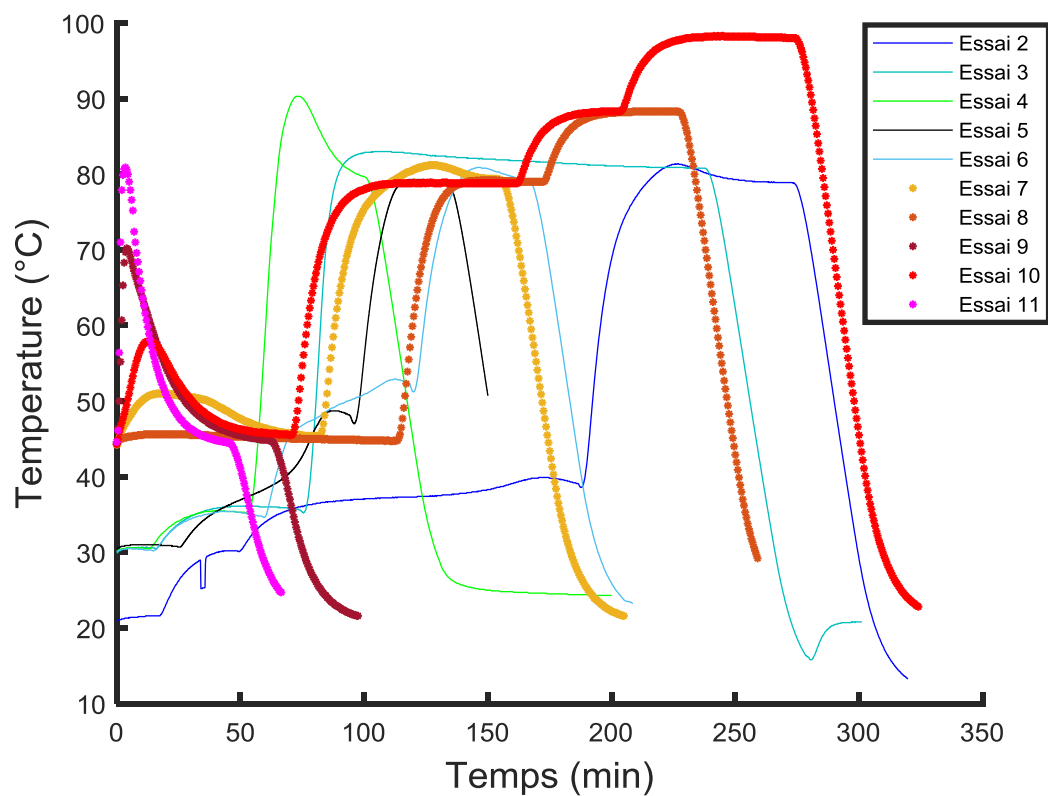


Figure 7: Profil de température des différents essais avec : traits continus avec le premier protocole, étoiles avec le second protocole de température

2.3. Suivi supervisé de l'hydrosilylation

2.3.1. Suivi in situ par Raman

La Figure 8 montre l'évolution des spectres Raman au cours de la réaction pour l'essai 5. Les bandes identifiées pour l'alcène, à 1642 cm^{-1} , et l'huile silicone, à 2157 cm^{-1} évoluent au cours de la réaction (des zooms des bandes spectrales sont affichées dans les sections suivantes).

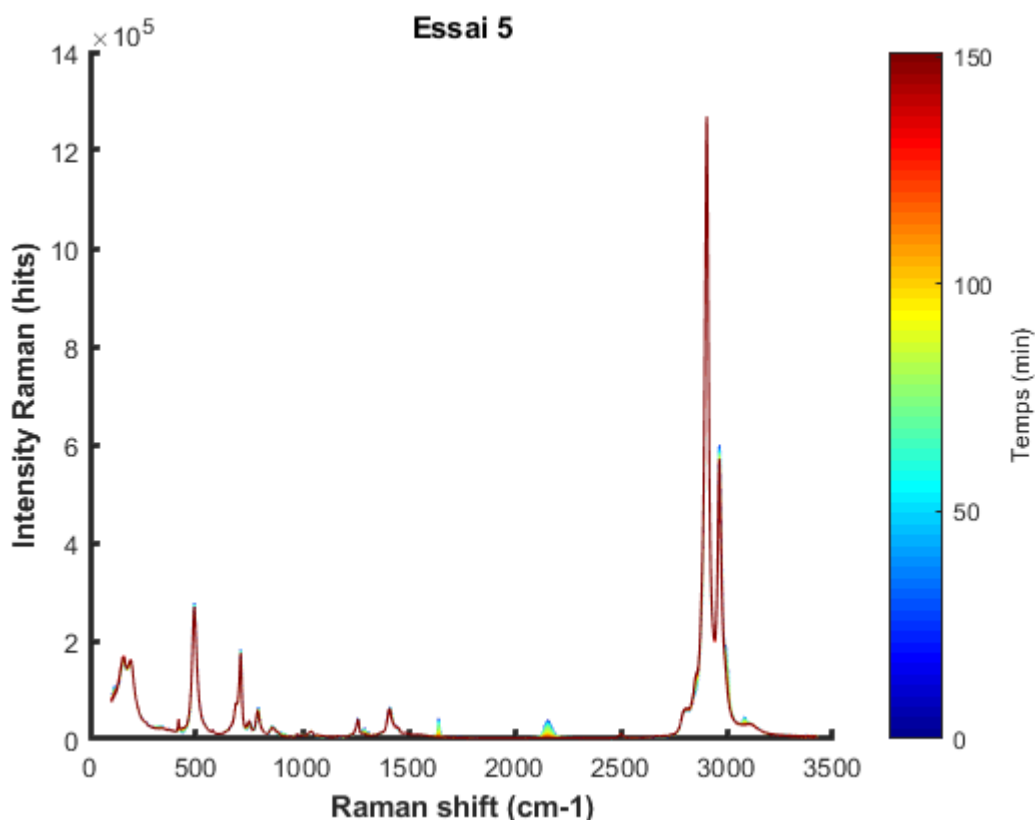


Figure 8: Evolution des spectres Raman au cours de l'essai 5 (bleu début de réaction et rouge fin de réaction)

L'analyse des bandes spectrales permet d'identifier les informations contenues dans le spectre. Cependant, cette analyse reste limitée pour une première compréhension des données car certaines sources de variations ne sont pas identifiables de cette façon. Pour explorer les données de façon un peu plus poussée, l'analyse en composantes principales (ACP) est généralement utilisée. L'interprétation des bandes spectrales devient complémentaire à l'ACP car elle permet une interprétation et compréhension des résultats. De plus, l'ACP permet d'aider à optimiser les prétraitements dans le but de corriger les effets indésirables sur le spectre. A noter que dans notre cas, l'optimisation des prétraitements est également passé par l'optimisation des modèles de calibration des silanes et de l'alcène (décrits un peu plus tard) avec l'étude des root mean square error (RMSE) des modèles ainsi que l'étude de la qualité des suivis de ces réactifs au cours du temps.

Pour toutes les ACP réalisées, un centrage des données a été réalisé. La Figure 9 montre les scores de l'ACP appliquée sur les données Raman brutes sur l'ensemble des essais (2 à 11), représentée en affichant les scores d'une composante principale (CP) par rapport à ceux d'une autre. La Figure 9a montre que l'avancement de la réaction correspond à l'évolution des spectres sur la CP2. Cette observation est validée par les valeurs des coefficients, ou *loadings*, (Figure 10) de cette CP2 avec des coefficients négatifs importants pour les bandes à 1642 cm^{-1} et 2157 cm^{-1} , correspondant donc aux deux réactifs qui sont consommés. La CP2 permet de montrer ici par exemple que l'essai 8 a eu un

avancement de réaction beaucoup moins important que les autres essais. Mais elle ne représente que 22 % de l'information contenue dans les spectres.

La CP1, qui constitue 73 % de l'information des spectres représente majoritairement un effet de température. En effet, en fin de réaction (scores autour de $1.5 \cdot 10^5$ sur la CP2), les spectres n'évoluent que sur la CP1. Tous ces spectres correspondent à la phase de refroidissement du réacteur où donc seulement la température évolue. De plus les profils des essais sur la CP1 sont similaires aux profils de température (cf. Figure 7). Les loadings montrent des coefficients exploitant l'ensemble du spectre avec des valeurs plus ou moins importantes selon les niveaux d'intensité des bandes. Plus la bande est intense sur le spectre (cf. Figure 8), plus le coefficient est important.

Concernant la CP3, Figure 9b, 3 % de l'information est présente. Elle sépare les essais en 3 groupes avec les essais 2 et 3 d'un côté, les essais 4, 7, 8 et 10 d'un autre et enfin les essais 5, 6 et 11 à part. Le dernier groupe d'essais (5, 6 et 11) diffère des autres par le ratio entre les réactifs. Cependant, l'écart des essais 2 et 3 par rapport aux autres est difficilement explicable car ils n'ont pas de paramètres les différenciant des autres. Les loadings montrent que les coefficients sont plus importants autour de la bande à 100 cm^{-1} et dans la région des 3000 cm^{-1} . A noter que les coefficients autour de la bande à 1642 cm^{-1} de l'alcène sont négatifs tandis que ceux de la bande à 2157 cm^{-1} des SiH sont positifs.

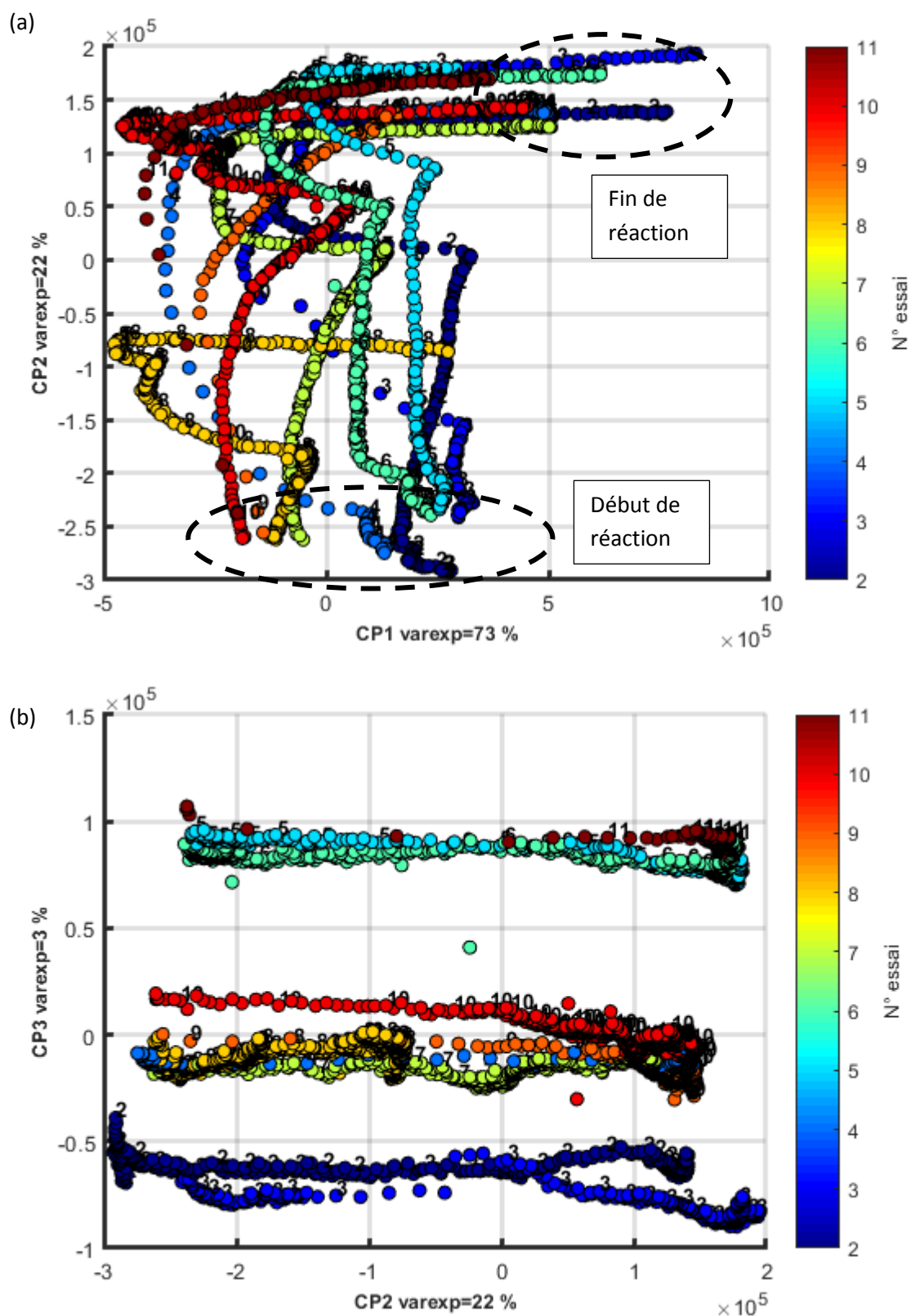


Figure 9: ACP réalisée sur les données Raman brutes avec (a) CP2 en fonction de CP1, (b) CP3 en fonction de CP2

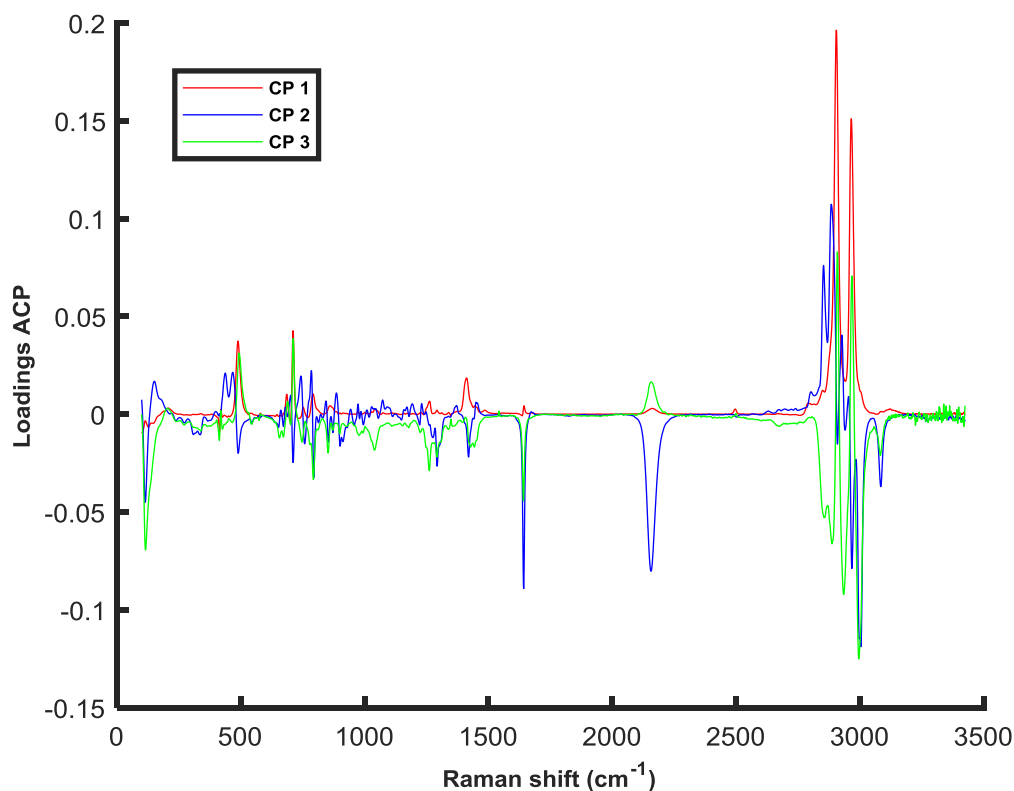


Figure 10: Loadings des 3 premières CPs de l'ACP des données Raman brutes

Les scores de l'ACP des données Raman brutes montrent que l'information dominante des spectres est l'effet de température (73 %). Afin de minimiser cet effet des prétraitements peuvent être réalisés en s'appuyant des loadings reflétant cet effet. Tout d'abord, la zone spectrale peut être réduite afin d'éliminer les Raman shifts contribuant le plus, notamment aux deux extrémités du spectre. La zone spectrale est donc réduite entre 400 et 2300 cm^{-1} ce qui permet en plus de :

- S'affranchir totalement des possibles interférences de la bande du laser (avant 400 cm^{-1}) ;
- Conserver les informations relatives à la bande à 2157 cm^{-1} , caractéristique de la liaison Si-H, la bande à 1642 cm^{-1} , caractéristique de la double liaison de l'alcène, et les informations dans la zone "fingerprint", en dessous de 1500 cm^{-1} généralement, qui donnent un ensemble d'informations propres au squelette des espèces présentes.

Afin de corriger les variations interbatches et intrabatches non désirées, comme par exemple les fluctuations de laser, une normalisation en énergie est appliquée sur chacun des spectres. Elle consiste à diviser chaque intensité par la somme de toutes les intensités du spectre, considérée comme l'énergie totale. Cette normalisation a pu montrer son efficacité pour améliorer la robustesse de modèles de prédictions issus de données Raman sur quelques études comparant différentes méthodes

de prétraitement [71], [72]. La température peut avoir des effets sur la ligne de base du spectre Raman ou encore sur la largeur à mi-hauteur des bandes spectrales [73], [74]. Dans notre cas, pour corriger la ligne de base, l'algorithme de Savitzky-Golay est utilisé ici. Un lissage est appliqué en calculant un polynôme de second degré sur une plage de 71 points. Plusieurs plages de points pour le lissage (entre 15 et 91 points) ont été testés avant de trouver cet optimum, en observant qu'au-delà de 71 points l'effet du lissage n'était plus bénéfique. Une dérivée première est ensuite appliquée.

La Figure 11 montre l'ACP réalisée sur les données Raman prétraitées. Cette fois-ci la CP1, qui constitue 84 % de l'information des spectres, reflète l'avancement de la réaction. L'interprétation des loadings sur les spectres dérivés, Figure 12, peut être problématique car les bandes ne sont plus sous leur forme originelle. Cependant, il est possible d'identifier des coefficients importants dans les zones autour de 1642 cm^{-1} et 2157 cm^{-1} , liées aux deux réactifs. Le profil de la CP2, 11 % de l'information, correspond aux effets de température, avec des profils similaires à ceux de la température avec la phase de refroidissement toujours visible. La représentation de la CP3 en fonction de la CP2, Figure 11b, montre les différents batchs représentés en diagonale. De cette observation, la CP3, 4 % de l'information, montre qu'elle constitue également un effet de la température mais différent de celui observé sur la CP2. En regardant plus en détail cette représentation, la combinaison CP2/CP3 distingue les essais 5, 6 et 11 des autres essais. Ces essais ont un ratio alcène/SiH différent des autres. Cette fois-ci, la distinction par ratio est plus nette qu'avec les données Raman brutes. Les prétraitements sélectionnés pour une analyse multivariée des données Raman sont donc une normalisation par énergie, une dérivée première via l'algorithme Savitzky-Golay après lissage par un polynôme de second ordre sur 71 points et une réduction de la zone spectrale à l'intervalle $400\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$.

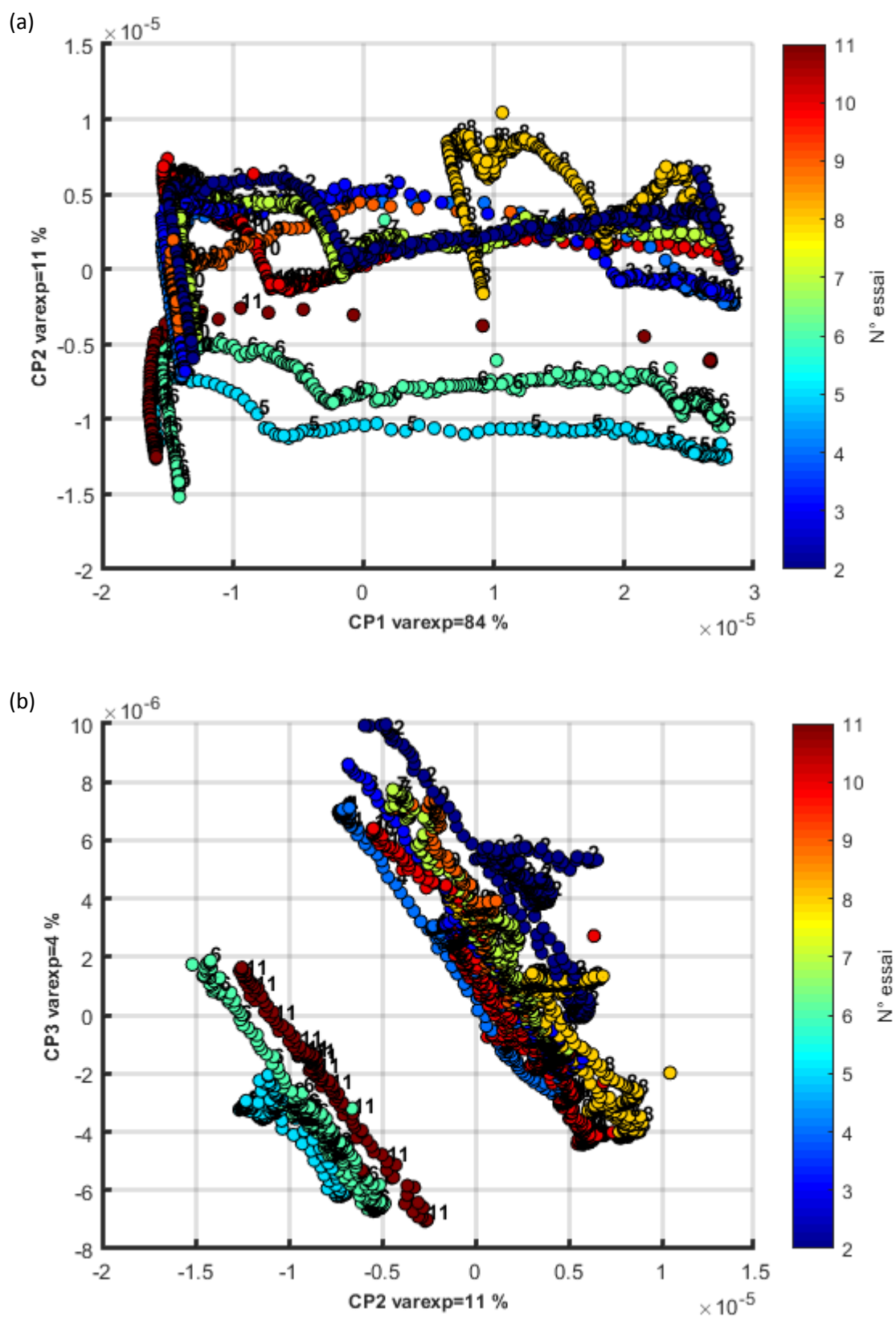


Figure 11: ACP réalisée sur les données Raman prétraitées avec (a) CP2 en fonction de CP1, (b) CP3 en fonction de CP2

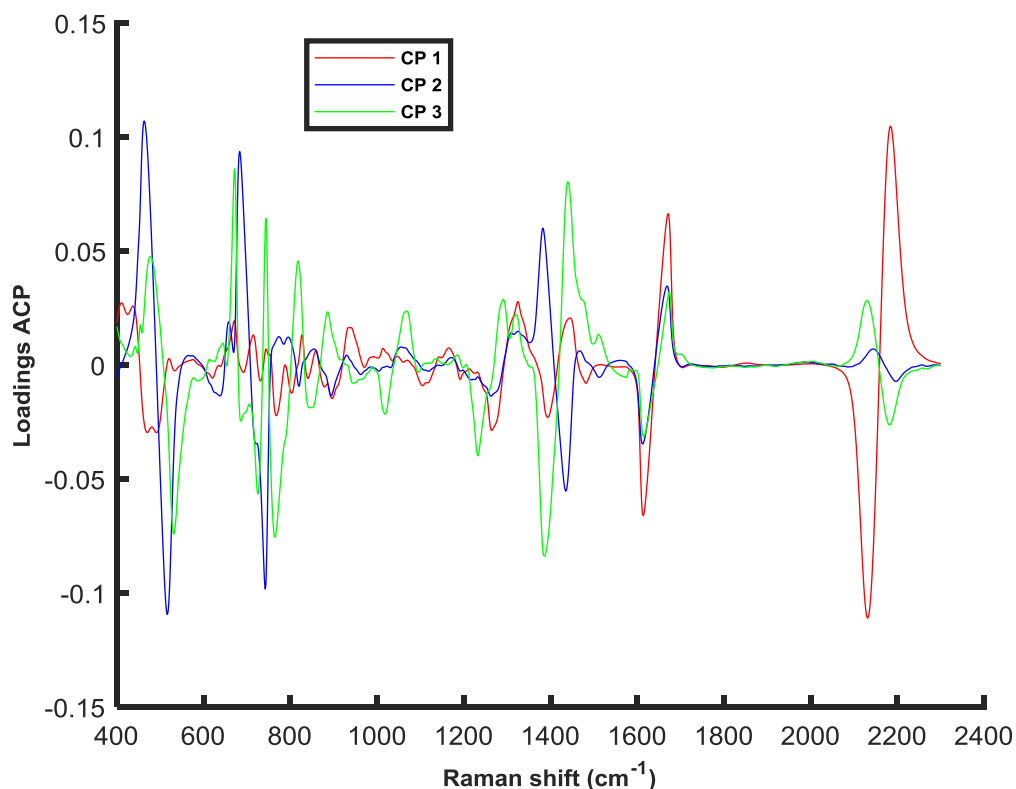


Figure 12: Loadings des 3 premières CPs de l'ACP des données Raman prétraitées

2.3.1.a. Influence de la température sur la mesure

Avant la mise en place des méthodes de calibration quelques points importants sont à prendre en compte. En effet, la spectroscopie Raman est affectée par les variations de température, comme montré précédemment, ce qui peut conduire à des variations en intensité, des élargissements de bande ou des déplacements en Raman des bandes indépendamment de l'évolution chimique de la réaction.

La liaison Si-O-Si, avec une bande à 491 cm^{-1} , qui reste inchangée au cours de la réaction, est étudiée pour voir l'effet direct de la température sur les spectres Raman. L'intensité de cette bande est affichée avec la température en fonction du temps pour les essais 2, 4, 5 et 9 sur la Figure 13. Ces expériences ont été sélectionnées car elles présentent différentes conditions opératoires (cf. Tableau 1).

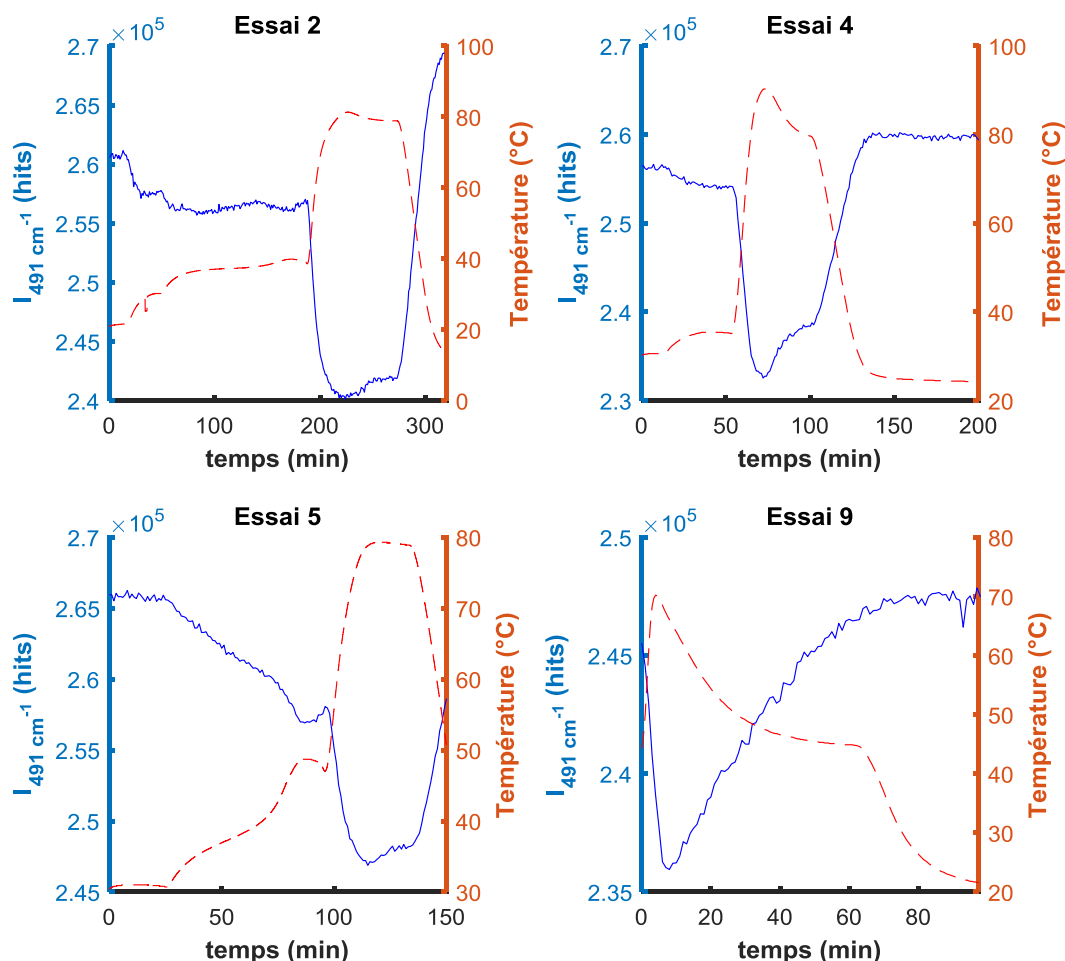


Figure 13: Evolution de l'intensité de la bande Raman à 491 cm^{-1} et de la température au cours des essais 2, 4, 5 et 9

La Figure 13 montre que l'intensité de cette bande évolue de façon inversement proportionnelle à la température pour les essais 2, 4, 5 et 9. Les paliers de température se manifestent par des paliers de l'intensité de cette bande tandis que les variations de température incluent des variations d'intensité. La correction de cet effet de température est nécessaire pour l'exploitation de ces données Raman. Dans le cas d'une étude univariée, cet effet peut être corrigé avec un ratio entre la bande d'intérêt et la bande à 491 cm^{-1} , seulement sensible à l'effet de température.

2.3.1.b. Quantification des silanes in situ

La méthode de référence utilisée pour quantifier les SiH pour les différentes réactions est la gazométrie. La RMN peut également être utilisée ponctuellement. Les deux techniques vont être comparées comme méthodes de référence pour établir des modèles de quantifications à partir des données Raman et PIR. Pour rappel, une correction de l'offset de la ligne de base et une normalisation en énergie sont appliqués dans toutes les méthodes décrites ci-dessous pour le Raman.

Méthode univariée

Une approche univariée ainsi que des modèles multivariés ont été utilisés et comparés pour établir un modèle de quantification à partir des données Raman.

Pour la méthode univariée, la bande Raman à 2157 cm^{-1} (Figure 14) a été utilisée. La différence d'intensité entre l'intensité maximale de la bande et l'intensité à la ligne de base a été utilisée.

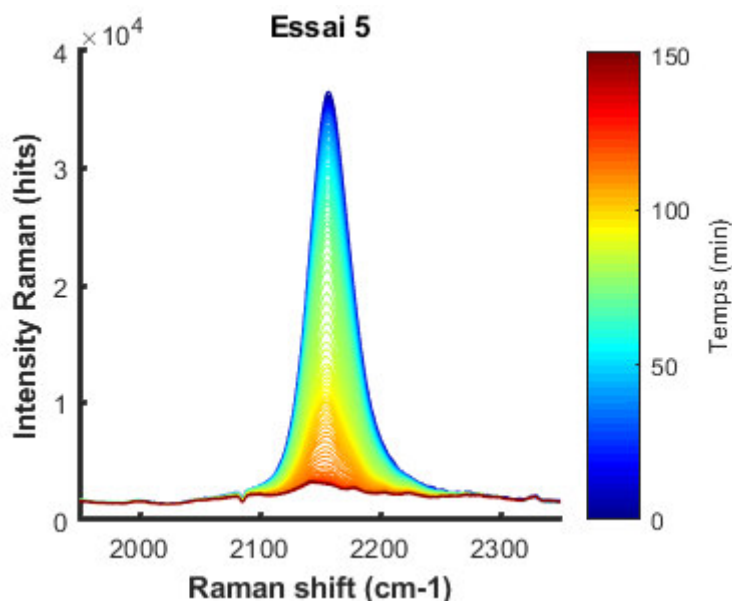


Figure 14: Evolution de l'intensité de la bande Raman à 2157 cm^{-1} , représentant la liaison SiH, au cours de l'essai 5 (bleu début de réaction et rouge fin de réaction)

Pour compenser l'effet de température, l'intensité de la bande à 2157 cm^{-1} a été normalisée par l'intensité de la bande à 491 cm^{-1} . Ce ratio concerne deux bandes de deux liaisons d'une même molécule subissant donc potentiellement les mêmes effets de température.

Une régression linéaire entre le ratio des intensités et la quantité des SiH, déterminée par gazométrie, a été établie. Pour rappel, le premier essai n'est pas inclus dans le traitement de données. De plus, l'expérience 11 a eu une cinétique de réaction très rapide et donc les échantillons ont beaucoup évolué entre le prélèvement et l'arrêt d'activité du catalyseur. Cette expérience n'a pas été incluse dans la base de calibration. Sur l'ensemble des essais 2 à 10, 44 échantillons ont été prélevés dont 29 utilisés pour établir le modèle de calibration et 15 pour valider ce modèle. Les échantillons ont été classés par ordre des essais et 1 échantillon sur 3 a été sélectionné pour la validation. La Figure 15a représente le diagramme de parité issu de ce modèle de régression. La fraction massique de SiH prédite par l'intermédiaire du Raman est affichée en fonction de la fraction obtenue par la gazométrie. L'intervalle de confiance a été défini selon l'incertitude de la gazométrie (écart-type calculé à 0.5 % wt entre 3 et

10 % wt et estimé à 0.02 % wt pour les faibles concentrations lors d'une autre étude). La Figure 10 montre que les données de calibration et de prédiction sont comprises dans cet intervalle de confiance. L'erreur de calibration estimée via la RMSEC (Root Mean Square Error of Calibration) et l'erreur de prédiction RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction) sont respectivement de 0.06 % wt et 0.06 % wt ce qui donne une incertitude très acceptable par rapport à la gazométrie qui est la référence.

Le modèle de régression a ensuite été établi en se basant sur les données RMN, à partir des 44 mêmes échantillons, afin de voir quelle méthode de référence permet d'obtenir la meilleure calibration. L'aire de la bande RMN à 4.7 ppm, correspondant au proton du Si-H a été utilisée. La RMN n'étant pas utilisée comme méthode de référence de quantification, une incertitude de 0.1% (1000 ppm) a été définie en se basant sur la limite de quantification de la technique. La Figure 15b montre le diagramme de parité résultant de cette calibration. La RMSEC et la RMSEP sont toutes les deux de 0.07 % wt. Les erreurs obtenues en utilisant les données de gazométrie et de RMN sont donc sensiblement identiques.

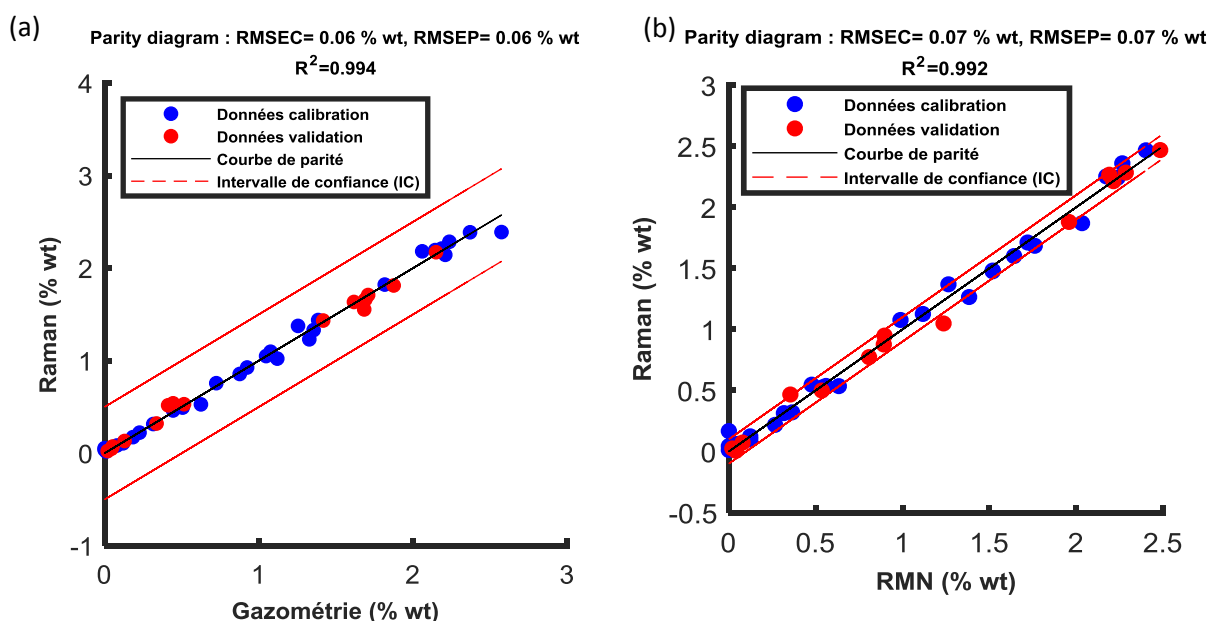


Figure 15: Diagrammes de parité de la fraction massique de silane par la méthode univariée avec (a) la gazométrie, (b) la RMN en méthode de référence

Afin de comparer les deux calibrations, la prédiction de la fraction massique de SiH pour différents runs avec les deux méthodes est étudiée. Comme précédemment, les essais 2, 4, 5, et 9 ont été choisis car ils présentent des conditions opératoires variables. La Figure 16 montre que les modèles de prédiction sont proches avec les deux méthodes de référence exceptés en début de réaction où des divergences apparaissent. La Figure 16 montre également qu'un biais peut être observé entre la fraction massique de SiH déterminée par RMN et celle déterminée par gazométrie. Les données prédites par RMN ont

plus tendance à être éloignées des modèles de prédiction. Les données prédites par gazométrie sont donc plus représentatives pour l'étude de la fraction massique de SiH.

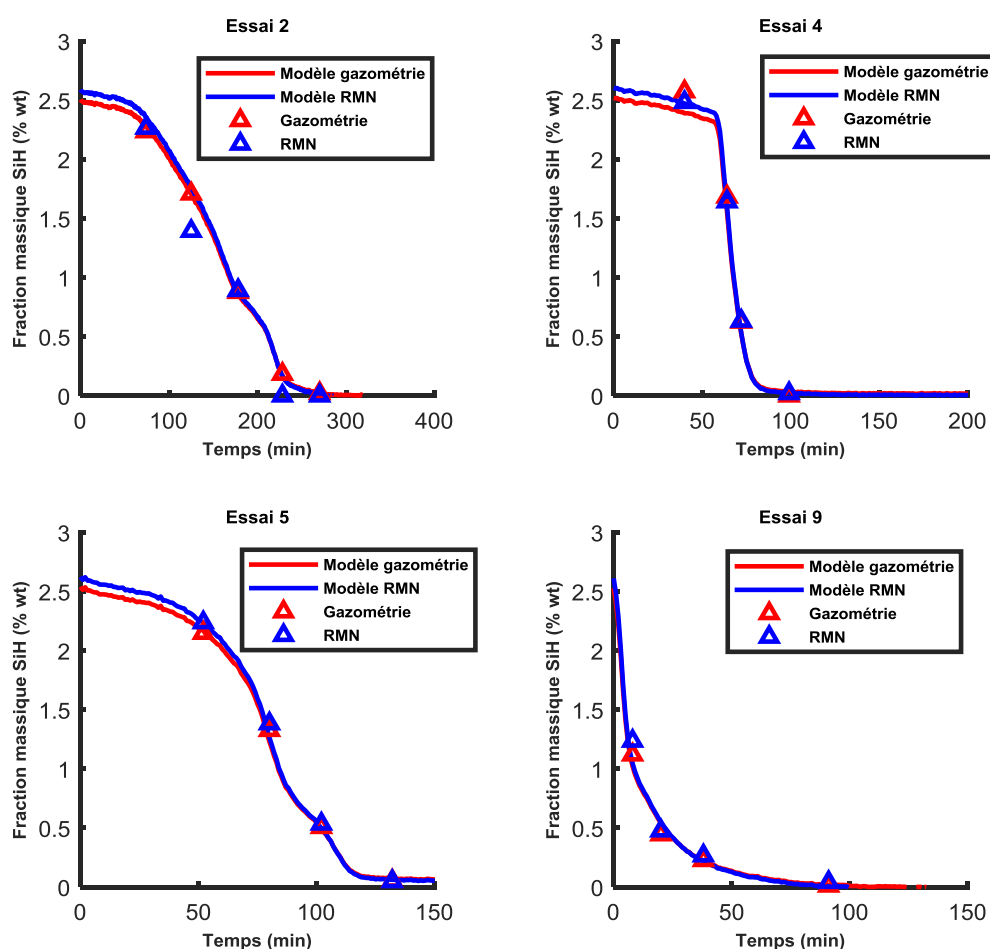


Figure 16: Comparaison des modèles de prédiction univariés basés sur la gazométrie (rouge) et la RMN (bleu) pour les essais 2, 4, 5 et 9

Par la suite, l'approche univariée est comparée à l'approche multivariée pour voir si le suivi de silane, qui est déjà très bon, peut être affiné.

Méthode multivariée

Dans un premier temps, les bons prétraitements doivent être choisis. Pour rappel, l'étude des données par l'ACP a permis de sélectionner une normalisation par énergie, une dérivée première via l'algorithme Savitzky-Golay après lissage par un polynôme de second ordre sur 71 points et une réduction de la zone spectrale à l'intervalle 400-2300 cm^{-1} . La Figure 17 montre l'allure du spectre après application des différents prétraitements.

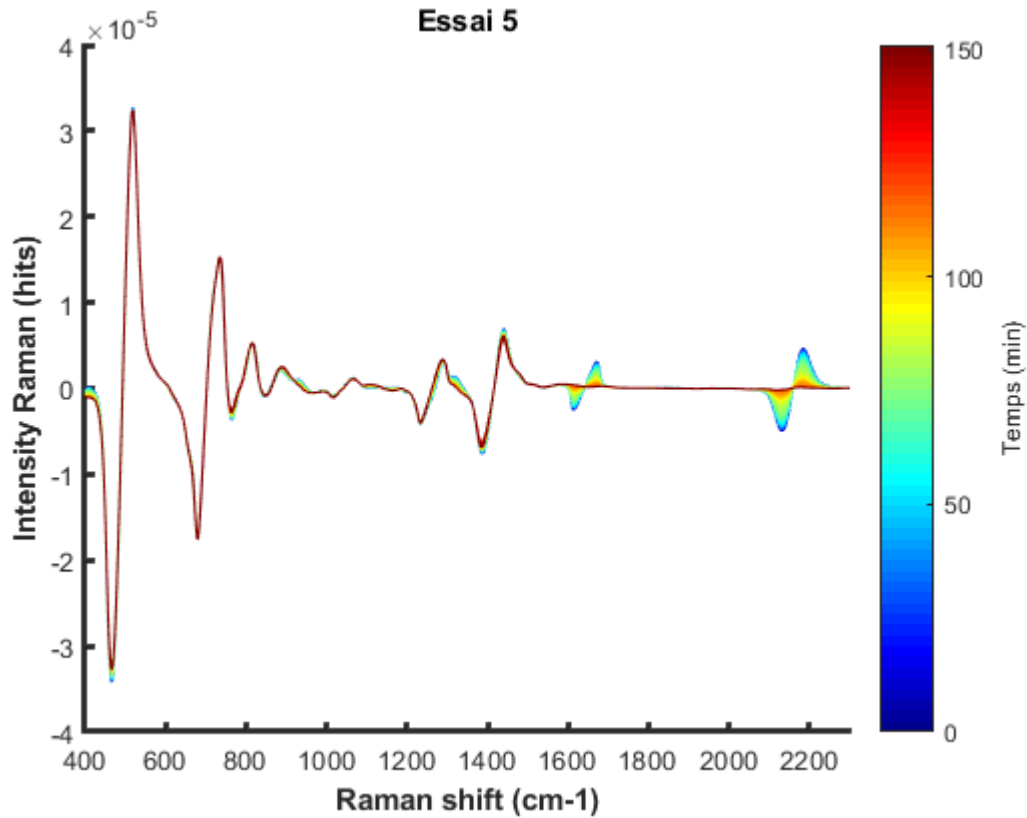


Figure 17: Evolution des spectres Raman prétraités au cours de l'essai 5

Le modèle multivarié est basé sur la régression PLS avec les prétraitements choisis. Le nombre de valeurs latentes, *latent values*, pour le modèle a été choisi par l'intermédiaire de différentes validations croisées avec la méthode leave-one-out et 3 répétitions en utilisant l'algorithme Monte-Carlo. La Figure 18a montre que pour minimiser la RMSECV (RMSE of Cross Validation) et éviter le sur-paramétrage du modèle, 3 composantes PLS sont suffisantes.

La Figure 18b montre le diagramme de parité établi à partir de la régression PLS. Les données de calibration et de prédiction sont bien comprises dans l'intervalle de confiance, soit deux fois l'écart-type de la gazométrie. La RMSEC et la RMSEP sont respectivement de 0.05 % wt et 0.06 % wt, soit identiques à celles observées avec le modèle de régression univariée.

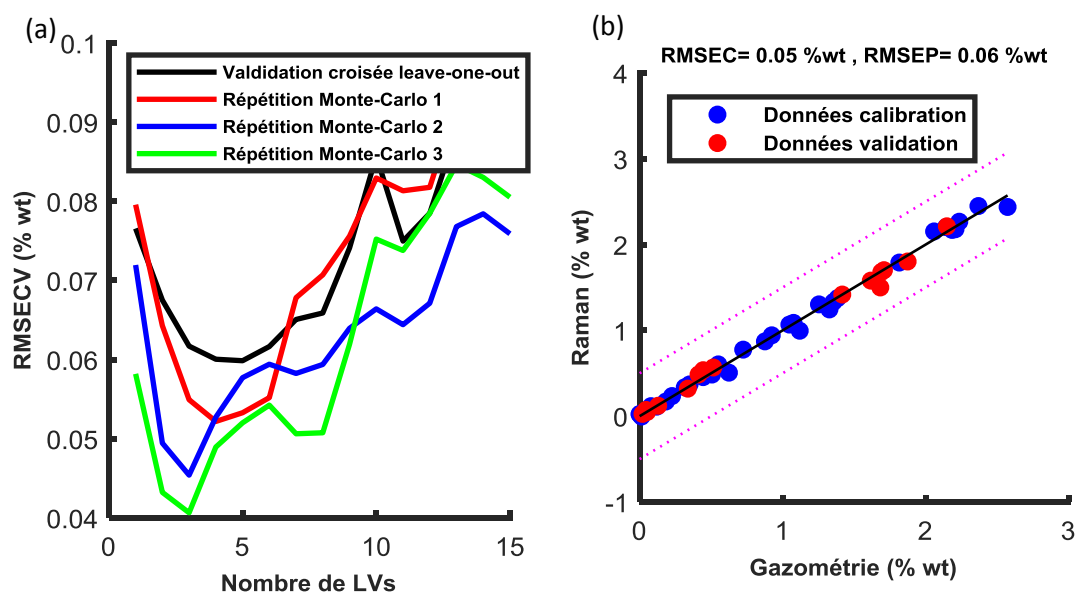


Figure 18: (a) Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) selon le nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS de la fraction massique de silane

Afin d'avoir une idée sur la pertinence du domaine spectral utilisé, les coefficients du modèle PLS sont étudiés avec la Figure 19. Pour rappel, la régression PLS a été appliquée sur les spectres dérivés. Les coefficients les plus importants sont observés pour la bande à 2157 cm^{-1} , correspondant à la vibration de la liaison Si-H (utilisée dans la méthode univariée). D'autres coefficients significatifs sont observés pour la bande à 1642 cm^{-1} , caractéristique de l'alcène qui réagit avec le silane, et pour la bande à 495 cm^{-1} , pour la liaison Si-O-Si de l'huile silane principalement sensible à l'effet de température.

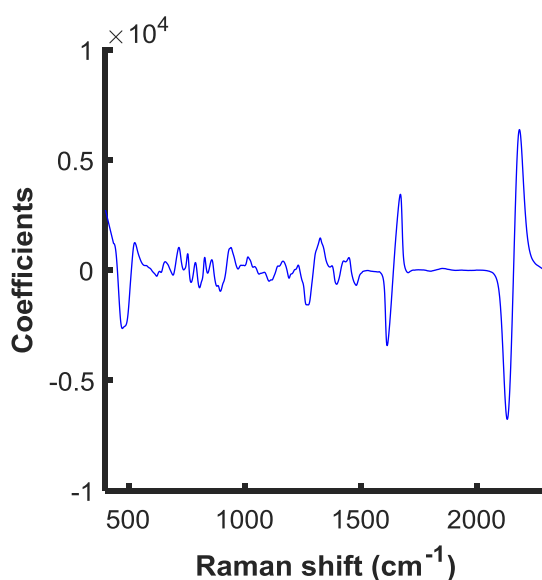


Figure 19: Coefficients issus du modèle de régression PLS de la fraction massique de silane à partir des données Raman

Pour comparer la méthode univariée à la méthode multivariée, la prédiction de la quantité de SiH sur différents essais par ces deux méthodes permet une comparaison en exploitant les modèles comme le montre la Figure 20. Les deux méthodes de régression donnent des prédictions identiques pour les essais 4 et 9. De légers biais sont observés pour les prédictions des essais 2 et 5. Pour l'essai 2, une déformation du suivi est observée en début de réaction avec la prédiction par la PLS qui indique une instabilité contrairement au modèle univarié. Etant donné que l'huile silicone n'a pas été réinjectée en cours de réaction, ce biais traduit une plus grande instabilité du modèle de prédiction par PLS, non observé avec la prédiction univariée. De ces observations, le modèle de régression univariée est le plus simple et le plus adapté pour suivre la fraction massique de SiH.

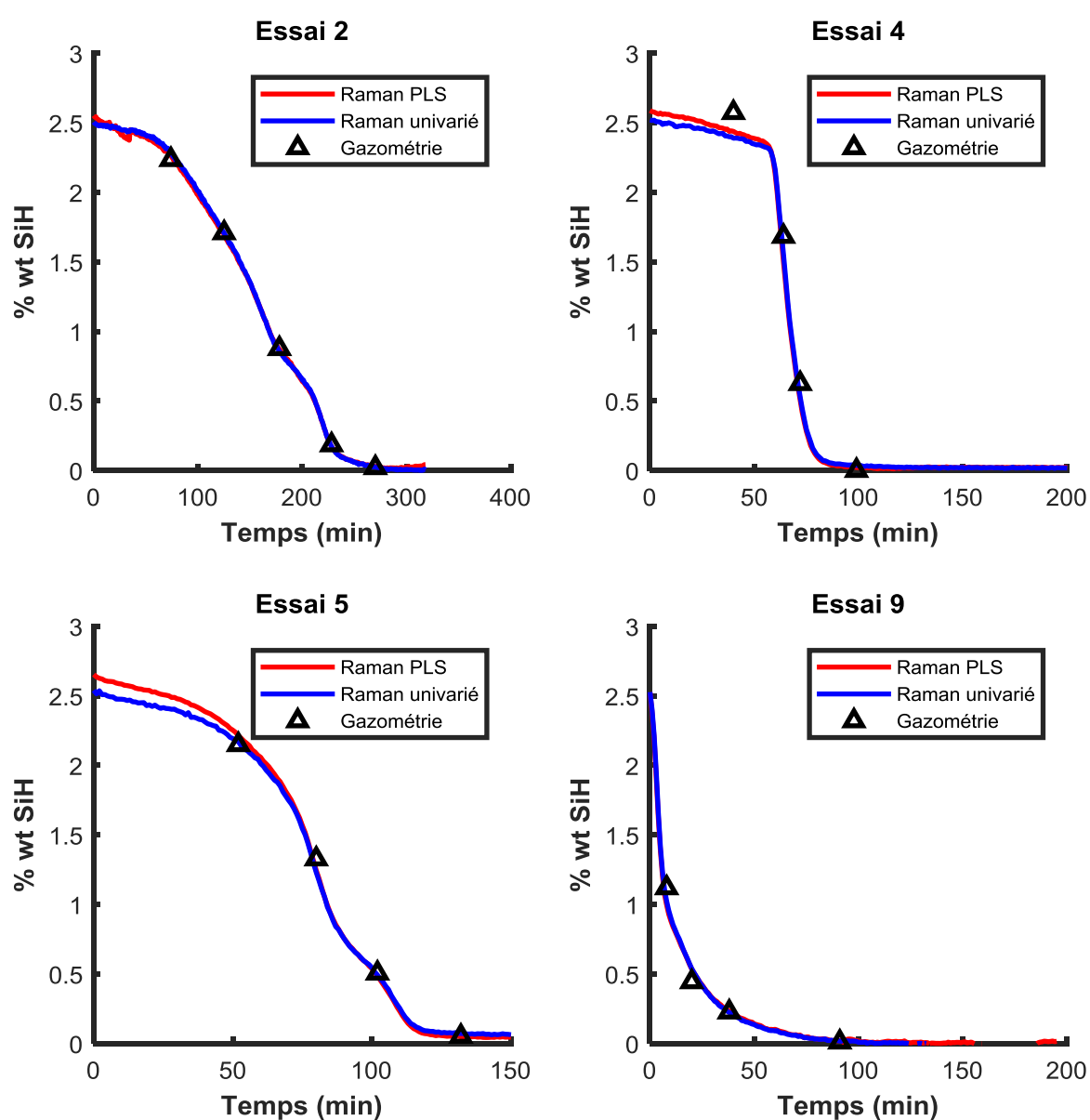


Figure 20: Prédiction de la quantité de silane au cours du temps avec la gazométrie (triangle noir) et les régressions PLS (rouge) et univariée (bleu) pour les runs 2, 4, 5 et 9

2.3.1.c. Quantification des alcènes in situ

Méthode univariée en intensité et en aire

Dans le cas de l'alcène, la RMN est utilisée comme méthode de référence. L'aire de la bande à 5.6 ppm, correspondant aux protons de la double liaison de l'alcène, est utilisée pour le quantifier sur les différents échantillons prélevés. Comme précédemment, une incertitude de 0.1 % (1000 ppm) a été définie et constitue la référence pour l'établissement des modèles de calibration de l'alcène. Les essais 2 et 3 n'ont pas été exploités dans cette étude car l'aire de la bande RMN étudiée n'étaient pas exploitables par leur forme.

La méthode univariée sera comparée à la méthode multivariée, comme précédemment, pour obtenir le meilleur modèle de calibration.

Pour le Raman, les bandes à 1642 cm^{-1} et 3085 cm^{-1} ont été identifiées pour la double liaison de l'alcène. Cependant, la bande à 3085 cm^{-1} est convoluée avec une autre bande ce qui représente une limite pour l'utilisation du suivi univarié. Le suivi univarié va donc seulement porter sur l'intensité de la bande à 1642 cm^{-1} .

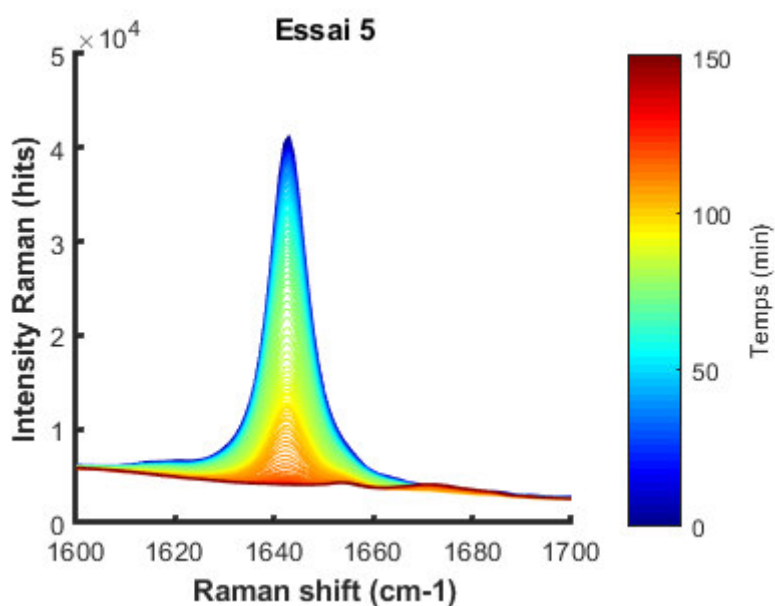


Figure 21: Evolution de l'intensité de la bande Raman à 1642 cm^{-1} , représentant la liaison C=C de l'alcène, au cours de l'essai 5 (bleu début de réaction et rouge fin de réaction)

Pour compenser l'effet de température, le ratio avec l'intensité de la bande à 491 cm^{-1} a été utilisé comme précédemment. La Figure 22a représente le diagramme de parité issu du modèle de régression univarié. La RMSEC et la RMSEP sont de respectivement 0.6 % wt et 0.68 % wt, et donc bien plus importantes que l'erreur de la RMN, estimée à 0.1 % wt.

De la même façon que la méthode univariée en intensité, la bande à 1642 cm^{-1} est exploitée en utilisant cette fois-ci l'aire de cette bande, toujours avec soustraction de la ligne de base. L'aire a été définie entre 1600 et 1660 cm^{-1} , et normalisée par l'aire de la bande à 495 cm^{-1} (entre 450 et 600 cm^{-1}) pour corriger l'effet de température. La Figure 22b montre le diagramme de parité résultant de ce modèle de régression. Par cette méthode, une RMSEC de $0.51\text{ \% wt}$ et une RMSEP de $0.57\text{ \% wt}$ ont été obtenues. Ces erreurs sont moins importantes que celles obtenues avec le modèle univarié en intensité mais les coefficients de corrélation des deux méthodes sont identiques, avec $R^2=0.98$.

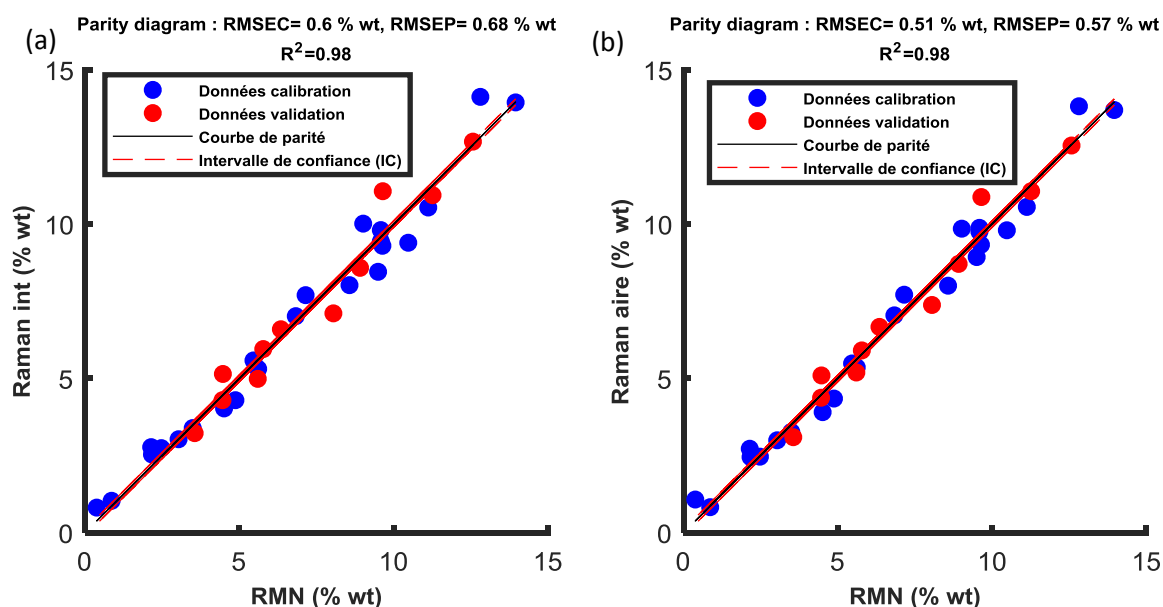


Figure 22: Diagramme de parité du modèle de régression de la fraction massique d'alcène par la méthode (a) univariée en intensité (b) univariée en aire

Méthode multivariée

Après avoir établi un modèle de régression univarié avec l'intensité et avec l'aire, la méthode multivariée avec la régression PLS a été testée. La même zone spectrale et les mêmes prétraitements mis au point pour quantifier les fonctions silanes ont été utilisés. La Figure 23a montre les différents RMSECV obtenues par validations croisées avec la méthode *leave-one-out* et 3 répétitions en utilisant l'algorithme Monte-Carlo. 3 latent values ont été choisies pour le modèle afin de minimiser l'erreur mais également d'éviter le sur-paramétrage.

La Figure 23b montre que le modèle permet d'obtenir une RMSEC et une RMSEP de respectivement $0.26\text{ \% wt}$ et $0.40\text{ \% wt}$, significativement moins importantes que celles observées avec les deux modèles univariés. Ces incertitudes restent cependant bien supérieures à celle de la RMN, à $0.1\text{ \%}$.

La Figure 24 montre les coefficients issus du modèle de régression établi. Pour rappel, le modèle a été établi avec la dérivée des spectres, ce qui est à prendre en considération pour l'interprétation des coefficients. Sur le domaine spectral étudié, la globalité des Raman shifts contribue au modèle avec des coefficients plus importants pour les bandes à 495 cm^{-1} , 1642 cm^{-1} (contribution majoritaire) et 2157 cm^{-1} . Les coefficients du reste du domaine spectral sont plus importants et significatifs pour ce modèle PLS que pour celui établi pour quantifier les fonctions silanes.

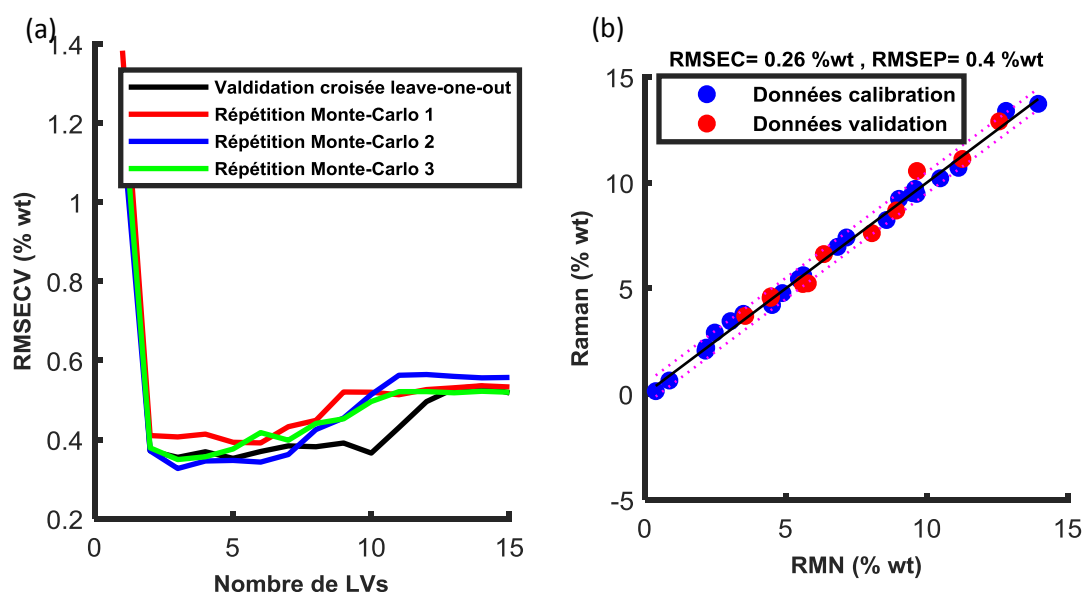


Figure 23: (a) Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) selon le nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS de la fraction massique de l'alcène

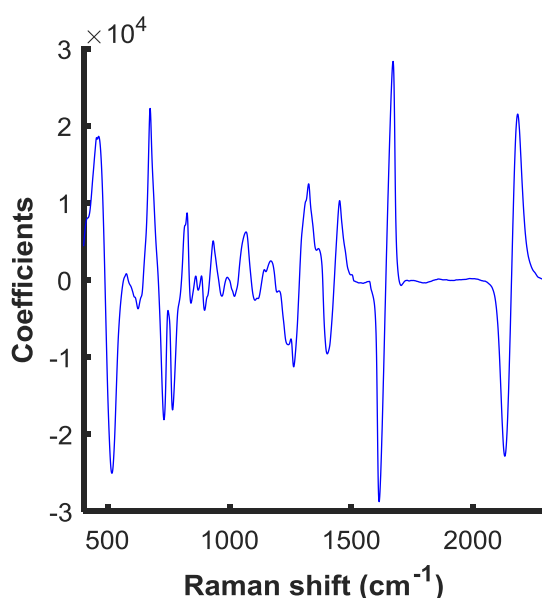


Figure 24: Coefficients issus du modèle de régression PLS de la fraction massique de l'alcène à partir des données Raman

Comme dans le cas des modèles de calibration du silane, les modèles en univarié et multivarié par PLS sont comparés par l'intermédiaire des prédictions des essais 4, 5, 9 et 10, dans la Figure 25. Les modèles univariés en aire et en intensité donnent des prédictions plutôt similaires et relativement proches. Le modèle PLS fournit des prédictions plutôt différentes des deux modèles univariés mais plus représentatives de la réaction, ce qui est visible par la proximité avec les données de référence obtenues par la RMN. Une meilleure exactitude est ainsi obtenue par l'intermédiaire du modèle PLS, ce qui est particulièrement visible en début des réactions 4 et 5. Cependant, les prédictions issues de la PLS fluctuent beaucoup plus et elles seraient ainsi plus sensibles à d'autres phénomènes. Le modèle PLS semble là encore être moins robuste, ce qui est visible en fin de réaction de l'essai 9. Cette tendance est également visible au cours de l'essai 10 où les prédictions sont très surestimées à certains moments. Pour rappel, les essais 4, 9 et 10 présentent un excès de l'alcène, bien prédit avec l'ensemble des modèles de calibration établis.

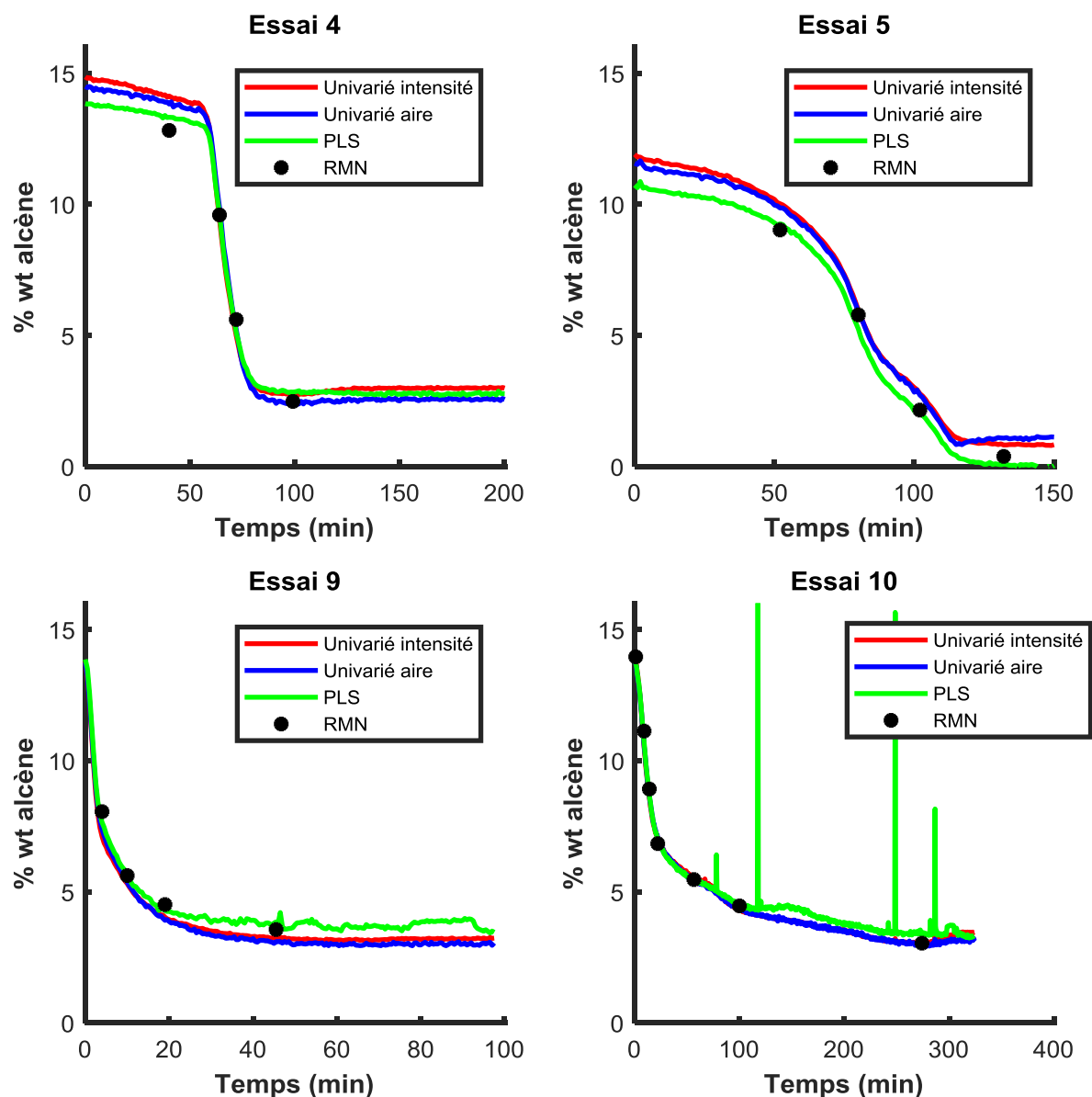


Figure 25: Prédiction de la fraction massique d'alcène au cours du temps avec la RMN (point noir), les modèles univariés en intensité (rouge) et en aire (bleu) et le modèle de régression PLS (vert) pour les runs 4, 5, 9 et 10

L'objectif va donc être d'améliorer le modèle de régression PLS afin de corriger au mieux ce problème de robustesse. Une sélection de variable peut être appliquée afin de minimiser les variations prises en comptes et gagner en robustesse. La zone contenant l'information de la double liaison de l'alcène, soit la bande à 1642 cm^{-1} , est conservée. Au regard des coefficients obtenus avec le précédent modèle (Figure 24), une grande partie du spectre entre 800 et 1200 cm^{-1} contribue peu au modèle. La zone spectrale entre 1350 et 1750 cm^{-1} , contenant la bande de l'alcène, est donc choisie en conservant tous les prétraitements.

La Figure 26a montre les différentes RMSECV pour ces conditions et un minimum est atteint pour 3 latent values. La Figure 26b montre le diagramme de parité résultant avec une RMSEC et RMSEP de

respectivement 0.34 % wt et 0.38 % wt. Ces erreurs sont plus proches entre elles que le précédent modèle PLS même si la RMSEC est un peu plus élevée ici (0.26 % wt précédemment). En regardant les coefficients du modèle, avec la Figure 27, la plage spectrale contribue entièrement au modèle avec les coefficients les plus importants pour la bande à 1642 cm^{-1} .

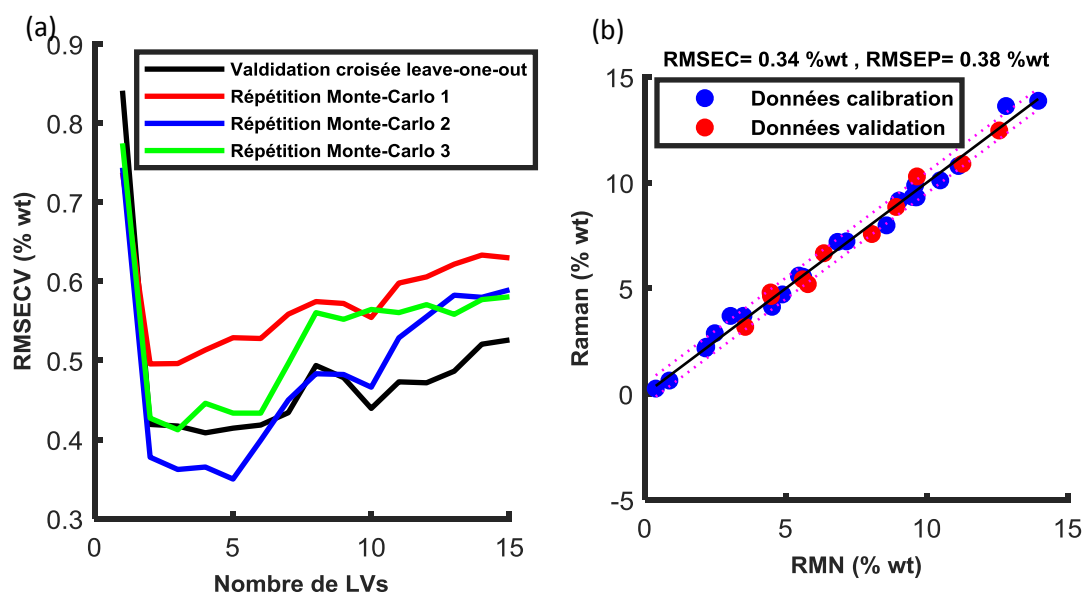


Figure 26: (a) Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) selon le nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS de la fraction massique de l'alcène

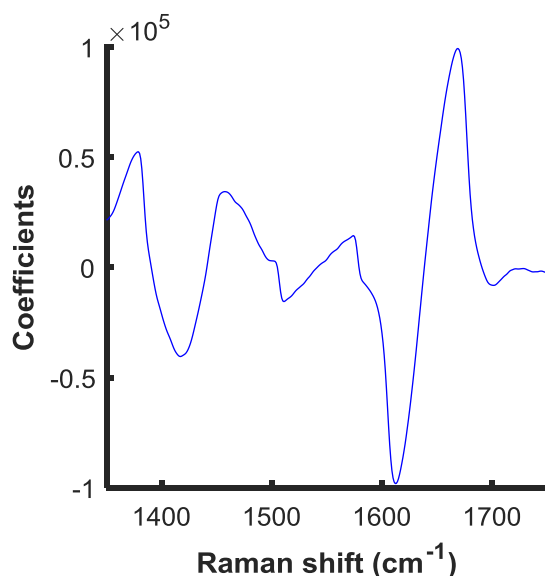


Figure 27: Coefficients issus du modèle de régression PLS de la fraction massique de l'alcène à partir des données Raman sur la zone 1350-1750 cm^{-1}

Après avoir étudié les caractéristiques du modèle PLS dans la zone $1350\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$, les prédictions des essais 4, 5, 9 et 10 peuvent à nouveau être étudiés et comparés au précédent modèle PLS (entre 400 et 2300 cm^{-1}) comme le montre la Figure 28. Avec une première observation, le nouveau modèle PLS est beaucoup moins bruité que le précédent modèle PLS, notamment sur les essais 9 et 10. Les surestimations de l'essai 10 ne sont plus présentes. Cependant, quelques variations en fin de batch, vers 110 min pour l'essai 4 et 280 min pour l'essai 10, sont observées alors que la réaction est déjà terminée. Elles sont liées aux variations de température dans le réacteur lorsque celui-ci est refroidi. L'effet de température n'est donc pas totalement corrigé ici mais la robustesse du modèle a été nettement améliorée de façon générale.

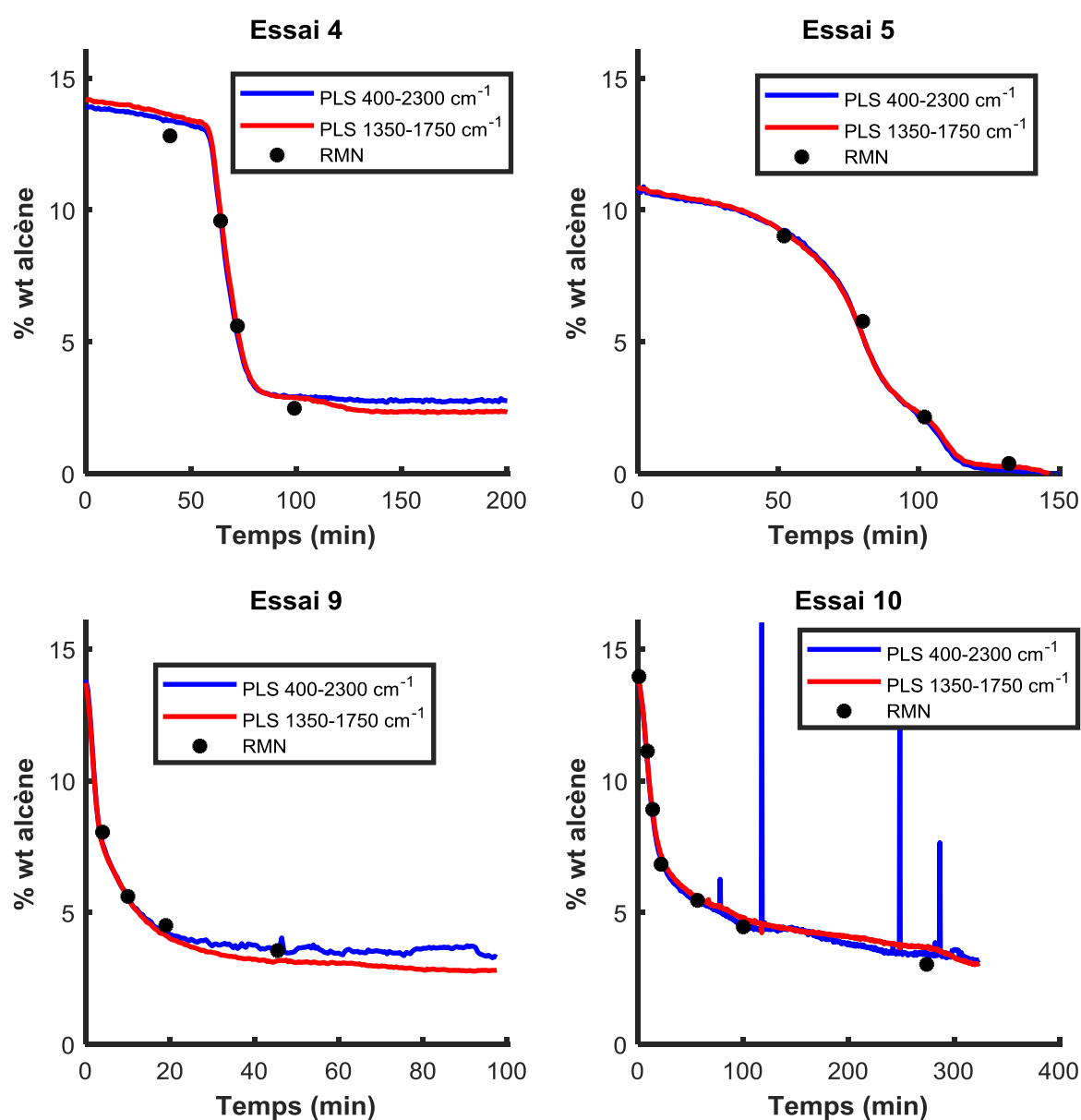


Figure 28: Prédiction de la fraction massique d'alcène au cours du temps avec la RMN (point noir), le modèle PLS avec le domaine $400\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ (bleu) et le modèle PLS avec le domaine $1350\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ (rouge) pour les essais 4, 5, 9 et 10

Les méthodes de régressions univariées et par PLS présentent chacune leurs avantages et inconvénients. Le modèle univarié est plus simple à instaurer et plus robuste mais souffre d'une moins bonne exactitude. Le modèle PLS a quant à lui pu être amélioré en réalisant une sélection de variables un peu plus poussée. Cependant, il reste en partie sensible aux variations de température mais cet effet a été bien atténué. C'est le modèle PLS qui est donc préféré aux modèles univariés, notamment pour la meilleure exactitude fournie par le modèle.

2.3.2. Suivi in situ par PIR

Une fois les modèles de calibration établis avec les données Raman, ceux-ci sont développés à partir des données PIR. La sonde PIR a été installée à partir de l'essai 3. L'exploitation des données porte donc sur les essais 3 à 10. La Figure 29 montre l'évolution des spectres PIR au cours de l'essai 5 (bleu début de réaction, rouge fin de réaction). La spectroscopie PIR est une spectroscopie vibrationnelle basée sur les combinaisons des harmoniques et des vibrations fondamentales de l'infrarouge. Le suivi univarié n'est donc pas forcément possible et ne sera pas étudié pour ce sujet. Cependant, quelques bandes spectrales bien définies évoluent au cours de la réaction, notamment à 4486, 4605, 4727 ou encore 6117 cm^{-1} .

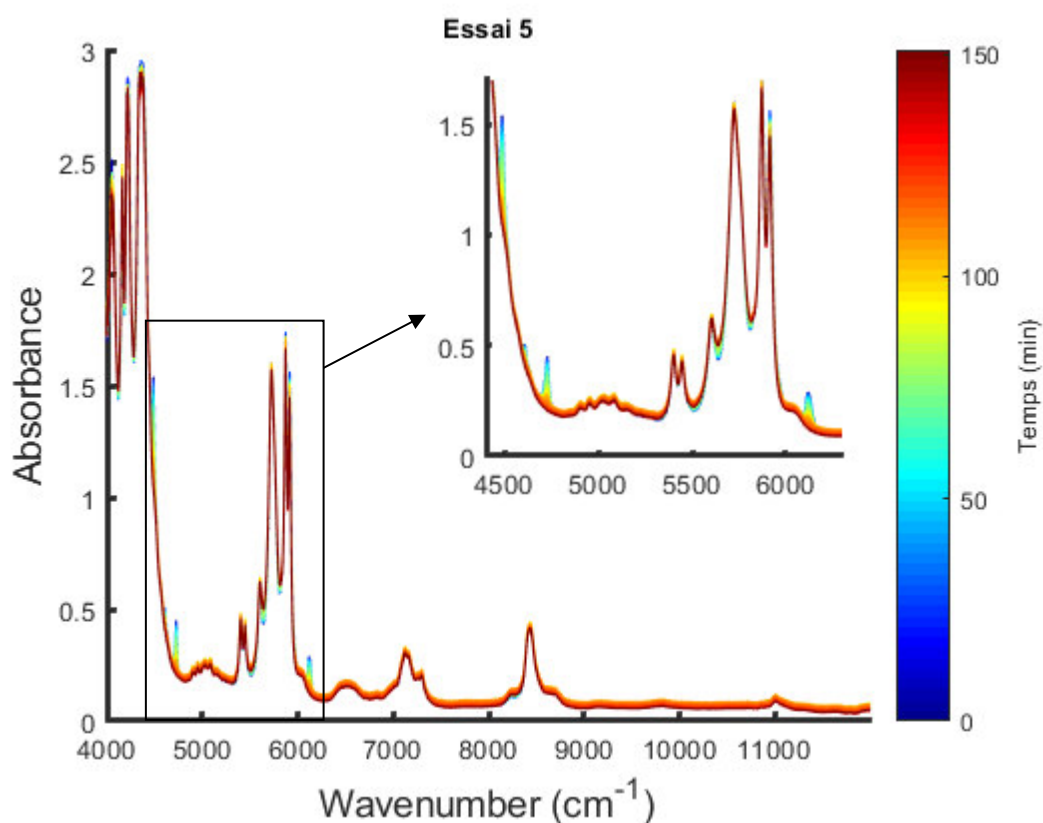


Figure 29: Evolution des spectres proche infrarouge bruts au cours de l'essai 5 (bleu début de réaction et rouge fin de réaction)

De la même façon que pour les données Raman, l'ACP va permettre de faire une analyse exploratoire des données PIR, Figure 30. La CP1, contenant 71 % de l'information, sépare les essais les uns des autres. En regardant les loadings, Figure 31, une pente inversement proportionnelle aux nombres d'onde caractérise la CP1 qui est donc portée par un effet de ligne de base et des variations interbatchs. Il est important de noter que le PIR est très sensible à l'environnement, notamment la température, qui l'entoure et que les prétraitements sont très souvent nécessaires pour cette spectroscopie. La Figure 30b montre que la CP2, contenant 19 % de l'information, semble représenter l'avancement de la réaction, avec les loadings présentant des coefficients importants à 4486, 4605, 4727 ou encore 6117 cm^{-1} , bandes de l'alcène. La CP3, avec 6 % de l'information, représente l'effet de température avec notamment l'identification de la phase de refroidissement (scores de CP2 entre 0.5 et 1).

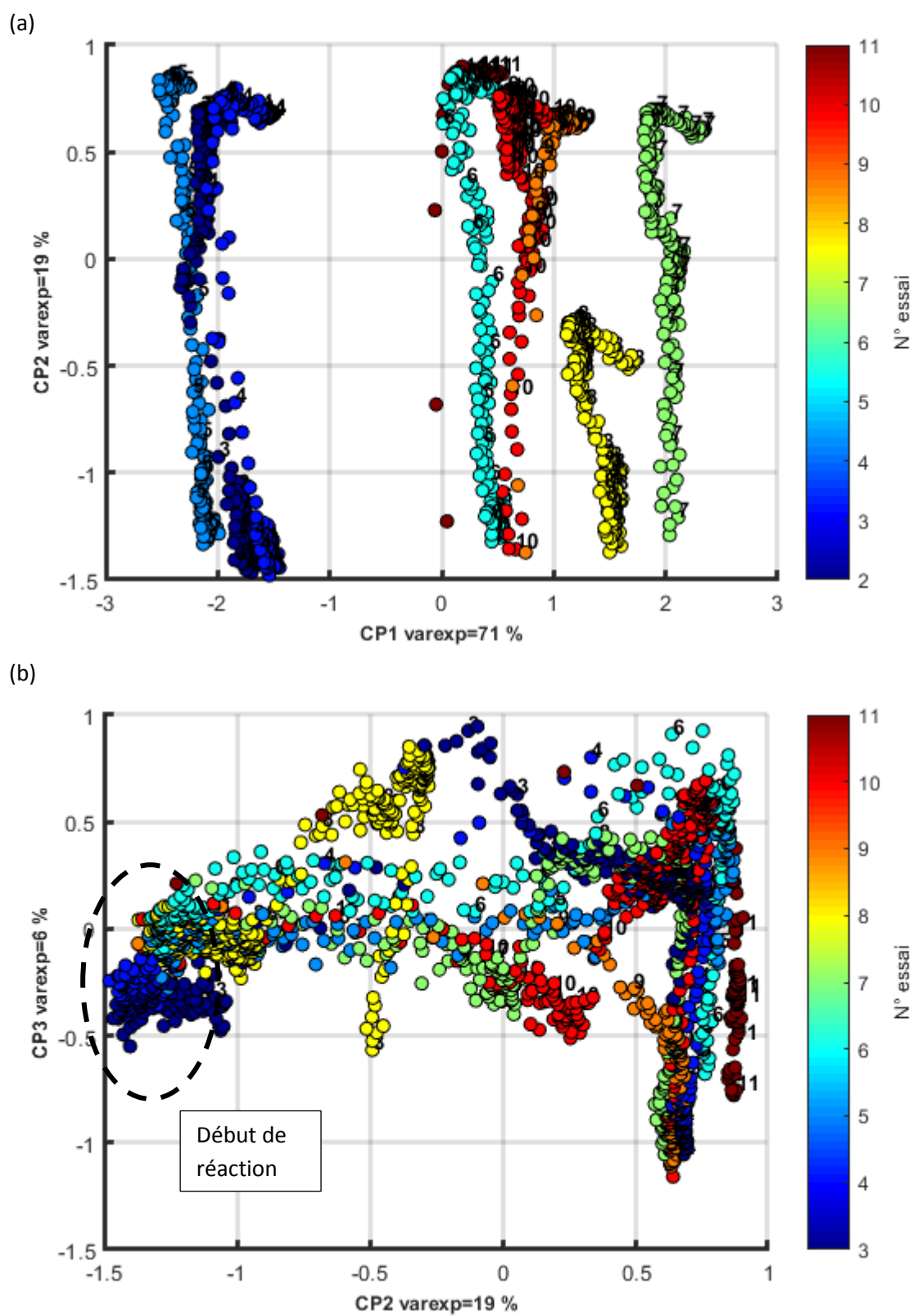


Figure 30: ACP réalisée sur les données PIR brutes avec (a) CP2 en fonction de CP1, (b) CP3 en fonction de CP2

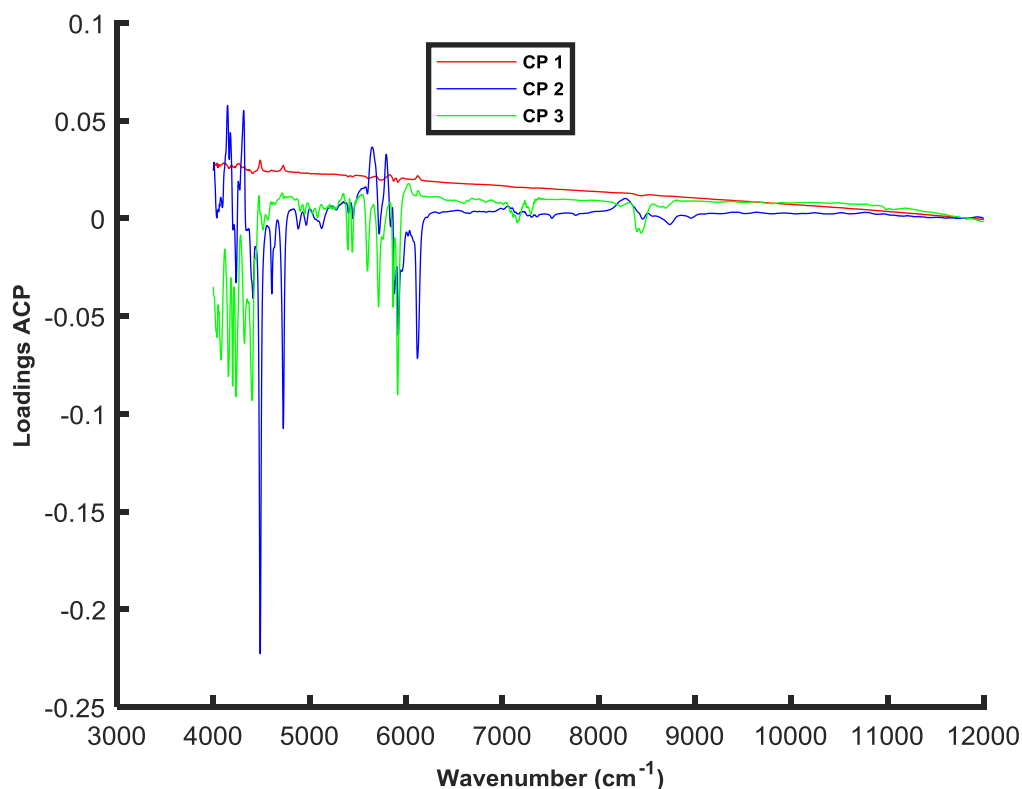


Figure 31: Loadings des 3 premières CPs de l'ACP des données PIR brutes

L'ACP sur données brutes met en avant l'importance du prétraitement. Tout d'abord une réduction de la zone spectrale est effectuée entre 4430 et 9000 cm^{-1} qui permet d'éliminer la zone de saturation en absorbance en dessous de 4430 cm^{-1} ainsi que les zones sans informations utiles au-delà de 9000 cm^{-1} . Par la suite, la ligne de base doit être corrigée car elle prédomine sur les autres sources d'informations du spectre. L'algorithme de Savitzky-Golay est également utilisé ici. Un lissage est appliqué en calculant un polynôme de second degré sur une plage de 51 points. Une dérivée première est ensuite appliquée. Pour réduire au maximum les variations inter et intrabatchs, une normalisation en énergie est également effectuée. La Figure 32 montre l'allure des spectres PIR après prétraitement.

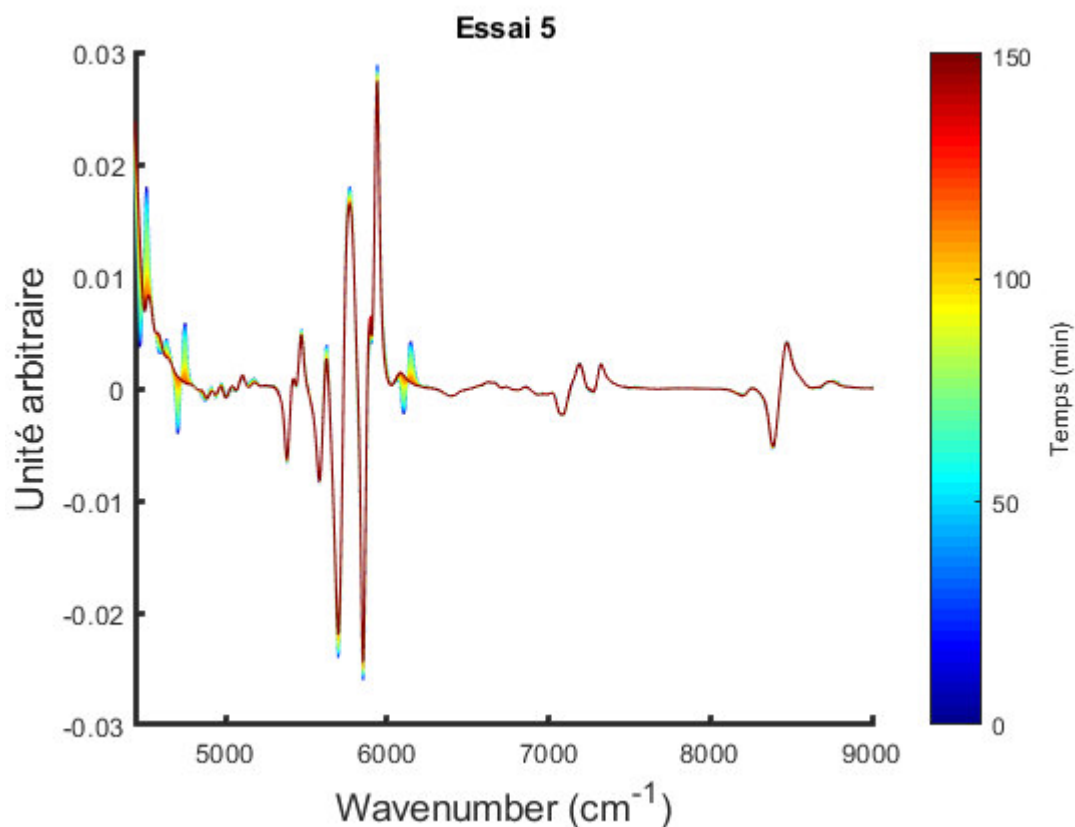


Figure 32: Evolution des spectres PIR au cours de l'essai 5 (bleu début de réaction et rouge fin de réaction) après différents prétraitements : réduction de zone spectrale, algorithme Savitzky-Golay (lissage de 51 points et polynôme de 2nd ordre puis dérivée première)

La Figure 33 montre l'ACP sur les données PIR prétraitées. La CP1, 90 % de l'information, décrit l'avancement de la réaction des différents essais (de gauche à droite), confirmé par les loadings (Figure 34) et la présence de coefficients importants vers 4486, 4605, 4727 ou encore 6117 cm⁻¹. La CP2, 8 % de l'information, décrit l'effet de température avec la période de refroidissement observée (vers scores de CP1 de 0.03). Pour la CP3, 1 % de l'information, représentée en fonction de la CP2, la même observation qu'en Raman peut être faite : CP2 et CP3 décrivent des effets de température. Leur combinaison, sous la forme de diagonale des données, dissocient les essais selon leur ratio avec les essais 5, 6 et 11 différents des autres essais. Le prétraitement a également permis ici de faire ressortir les sources d'information d'intérêt et de minimiser celles non souhaitées.

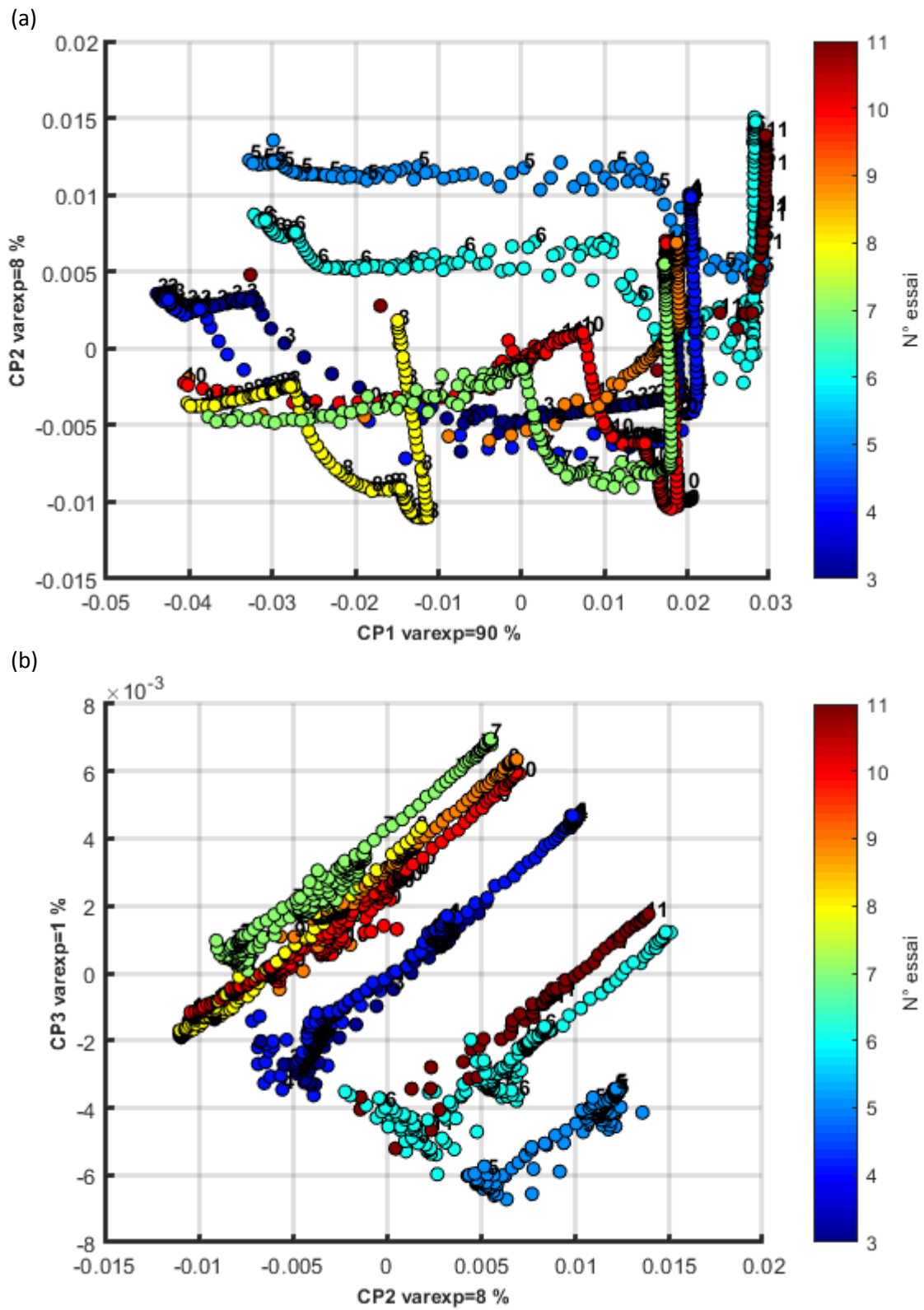


Figure 33: ACP réalisée sur les données PIR prétraitées avec (a) CP2 en fonction de CP1, (b) CP3 en fonction de CP2

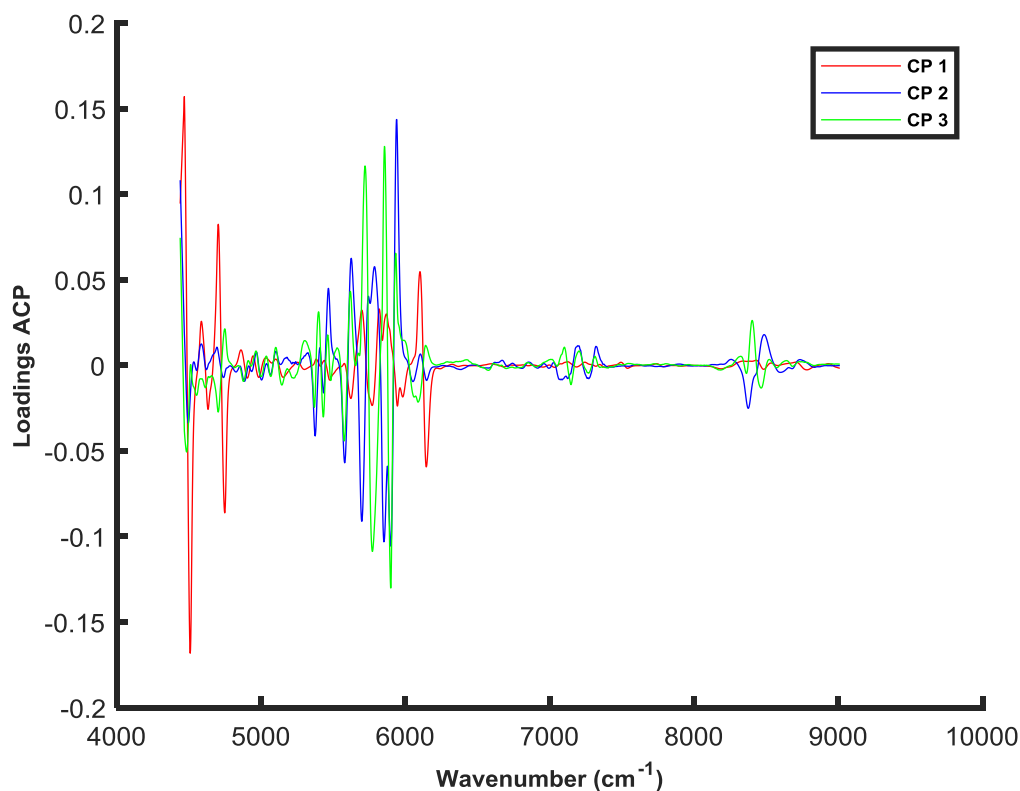


Figure 34: Loadings des 3 premières CPs de l'ACP des données PIR prétraitées

2.3.2.a. Quantification des silanes *in situ*

Une fois le prétraitement établi, la régression PLS est utilisée avec les données de gazométrie comme référence pour prédire la fraction massique de silane. La même démarche de validations croisées est utilisée. La Figure 35a représente les RMSECV de différentes répétitions et montre que les incertitudes minimales sont obtenues pour 4 LVs.

La Figure 35b représente le diagramme de parité du modèle PLS établi. Les données sont bien comprises dans l'intervalle de confiance, toujours établi avec la méthode de référence, avec des RMSEC et RMSEP de respectivement 0.06 % wt et 0.06 % wt. Les incertitudes obtenues sont similaires à celles obtenues avec le modèle Raman univarié (RMSEC= 0.05 % wt et RMSEP= 0.06 % wt) et bien inférieures à celles de la gazométrie. Les prédictions sont présentées par la suite, lors de la comparaison avec les données Raman.

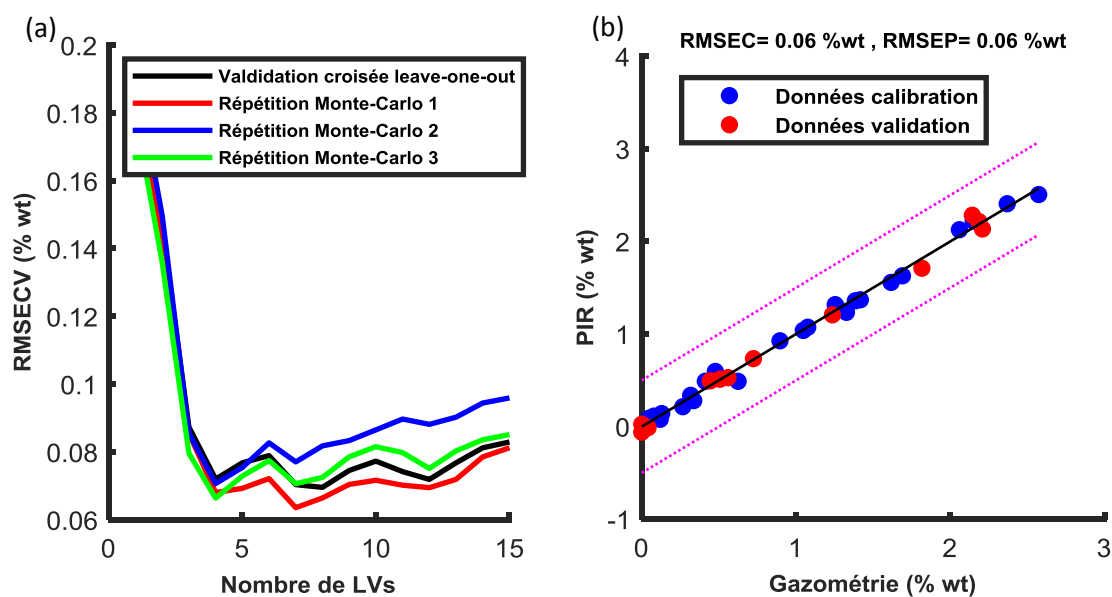


Figure 35: (a) RMSECV en fonction du nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS de la fraction massique de silane avec les données PIR

2.3.2.b. Quantification des alcènes *in situ*

De la même façon, le modèle de quantification de l'alcène avec les données PIR a été établi, en se basant sur les données de RMN. La Figure 36a montre que les RMSECV des différentes répétitions sont minimales pour 6 coefficients. La Figure 36b montre le diagramme de parité résultant de ce modèle. Comme observé avec le Raman, la RMSEC de 0.42 % wt et la RMSEP de 0.52 % wt du modèle restent plus importantes que celle estimée de la RMN, à 0.1 % wt. Les incertitudes du modèle PIR sont similaires à celles observées avec le modèle Raman (RMSEC=0.42 % wt, RMSEP= 0.49 % wt) et bien supérieures à la référence qui est la RMN. Les prédictions sont présentées par la suite, lors de la comparaison avec les données Raman.

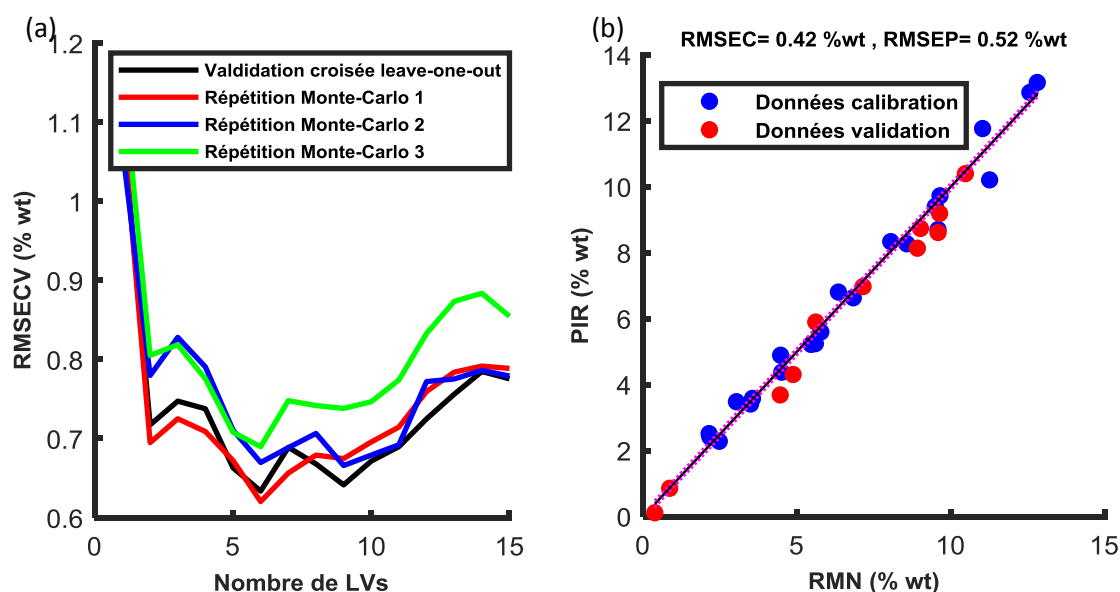


Figure 36: (a) RMSECV en fonction du nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS de la fraction massique de l'alcène avec les données PIR

2.3.3. Comparaison Raman/PIR

Les spectroscopies Raman et PIR peuvent être comparées entre elles par le biais des modèles de prédiction. Le modèle Raman est beaucoup plus simple à mettre en œuvre quand une méthode univariée (intensité d'une bande) peut être utilisée, comme pour les SiH, alors que le PIR nécessite une méthode multivariée avec la régression PLS. Toutefois, ces prédictions ont les mêmes tendances d'évolution pour les différents essais et permettent d'avoir un suivi cinétique similaire. Dans la Figure 37, pour les essais 4, 9 et 10, les prédictions par PIR ont tendance à atteindre des valeurs négatives lorsque la réaction est terminée tandis que celles du Raman restent constantes et positives. Cette période correspond au refroidissement du réacteur et met en avant la sensibilité du modèle PIR aux variations de température. Les prétraitements en PIR n'ont donc pas permis de corriger totalement l'effet de température, ce qui a été le cas pour le Raman par ratio de bandes. Ces valeurs négatives de fraction massique n'ont pas de sens chimique et correspondent assurément à une erreur liée au modèle. Une correction sur le modèle peut être appliquée pour remplacer toutes ses valeurs négatives par 0 et ainsi rester représentatif de la propriété étudiée. C'est ce qui a été réalisé sur la Figure 37.

Une autre remarque peut être faite sur le biais observé en début de réaction pour la fraction massique de silane pour les essais 4 et 5 entre la prédiction par Raman et par PIR. Avec les masses d'huile silicone et d'alcène introduites, la fraction massique de silane initiale a pu être calculée afin de voir quel modèle est le plus représentatif. Pour l'essai 4, 2.6 % wt de silane sont présents initialement ce qui se situe entre les deux modèles de prédiction. Pour l'essai 5, 2.67 % wt de silane sont introduits initialement. Le PIR est donc plus représentatif du début de réaction que le Raman qui a tendance à sous-estimer la

quantité initiale de silane pour cet essai (Figure 37). Malgré un temps d'acquisition plus long que le Raman, le PIR présente une meilleure exactitude en début de réaction.

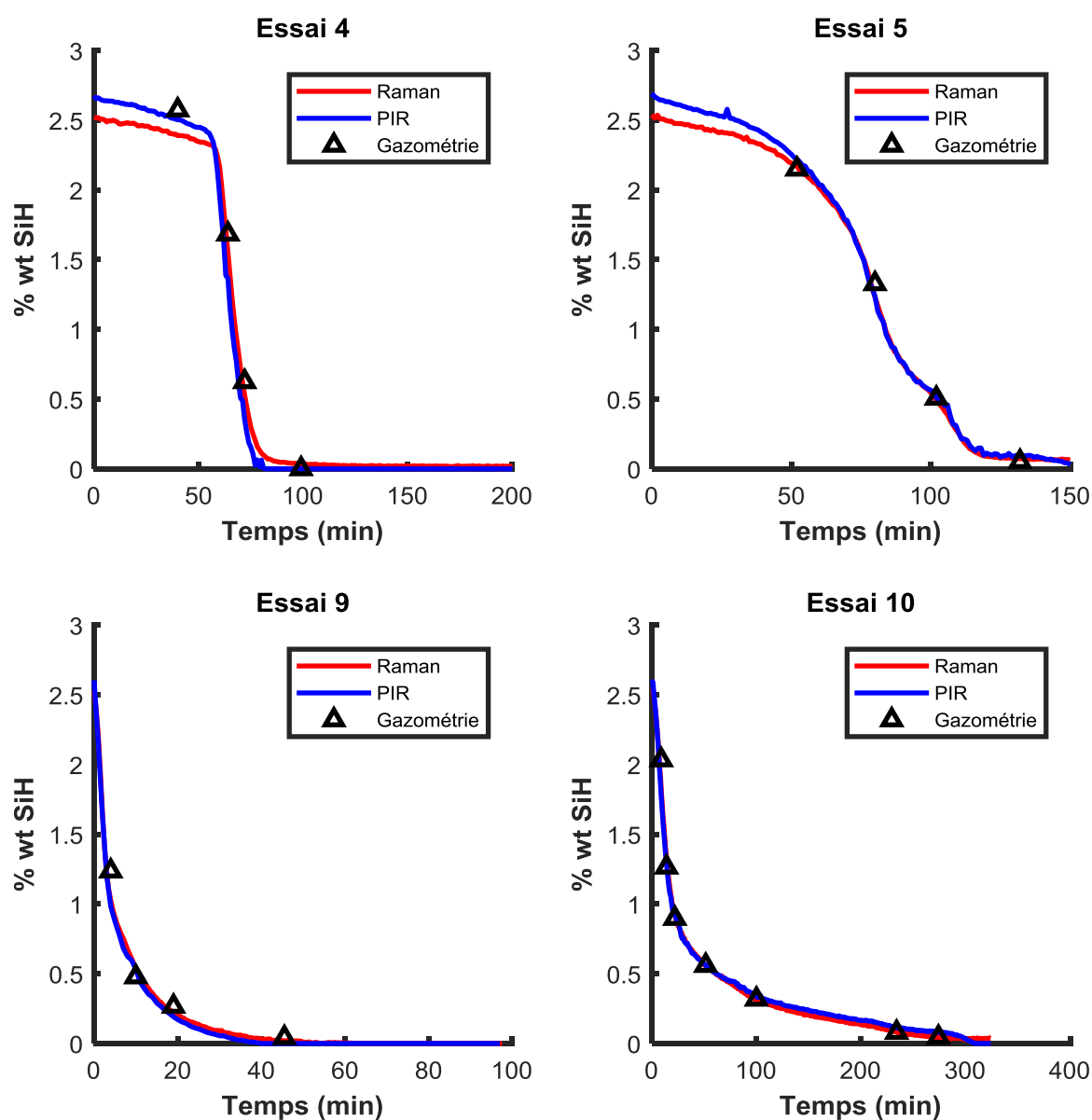


Figure 37: Courbes de suivi de la fraction massique de silane pour les essais 4, 5, 9 et 10 obtenus avec les données Raman (rouge), PIR (bleu) et de gazométrie (triangle noir)

Concernant la prédiction de la fraction massique de l'alcène, la Figure 38 montre les prédictions obtenues par Raman et PIR. Au début de l'essai 9, la quantité d'alcène prédite par le modèle Raman est légèrement supérieure à celle obtenue par PIR. Grâce aux pesées des deux réactifs (huile silicone et alcène), la quantité initiale de l'alcène a été calculée à 13.9 % wt ce qui permet de montrer que la prédiction par Raman est plus exacte sur ce batch. Le reste du suivi de réaction est similaire avec le Raman et le PIR à l'exception de la fin de l'essai. En effet, l'effet de température reste visible sur le modèle PIR avec une réaugmentation de la quantité d'alcène alors qu'aucun ajout n'a été fait. Pour

l'essai 4, les mêmes observations sont faites. Concernant les essais 5 et 10, les prédictions par Raman et PIR divergent plus tout au long de la réaction avec des cinétiques de réaction différentes. Les prédictions par le modèle Raman sont plus proches des données de référence que celles du modèle PIR. De toutes ces observations, pour le suivi de la quantité d'alcène, le modèle Raman est donc le plus adapté pour suivre la quantité d'alcène.

De façon générale, le Raman est plus adapté pour le suivi de l'hydrosilylation en batch dans notre cas. La quantification de silanes est plus simple à mettre en œuvre avec un modèle univarié. Pour le suivi de la quantité d'alcène, les modèles Raman et PIR sont très proches mais le Raman possède l'avantage d'avoir moins de biais, notamment pour les essais 5 et 10.

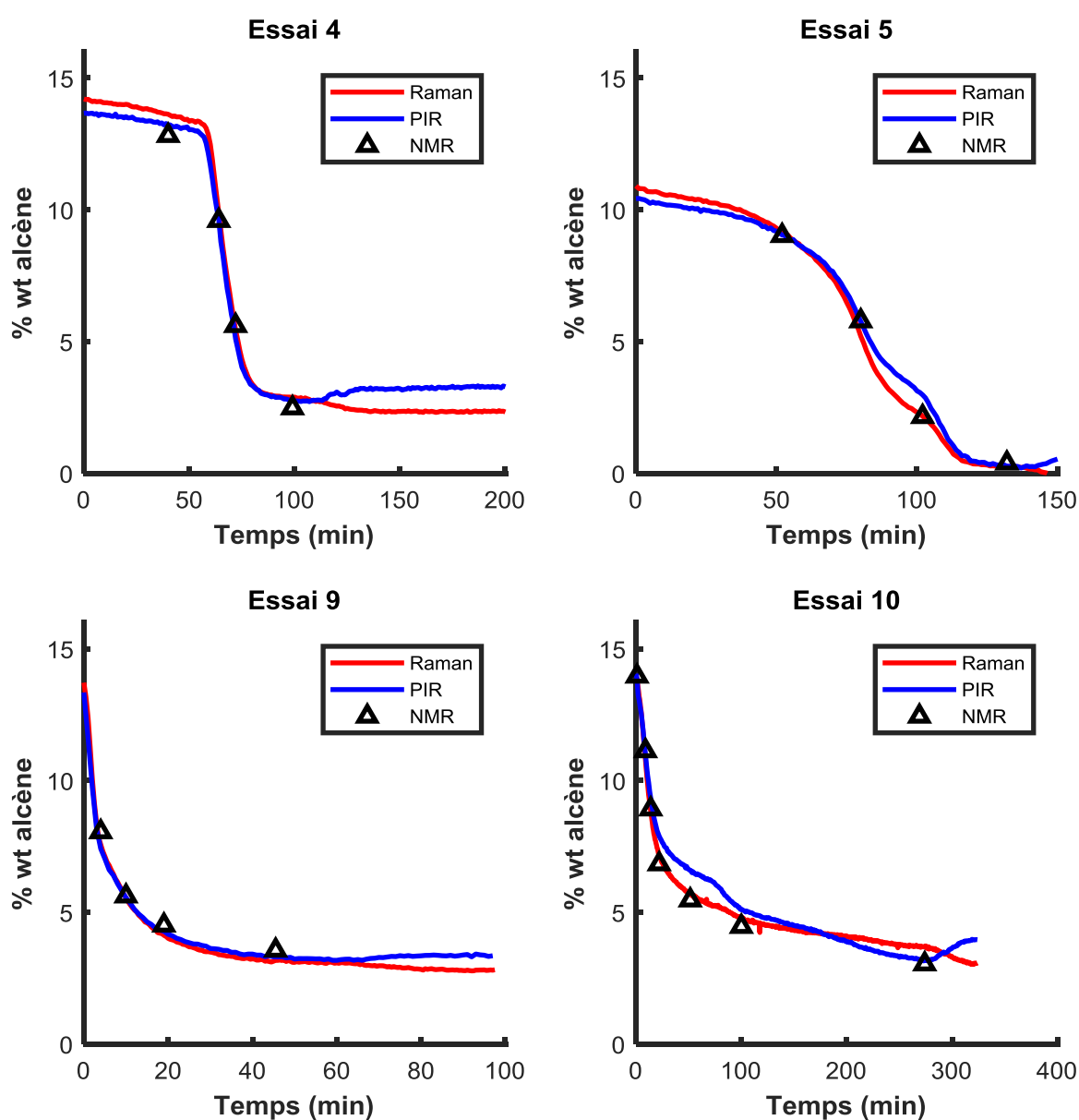


Figure 38: Courbes de suivi de la fraction massique de l'alcène pour les runs 4, 5, 9 et 10 obtenus avec les données Raman (rouge), NIR (bleu) et de RMN (triangle noir)

2.3.4. Apport de la spectroscopie en ligne

Un modèle de quantification des silanes et de l'alcène a été établi par Raman et PIR et une comparaison par rapport à la gazométrie et la RMN peut être faite. Les Figure 37 et Figure 38 montrent ces prédictions où les spectroscopies Raman et PIR permettent d'avoir un suivi beaucoup plus représentatif que les méthodes de référence. En effet, la fréquence d'acquisition des spectres était de 30s pour le Raman et de 1 minute pour le PIR, tandis que le délai pour obtenir une mesure de référence était beaucoup plus important (de quelques minutes à des dizaines de minutes). Un suivi de la cinétique de la réaction beaucoup plus précis est ainsi obtenu avec les spectroscopies. Par exemple, dans la Figure 37, la consommation plus brusque et soudaine de silane pour l'essai 4 est visible par spectroscopies.

De plus, lors du prélèvement d'un échantillon, sa préparation pour être analysé induit un certain délai, de minimum 15 min avant d'obtenir la mesure, qui ne permet pas d'avoir une analyse en temps réel contrairement aux spectroscopies. En effet, le prélèvement est mis dans un flacon avec un poison du catalyseur, puis refroidi dans un bain de carboglace. Pour la gazométrie, une pesée doit être réalisée avant analyse et les analyses doivent être répétées deux fois, ce qui donne environ 10 minutes pour avoir un résultat, dans le meilleur des cas.

Pour la RMN, un tube doit être préparé avec le prélèvement dans un solvant RMN adapté puis ce tube doit être transporté vers l'appareil RMN situé hors du laboratoire et ne pouvant pas forcément être disponible immédiatement, avec d'autres utilisateurs l'exploitant. Dans le cas idéal, une mesure RMN peut être obtenue 30 minutes après le prélèvement mais cela nécessite un second opérateur pour assurer le suivi de la réaction en parallèle. Les spectroscopies peuvent toutefois présenter des limites liées à leur sensibilité aux conditions opératoires, notamment l'effet de température mais qui a pu être en partie compensé comme montré. Cette sensibilité peut entraîner des biais sur le modèle de prédiction. En revanche, les analyses de référence peuvent également présenter des bruits et des biais liés aux aléas du prélèvement et de la préparation des échantillons.

2.3.5. Etude de l'influence des paramètres

2.3.5.a. Qualité de l'alcène

Dans un premier temps, il est important de mettre en avant l'importance de la qualité de l'alcène utilisé. Des essais ont été réalisés avec un alcène prélevé de son fût de stockage depuis quelques mois et d'autres essais avec de l'alcène fraîchement prélevé. La principale différence est que l'alcène anciennement prélevé a été utilisé pour d'autres essais au préalable. De multiples contacts avec l'air, et plus particulièrement l'oxygène, ont donc eu lieu ce qui peut entraîner des évolutions de l'alcène.

La Figure 39 montre l'évolution de la fraction massique de SiH et d'alcène au cours du temps pour les essais 7, avec l'ancien alcène, et 9, avec l'alcène frais, réalisés dans les mêmes conditions (cf. Tableau 1). La cinétique est différente avec l'utilisation des deux alcènes avec une réaction beaucoup plus rapide en utilisant le nouvel alcène. Avec l'ancien alcène, une consigne de température de 80°C a dû être appliquée vers 170 min pour poursuivre la réaction. La Figure 39a montre que pour l'essai 7, une faible quantité de SiH, autour de 0.1%, n'a pas été consommée. Selon le schéma réactionnel, une mole de silane réagit avec une mole d'alcène, plus précisément avec sa double liaison. Dans les essais 7 et 9, l'alcène est introduit en excès et devrait faciliter la consommation totale des silanes. Or, dans ces deux cas, la qualité de l'alcène est le principal facteur qui influe sur la cinétique de réaction. Les nombreux contacts avec l'air de l'ancien alcène ont donc dégradé sa réactivité. Les liaisons C=C de l'alcène sont toutefois bien présentes et n'expliquent pas ce phénomène. L'alcène pourrait contenir des impuretés, non détectables, suite aux multiples contacts avec l'air ce qui impacterait l'activité du catalyseur.

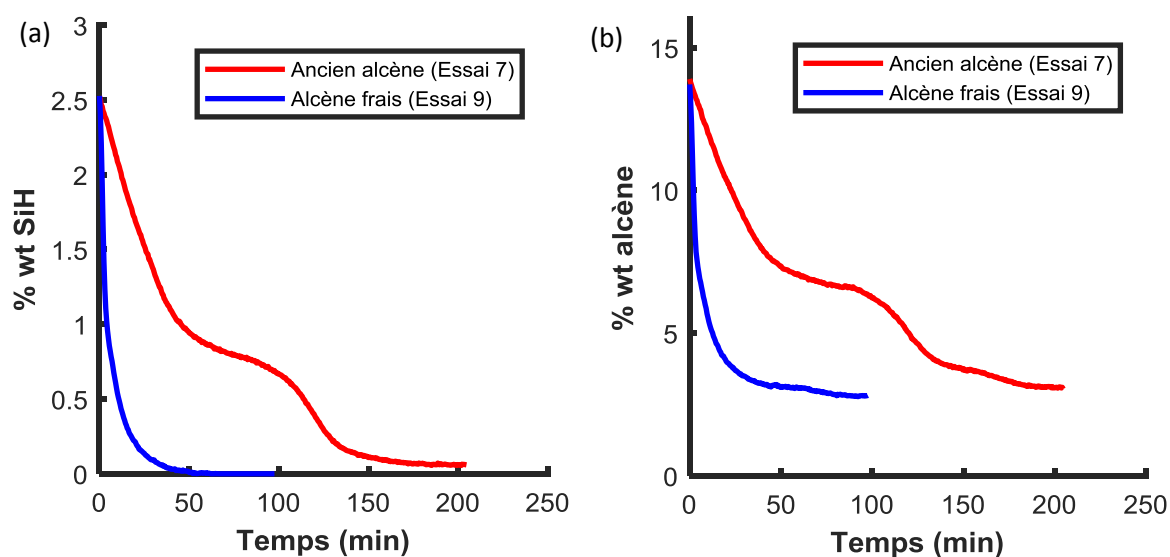


Figure 39: (a) Evolution de la fraction massique de silane et (b) de la fraction massique d'alcène avec l'ancien alcène (rouge, essai 7) et l'alcène frais (bleu, essai 9)

2.3.5.b. Ratio molaire alcène/SiH

Par la suite, les variations du ratio molaire alcène/Si-H sont étudiées. La Figure 40 montre l'évolution des deux réactifs pour les essais 9, avec un ratio de 1.26, et 11, avec un ratio de 1.07 (les deux expériences sont réalisées avec un alcène frais, et avec les mêmes consignes de température). Pour les deux essais, tous les SiH ont été consommés au cours de la réaction. Lors de l'essai 11, la réaction est beaucoup plus rapide : tous les SiH sont consommés en 25 min contre 80 min pour l'essai 9. Le ratio pourrait donc impacter directement la cinétique de la réaction. La Figure 40b permet également de montrer que la quantité résiduelle d'alcène est beaucoup plus faible et proche de 0, pour l'essai 11

alors qu'elle est de 4 % wt pour l'essai 9. Avec un ratio de 1, il est possible d'avoir une consommation des SiH totale.

Pour comprendre ces différences de cinétique en début de réaction, la façon d'injecter le catalyseur peut être étudiée. L'injection se fait via une seringue et il y a le risque que tout le catalyseur ne soit pas injecté directement dans le milieu réactionnel. Une partie du volume injecté peut se retrouver sur les parois du réacteur ce qui modifierait donc la concentration en catalyseur localement et impacterait la cinétique en début de la réaction. Cependant, la façon d'injecter n'a pas été relevée pour les différents essais et cette hypothèse ne peut être ni confirmée ni exclue.

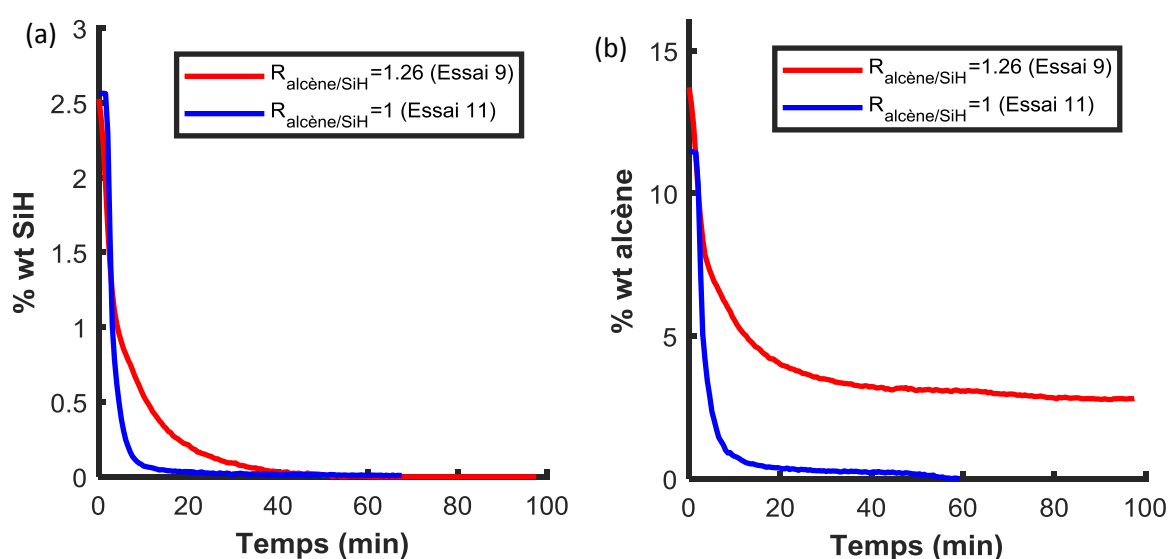


Figure 40: (a) Evolution de la fraction massique de silane et (b) de la fraction massique d'alcène avec un ratio alcène/SiH de 1.26 (rouge, essai 9) et un ratio alcène/SiH de 1 (bleu, essai 11)

2.3.5.c. Quantité de catalyseur platine

L'influence de la quantité de catalyseur injectée, exprimée en concentration de platine [Pt], a également été étudiée. La Figure 41 montre l'évolution des deux réactifs pour l'essai 9, avec [Pt]= 5 ppm, et l'essai 10, avec [Pt]= 1.8 ppm. Pour rappel, ces essais ont été réalisés avec l'alcène fraîchement prélevé.

La Figure 41 montre que la réaction avec 5 ppm de platine est beaucoup plus rapide qu'avec 1.8 ppm. En effet, pour l'essai 10, au bout de 140 min de réaction, seulement 2.13 % wt des SiH, sur les 2.6 % wt initiaux (soit 82 %) ont été consommés alors que la totalité a été consommée pour l'essai 9. Il est important de noter aussi que l'exothermie en début de réaction est beaucoup plus importante pour 5 ppm de platine que pour 1.8 ppm. Elle est liée à une vitesse de réaction plus importante et donc à une plus grande conversion de silanes sur le même intervalle de temps.

Afin de finir la réaction et d'assurer la consommation des SiH, il a été nécessaire d'augmenter la température du réacteur pour l'essai 10 (vers 150 min). La Figure 42 montre que dans un premier temps, la température a été augmentée à 80°C, puis à 90°C et enfin à 100°C pour augmenter l'activité du catalyseur et ainsi favoriser la consommation des SiH restants. Par cette méthode, 0.027 % wt de SiH, soit seulement moins de 1 % n'ont pas été consommés. Utiliser 1.8 ppm de platine permet donc de convertir 99 % des silanes mais cela entraine une cinétique de réaction beaucoup plus lente et nécessite de chauffer de manière plus importante le réacteur.

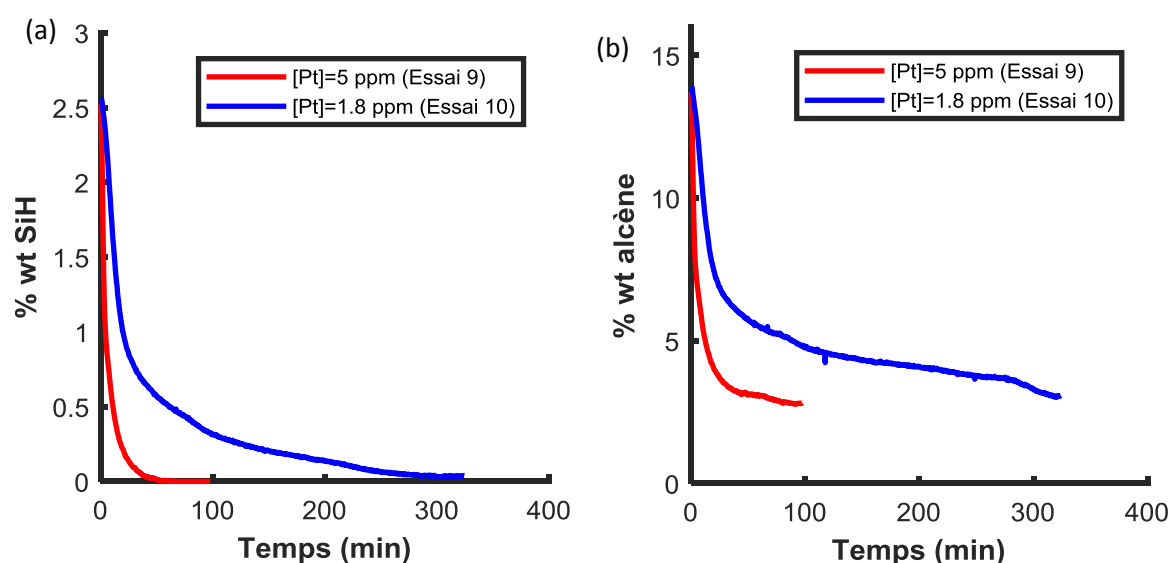


Figure 41: (a) Evolution de la fraction massique de silane et (b) de la fraction massique d'alcène avec [Pt]=5 ppm (rouge, essai 9) et [Pt]=1.8 ppm (essai, run 10)

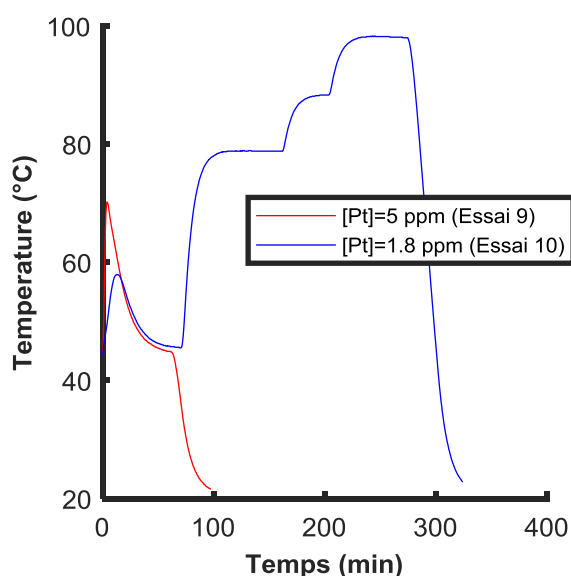


Figure 42: Evolution de la température au cours du temps pour les essais 9 (rouge) et 10 (bleu)

2.4. Suivi non supervisé de l'hydrosilylation

Une première approche non supervisée de l'hydrosilylation a eu lieu par l'intermédiaire de l'ACP dans la phase exploratoire des données Raman et PIR. L'objectif de cette partie est d'utiliser l'outil BSPC basé sur l'ACP, sur les données collectées afin de définir une trajectoire représentative de la réaction. Pour rappel, l'outil BSPC du logiciel Unscrambler X a été utilisé.

Dans un premier temps, il est nécessaire de définir les essais représentant les conditions normales opératoires (Normal operatory conditions ou NOC en anglais). Ces essais permettront de définir la trajectoire modèle (ou golden batch trajectory) qui représente l'évolution du batch optimale pour obtenir les propriétés et/ou le produit final souhaité. L'outil BSPC utilisé nécessite un minimum de 3 répétitions pour définir cette trajectoire. Dans notre cas, les conditions normales de procédé sont obtenues avec un ratio alcène/SiH de 1.26 et une quantité de platine de 5 ppm avec les essais NOCs correspondant donc aux essais 2, 3, 7 et 9 (seul le profil de température varie). Pour rappel, l'essai 2 n'a pas été acquis en PIR et pour une comparaison dans les mêmes conditions du Raman et du PIR, les modèles sont basés sur les essais 3, 7 et 9 uniquement. Les essais non NOCs sont définis par des variations de paramètres par rapport aux essais NOCs, que ce soit le ratio alcène/SiH et/ou la quantité de platine introduite.

Par la suite, la trajectoire sera définie sur les données Raman, qui seront ensuite couplées à la mesure de température du réacteur. Une trajectoire basée sur les données PIR sera également établie. Pour finir, un modèle couplant le Raman, le PIR et la température sera également présenté.

2.4.1. Modèle BSPC à partir des données Raman

2.4.1.a. Définition de la trajectoire

La première étude de l'outil BSPC est basée sur les données Raman. Pour rappel, la BSPC est un outil multivarié basé sur l'ACP. Les prétraitements définis précédemment (offset + normalisation en énergie + dérivée première avec l'algorithme Savitzky-Golay) sont conservés. En effet, l'étude exploratoire a permis de montrer l'importance des prétraitements pour réduire l'impact de certaines sources de variabilités indésirables.

Dans un premier temps, une ACP est définie avec les essais NOCs, comme le montre la Figure 43a. Cette première phase est appelée "premier passage" car un premier aperçu des données est réalisé. Pour ces essais, un début et une fin commune est observée avec cependant des trajectoires différentes. Pour rappel sur cette ACP, la CP1 peut être interprétée comme l'avancement de la réaction. En fin de réaction et lors du refroidissement, l'acquisition a été maintenue et donc seulement la température évolue à ce moment tandis que la réaction n'évolue plus. L'évolution des données sur

la CP2 est similaire au profil de température et peut donc être interprétée comme étant essentiellement l'effet de température sur les spectres. Les différences de trajectoires sont donc principalement dues à des profils de température différents.

Par la suite, la phase de détermination de la trajectoire golden batch est réalisée. Pour rappel, la trajectoire est calculée par la méthode des grids qui décomposent la trajectoire en plusieurs morceaux. Pour notre cas, un total de 20 grids a été utilisé. De plus, l'algorithme singular value decomposition (SVD) et une interpolation linéaire ont été sélectionnés. La Figure 43b montre la trajectoire obtenue. Tout d'abord, il est important de noter que la tendance de la trajectoire de référence est similaire à l'expérience 7. Les expériences 3 et 9 suivent la trajectoire mais sont souvent à la limite de l'intervalle de confiance, voir hors de l'intervalle pour l'expérience 3 à certains moments. Toutes ces différences sont, comme expliqué précédemment, liées à la diversité des profils de température. A noter que l'intervalle de confiance a été défini en prenant 2 fois la RMSE issue du calcul de trajectoire. Pour la CP1, 86% de l'information, l'ensemble des essais reste dans l'intervalle de confiance tandis que pour la CP2, 12% de l'information, des différences peuvent être observées.

Il est également intéressant d'avoir une vision des données par l'intermédiaire du temps relatif, qui constitue un élément clé de la BSPC. Il est censé permettre de s'affranchir de tout postulat concernant l'aspect temporel de la réaction. Le temps relatif devient alors représentatif de l'état d'avancement (chimique, physique ou biologique) de la réaction. La Figure 44 montre l'évolution des essais sur les CP1 et CP2 en fonction du temps relatif. L'intérêt du temps relatif est ici bien montré avec un réaligement des trois essais sur une même échelle alors que l'essai 3 était environ trois fois plus long. Vers un temps relatif de 45, les essais 3 et 9 sautent une partie de la trajectoire. Le même phénomène est observé pour les essais 3 et 7 vers un temps relatif de 70. Ces sauts « temporels » de trajectoire signifient que la réaction est passée d'un état à un autre sans passer par les étapes intermédiaires définies par la trajectoire moyenne. Pour l'essai 7, la température chute à partir de 50 minutes de réaction (Figure 45b) car il n'y a plus d'exothermie de réaction. La consigne de température du bain est ensuite montée à 80°C pour terminer la réaction. Cette baisse de température est caractérisée à un temps relatif de 45 ce qui explique pourquoi les essais 3 et 9, qui n'ont pas de chute de température, sautent cet état. De la même façon, pour le temps relatif de 70, l'essai 9 subit cette fois-ci une chute de température liée à l'absence d'exothermie. Les autres essais n'ayant pas ce phénomène à ce moment sautent donc cet état.

Dans notre cas, nous observons la difficulté d'appliquer ce type de suivi BSPC lorsque plusieurs trajectoires sont acceptables pour un même résultat sur le procédé. Cependant, malgré des cycles en

température très différents, le calcul de la trajectoire a permis ici de passer outre ces écarts et de définir une trajectoire commune avec du sens pour les trois essais.

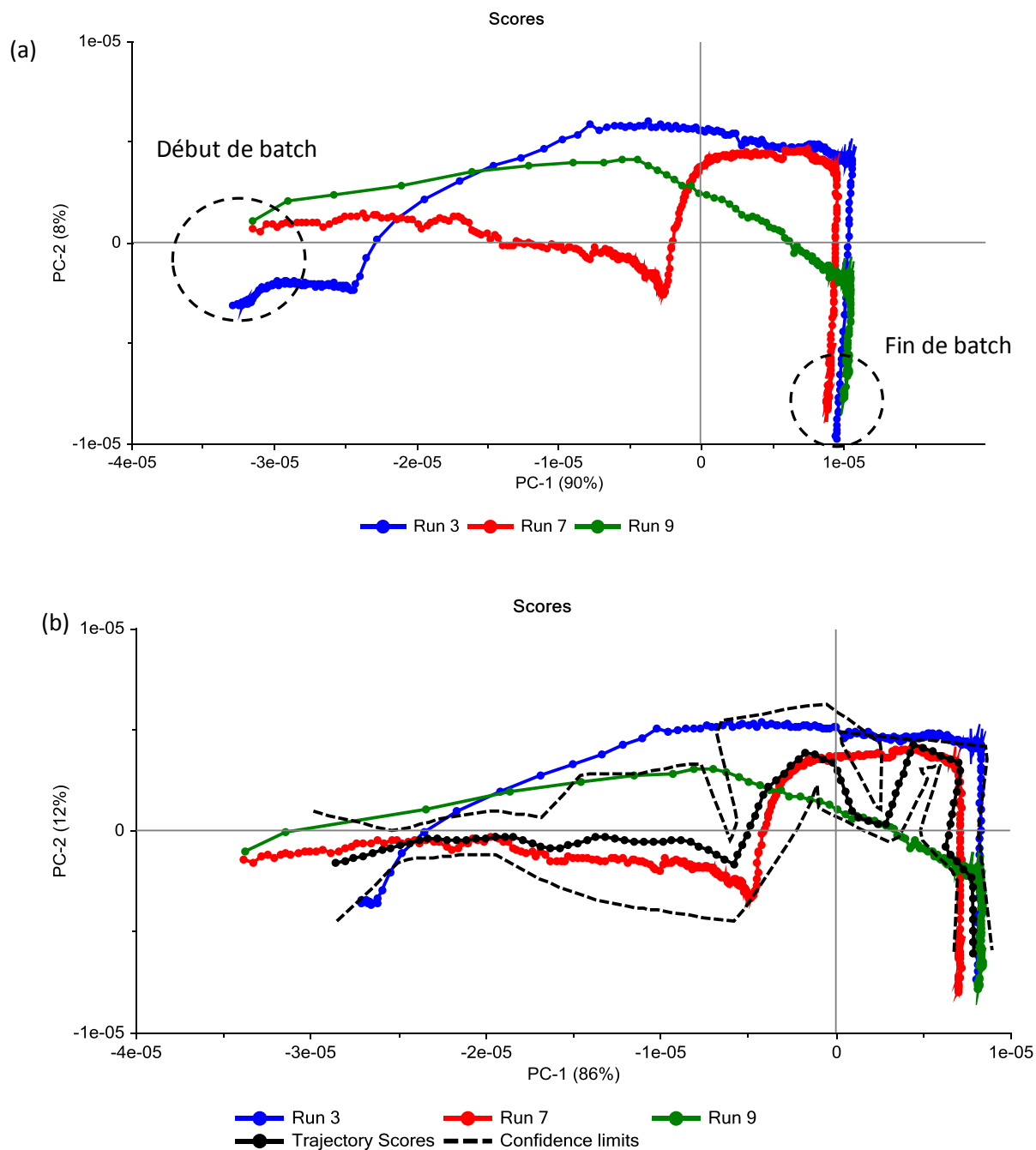


Figure 43: (a) ACP réalisée sur les essais 3, 7 et 9 définis comme NOCs, (b) trajectoire ACP recalculée

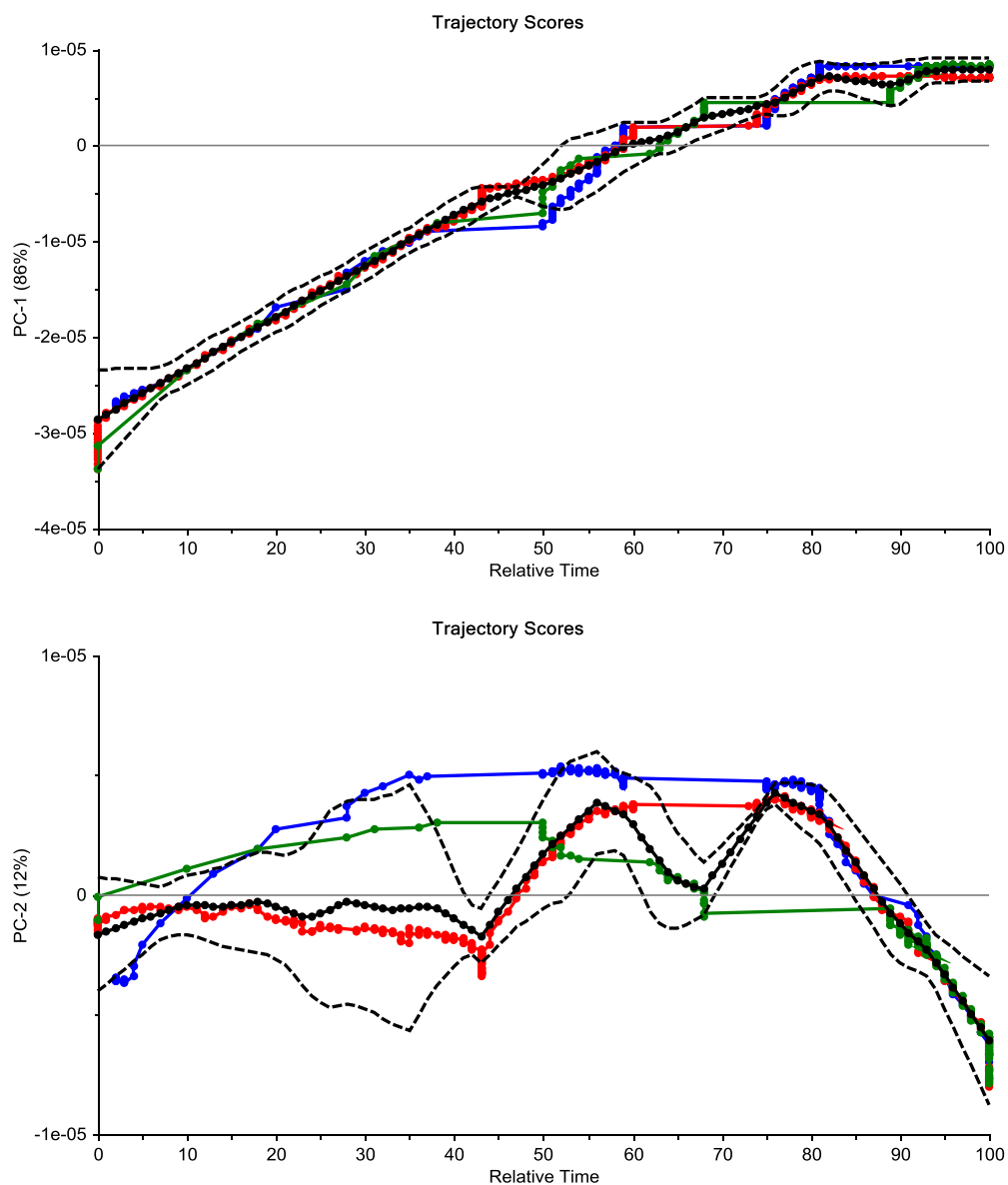


Figure 44: Trajectoire des essais 3 (bleu), 7 (rouge) et 9 (vert) sur les CP1 et CP2 en fonction du temps relatif (ou relative time)

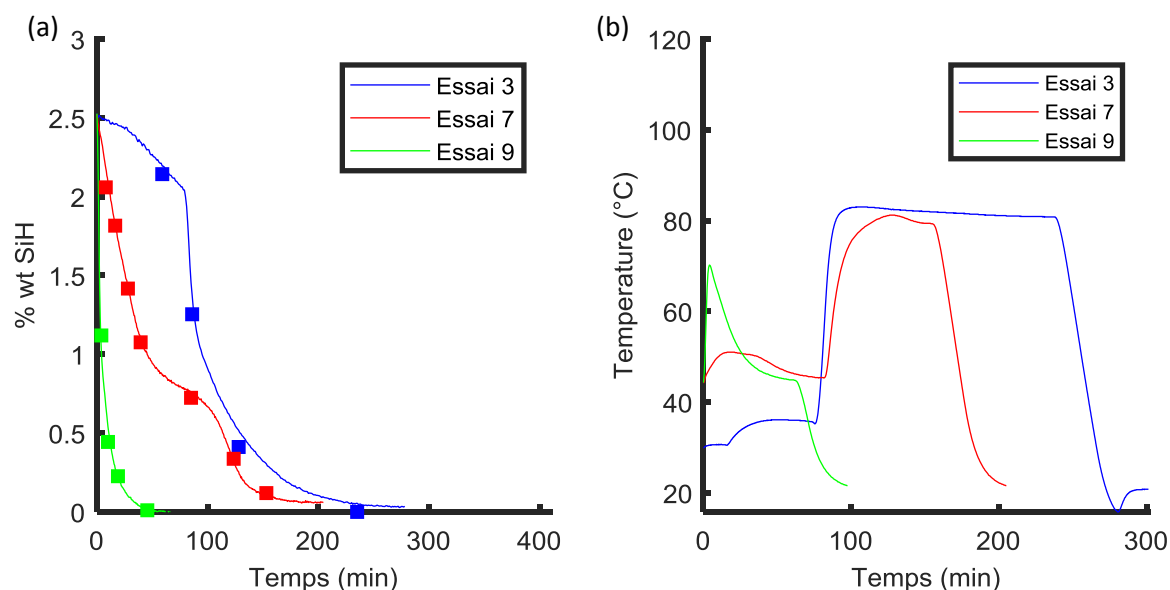


Figure 45: (a) Evolution de la fraction massique de silane et (b) profils de température des essais 3, 7 et 9

2.4.1.b. Projection des autres essais

Une fois la trajectoire golden batch établie, quelques essais avec des conditions opératoires différentes peuvent être projetés pour tester la validité de cette démarche de suivi. Tout d'abord, l'essai 8 a été projeté. Pour rappel, le ratio alcène/SiH était similaire (1.26) mais la quantité de platine était différente (1.8 ppm contre 5 ppm pour les NOCs) ce qui n'avait pas permis d'avoir une réaction totale. Afin de juger de la qualité de la projection d'un point de vue statistique, la distance par rapport à la trajectoire modèle et les résidus F [75] sont étudiées. La Figure 46 montre que ces deux paramètres sont initialement en-dessous de la limite d'acceptabilité. A partir d'un temps relatif de 5 la distance au modèle est au-dessus de la limite d'acceptabilité, tandis que les résidus f sortent de cette limite pour un temps relatif de 15. Ces observations montrent que l'essai n'est pas compris dans l'intervalle de confiance de notre trajectoire golden batch.

Pour aller plus loin dans la compréhension, la Figure 47 montre la projection de l'essai 8 sur la trajectoire golden batch. Le début de la réaction n'est pas compris dans l'intervalle de confiance défini, reste partiellement dans cet intervalle puis sort de nouveau de l'intervalle et ne retrouve plus la trajectoire golden batch. Pour mieux comprendre cette trajectoire, les CPs sont affichés en fonction du relative time, Figure 48. Sur la CP1, la projection de l'essai 8 reste dans l'intervalle de confiance mais ne dépasse pas un relative time de 30. Ceci s'explique par le fait que la réaction n'est pas totale et donc elle reste à un état peu avancé sur la trajectoire golden batch. Du côté de la CP2, à partir d'un relative time de 10, l'essai 8 sort de l'intervalle de confiance. Dans cet essai, la température a été

augmentée jusqu'à 90°C (Figure 49) alors que le taux d'avancement de la réaction était faible. Ces 2 conditions expliquent pourquoi l'essai 8 sort de l'intervalle de confiance sur la CP2.

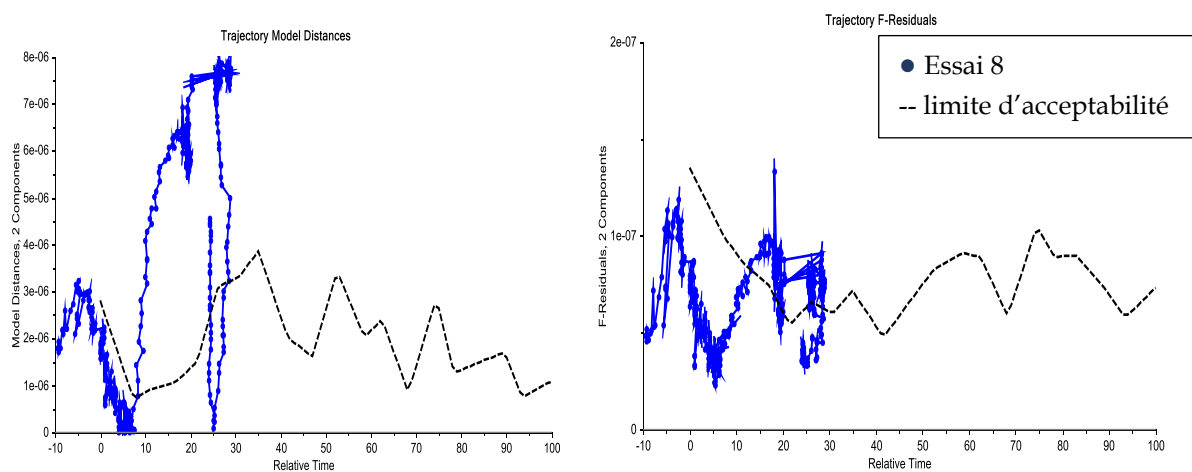


Figure 46: Distance au modèle et résidus f pour l'essai 8

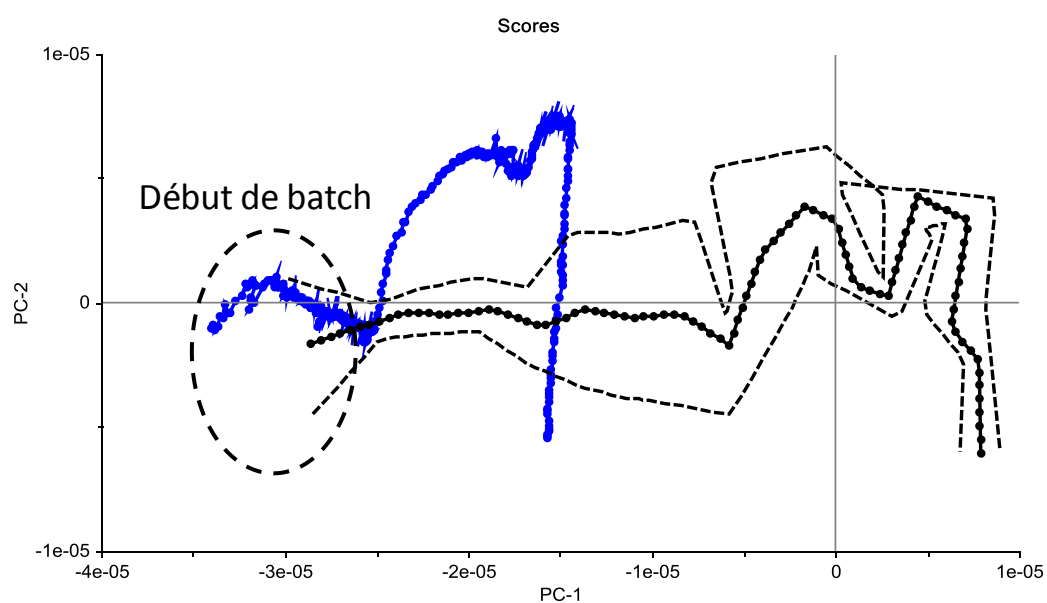


Figure 47: Projection de l'essai 8 sur la trajectoire de référence établie avec les NOCs

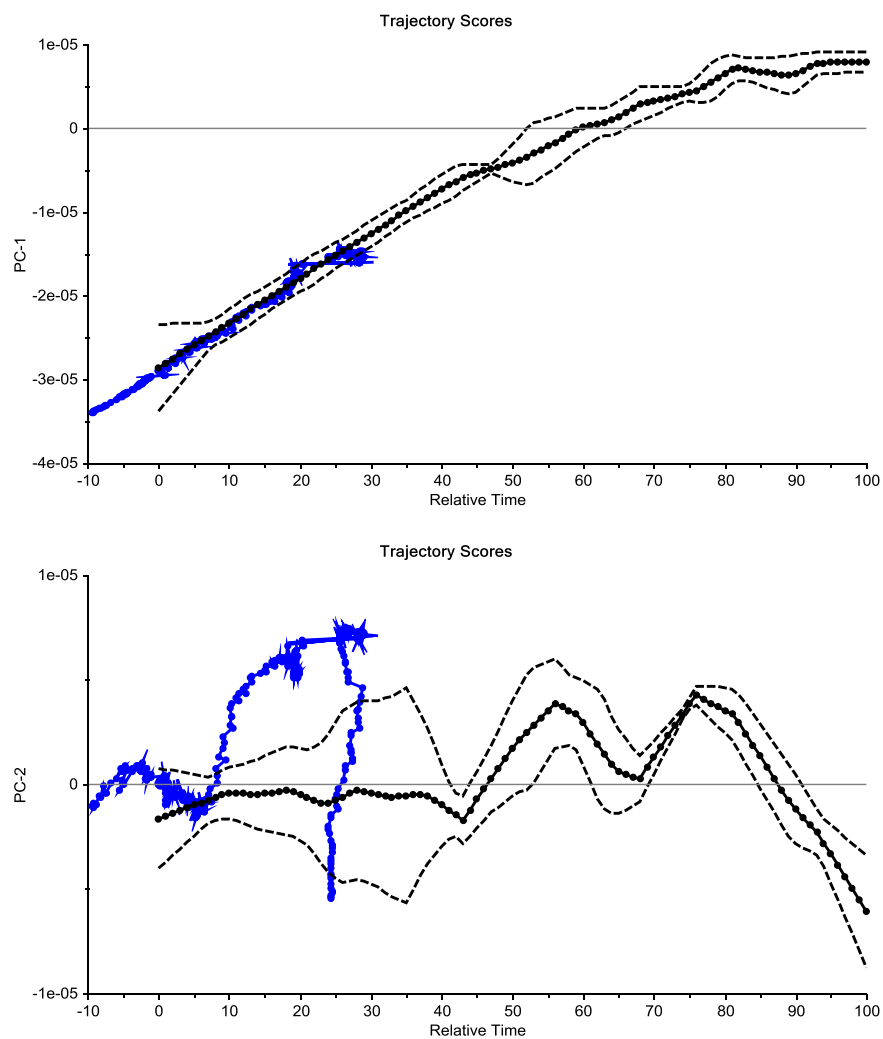


Figure 48: Projection de l'essai 8 (bleu) sur la trajectoire golden batch (noir) avec son intervalle de confiance sur les CP1 et CP2 en fonction du temps relatif (ou relative time)

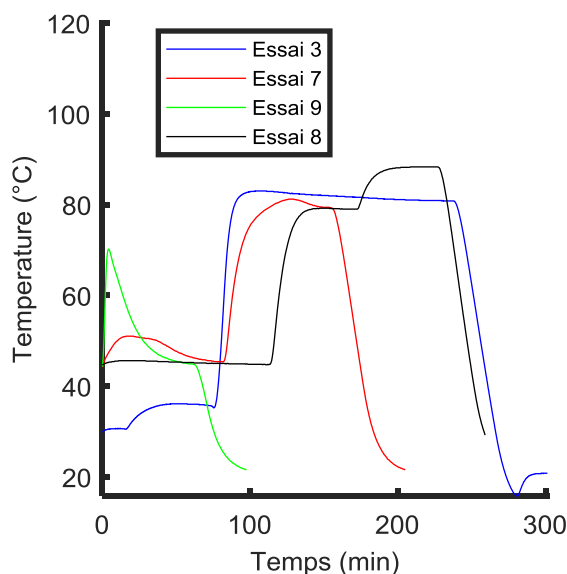


Figure 49: Profil de température de l'essai 8 par rapport aux essais NOCs (3, 7 et 9)

Une autre projection des essais 5, 6 et 11 est faite sur la trajectoire golden batch. Ces essais possèdent un ratio alcène/SiH différent des NOCs (ratio de 1 contre 1.26 pour les NOCs). La distance au modèle et les résidus F, Figure 50, sont bien au-dessus de la limite d'acceptabilité ce qui montre que les essais ne suivent pas la trajectoire golden batch.

La Figure 51 montre la projection des trois essais sur la CP1 et la CP2 en fonction du relative time. Sur la CP1, la projection des trois essais reste dans l'intervalle de confiance et suit la trajectoire jusqu'au bout. Cependant, les projections sur la CP2 montrent que l'essai 5 est hors de l'intervalle de confiance jusqu'à un relative time 70 puis rentre dans cet intervalle. Il est également important de noter que l'essai 11 n'a que 6 données avant d'atteindre un relative time de 80. En effet, dans cet essai, la cinétique de réaction était très importante et la réaction s'est déroulée rapidement (Figure 52). Dans ce cas, l'aspect temporel s'observe à travers la densité de points sur un intervalle donné de la trajectoire : plus il y a de points dans un intervalle fixe, plus la propriété étudiée évolue lentement.

Ces projections montrent que le changement de ratio est donc bien un paramètre qui peut être dissocié par la BSPC sur les données Raman.

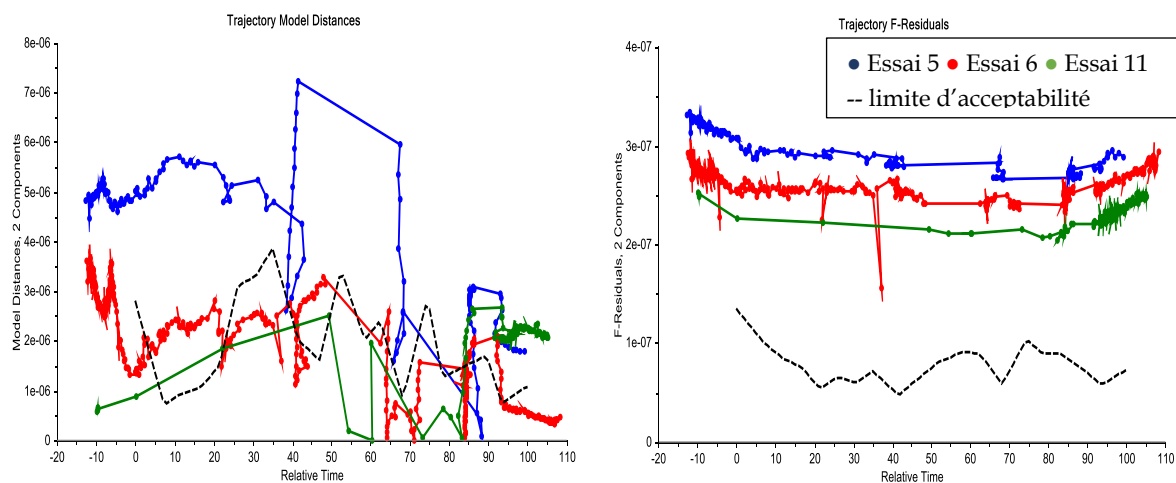


Figure 50: Distance au modèle et résidus f pour la projection des essais 5, 6 et 11

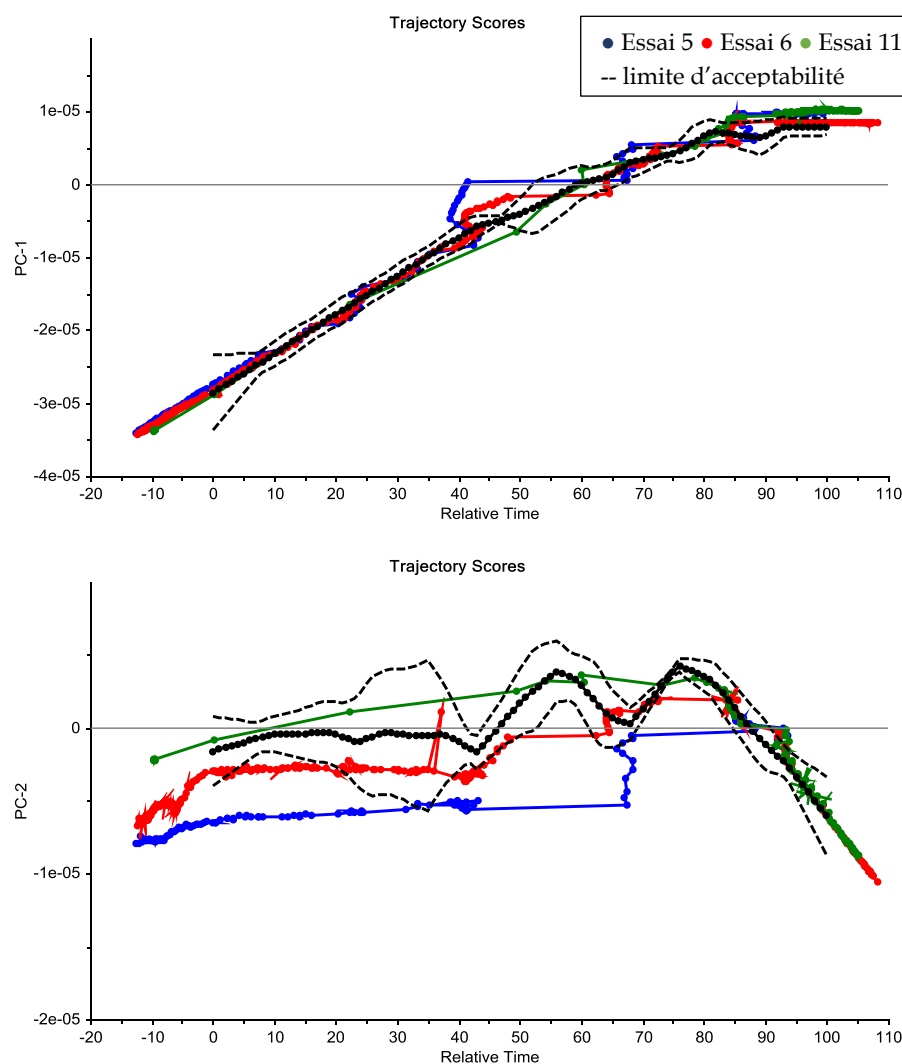


Figure 51: Projection des essais 5 (bleu), 6 (rouge), 11 (vert) sur la trajectoire golden batch (noir) avec son intervalle de confiance sur les CP1 et CP2 en fonction du temps relatif (ou relative time)

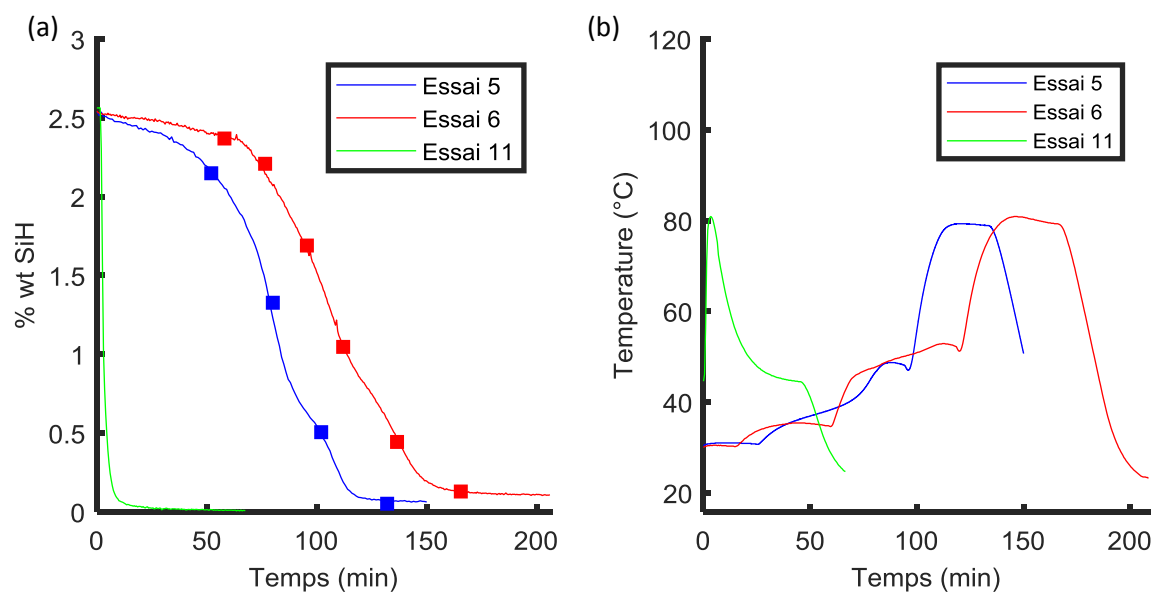


Figure 52: (a) Evolution de la fraction massique de silane et (b) profils de température des essais 5, 6 et 11

2.4.2. Modèle BSPC combinant Raman et température

La définition d'une trajectoire par l'intermédiaire des données Raman prétraitées a permis d'avoir une trajectoire golden batch combinant l'avancement de la réaction et le profil de température. L'objectif ici est d'étudier si l'ajout de la donnée de température peut apporter un plus à la construction de la trajectoire, sachant que l'information est déjà largement présente dans les spectres Raman (CP2 = 12 %). La manière la plus simple de combiner les données est la méthode de "dépliage" où les types de données sont placées les unes à la suite des autres ce qui donne un nombre de variable égal à la somme de toutes les variables. La mesure de température est ici placée en fin de spectre Raman prétraité. Les valeurs de température ne sont pas du même ordre de grandeur que celles des spectres. Il est donc nécessaire d'uniformiser les données pour ne pas donner trop de poids au Raman ou à la température afin de ne pas perdre l'intérêt de combiner les données. La solution proposée ici est de définir un intervalle de mesure commun à la température et au Raman, soit un minimum et un maximum similaires plus communément appelé normalisation par bloc. La température a donc été normalisée pour que le maximum de température d'un essai soit égal au maximum du spectre Raman correspondant. Une fois cette phase d'harmonisation des données faite, la définition de la trajectoire golden batch peut être réalisée.

La Figure 53a montre tout d'abord l'ACP de la combinaison des données. L'allure est similaire à celle observée avec les données Raman seules. Cependant, la trajectoire golden batch, Figure 53b, présente des différences avec celle observée précédemment. En effet, le pourcentage d'information de la CP1 est passé de 86 % à 55 % tandis que pour la CP2 le changement a été de 12 % à 42 %. La CP1 représente

toujours l'avancement de la réaction et la CP2, l'effet de température. Beaucoup plus de poids est donné à la température avec ce modèle ce qui est cohérent avec l'ajout de la mesure de température aux données. Dans cette configuration, la trajectoire golden batch a une forme tortueuse particulièrement en milieu de trajectoire. Pour mieux comprendre cette trajectoire, les CPs en fonction du relative time peuvent être étudiées, Figure 54. Tout d'abord, il est important de noter que les 3 essais (3, 7 et 9) restent constamment dans l'intervalle de confiance avec des sauts d'états à certains endroits. La CP1 et CP2 montrent que la trajectoire de l'essai 7 passe à un temps relatif de 20 à 60 (saut d'état) mais ensuite elle évolue en retournant vers de plus petits temps relatifs, *relative times*. Ce retour en arrière peut s'expliquer par la période de refroidissement qui a lieu au cours de l'essai 7 lorsqu'il n'y a plus d'exothermie. Cependant, cet effet n'est pas observé pour l'essai 9 lorsque la température chute en absence d'exothermie. Par la suite, la trajectoire de l'essai reprend une trajectoire acceptable. L'effet de température est trop important dans cette trajectoire golden batch ce qui explique ce retour vers de plus petits *relative times*. De plus, avec cette trajectoire atypique, entre un relative time de 60 et 69 mais aussi entre 71 et 75, la trajectoire ne représente aucun état car il y a une absence totale de données. L'ajout de la température ne permet donc pas d'améliorer la trajectoire golden batch définie par Raman car l'effet de température est trop important.

La modélisation basée sur le Raman avait réussi à concilier les trois essais NOCs pour définir une trajectoire commune malgré les écarts de profil de température mais ce n'est plus possible dans ce cas où cette part d'information est augmentée.

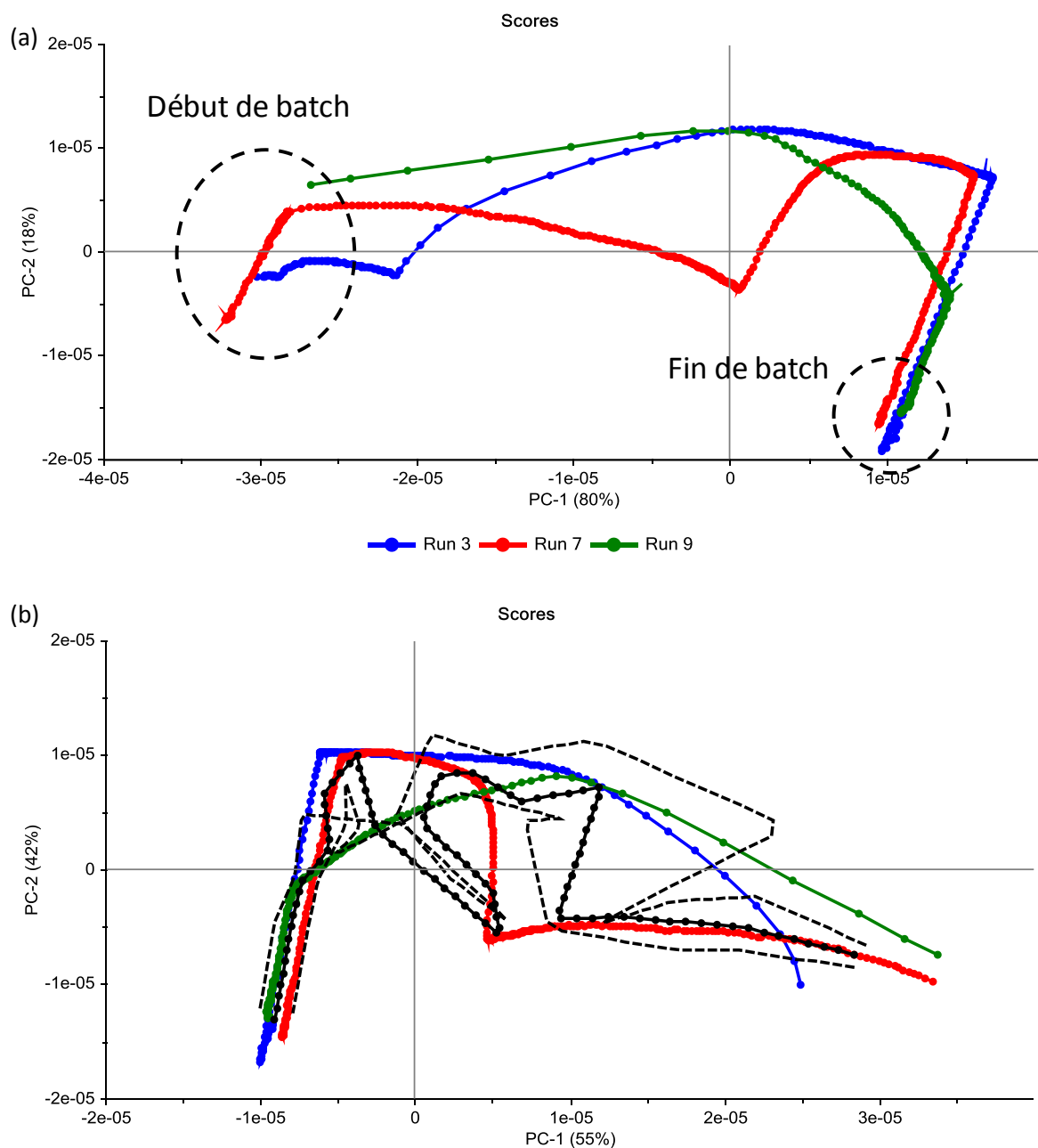


Figure 53: (a) ACP réalisée sur la combinaison Raman/température avec les essais 3, 7 et 9 définis comme NOCs, (b) trajectoire ACP recalculée à partir de la même base de données

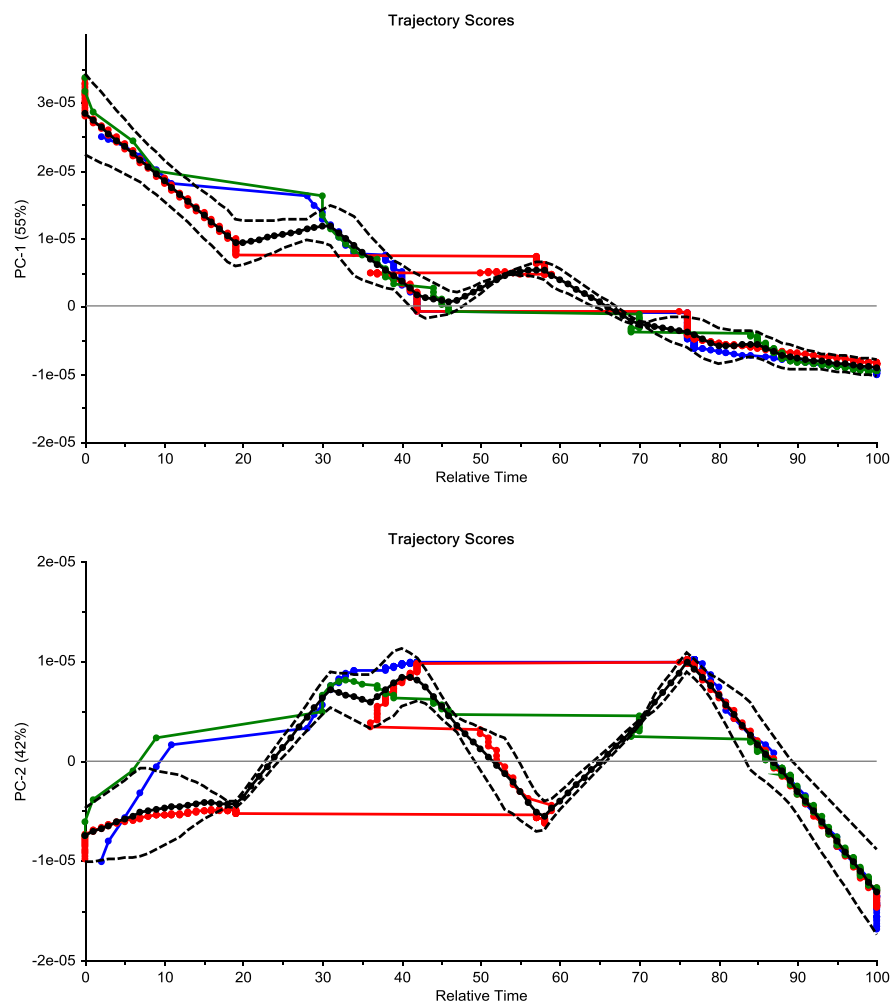


Figure 54: Trajectoire issue de la combinaison Raman/Température des essais 3 (bleu), 7 (rouge) et 9 (vert) sur les CP1 et CP2 en fonction du temps relatif (ou relative time)

2.4.3. Modèle BSPC à partir des données PIR

2.4.3.a. Définition de la trajectoire

De la même façon que pour les données Raman, la BSPC a été appliquée sur les données PIR prétraitées avec la même réduction de zone spectrale. La Figure 55a montre le premier passage, avec l'ACP des essais 3, 7 et 9 avec une tendance similaire à celle observée par Raman. Le calcul de trajectoire, Figure 55b, montre une trajectoire plutôt simple et guidée par l'essai 7. Cependant les intervalles de confiance sont difficilement définis avec une boucle pour la limite de l'intervalle inférieure. Malgré les efforts fournis pour obtenir une visualisation multidimensionnelle de cette trajectoire, la visualisation en 2D de cette trajectoire n'est pas optimale. Par ailleurs, la trajectoire définie pendant la phase de refroidissement (fin d'essai) ne semble prendre en compte qu'un essai (le 9) sur les trois. Le nombre de grid défini, qui est de 20 pour rappel, pourrait être trop grand pour les données utilisées. Avec un nombre de grids trop important, la trajectoire obtenue peut être tortueuse car une surexploitation de

l'ACP est faite. Une trajectoire a donc été établie avec un grid de 10, Figure 55c. Dans ces conditions, la trajectoire golden batch reste similaire mais cette fois-ci l'intervalle de confiance est plus facile à appréhender. Cette fois-ci, la phase de refroidissement est bien incluse dans l'intervalle de confiance.

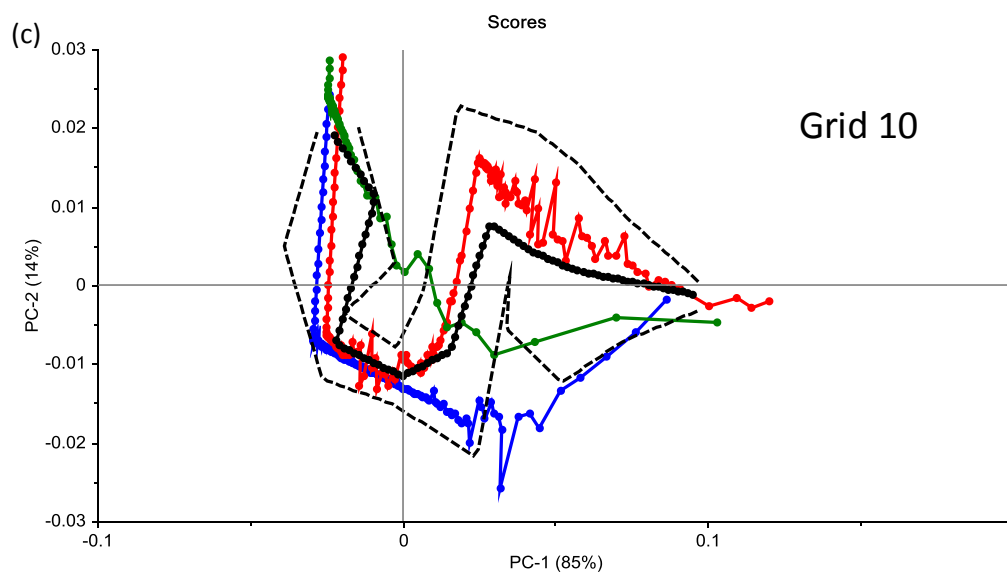
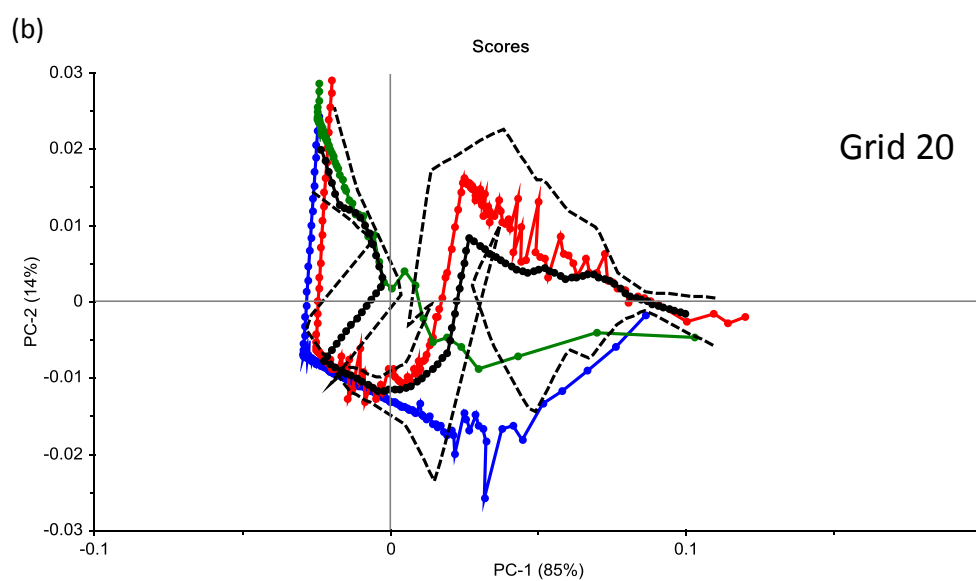
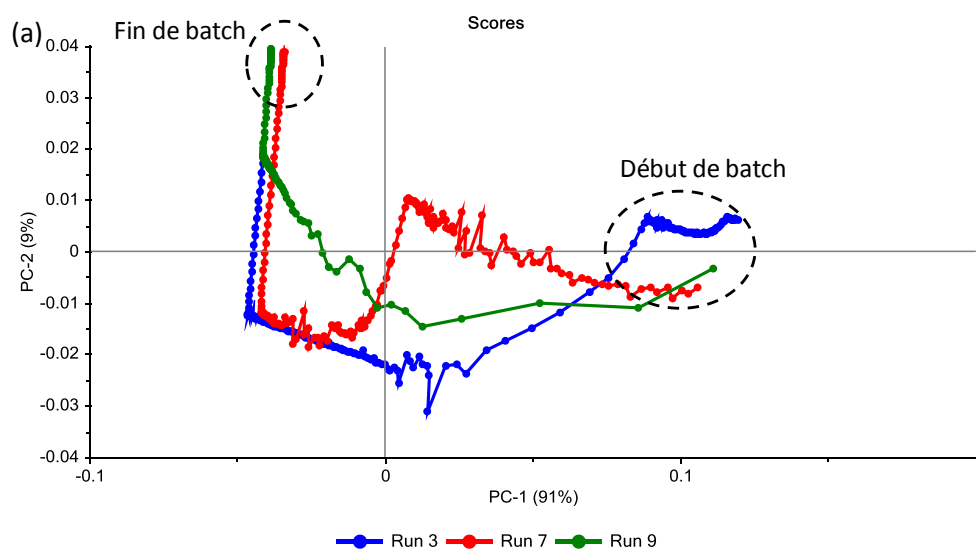


Figure 55: (a) ACP réalisée sur les données PIR avec les essais 3, 7 et 9 définis comme NOCs, (b) trajectoire ACP recalculée avec un grid de 20, (c) trajectoire recalculée avec un grid de 10

2.4.3.b. Projection des autres essais

De la même façon que pour les données Raman, les essais 5, 6 et 11 ont été projetés sur cette trajectoire golden batch.

La distance au modèle et les résidus F (Figure 56) sont bien au-dessus de la limite d'acceptabilité. Tout comme le Raman, le PIR n'inclue pas ces essais dans la limite d'acceptabilité, qui ont pour rappel un ratio alcène/SiH différents des essais NOCs. Ces graphiques expriment surtout et avant tout un très grand bruit et une très grande difficulté à interpréter les batchs avec la notion de relative time telle qu'elle est proposée pour le calcul de la trajectoire. Il n'est donc pas nécessaire de projeter les essais au vu de la qualité de la distance au modèle et des résidus F.

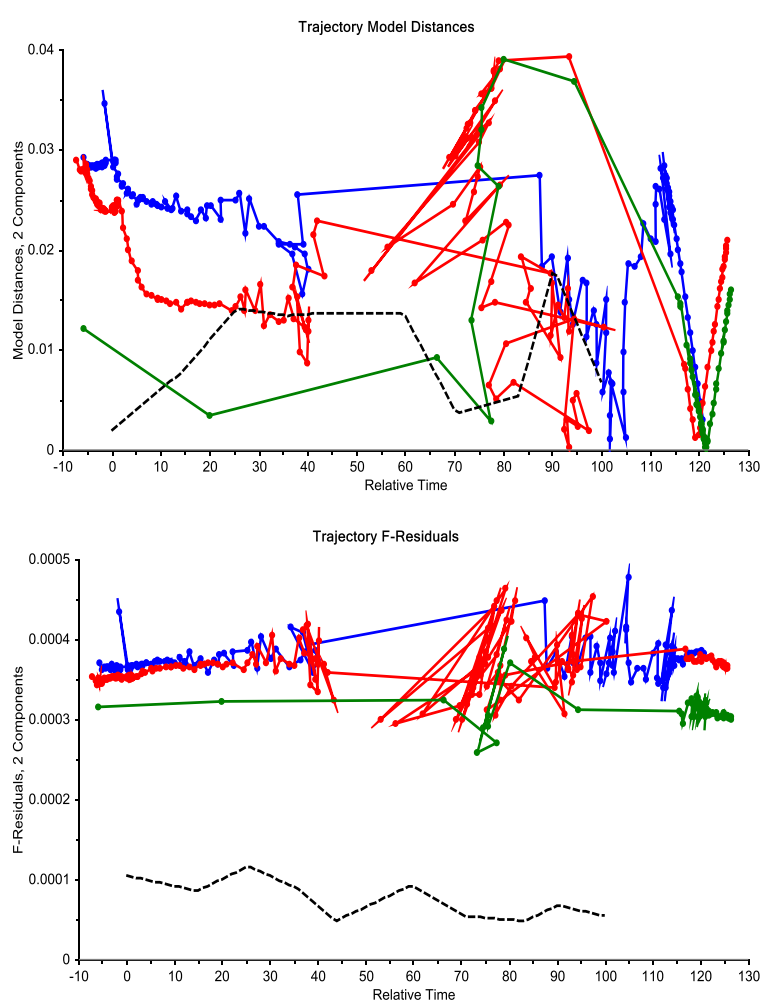


Figure 56: Distance au modèle et résidus F des projections des essais 5 (bleu), 6 (rouge) et 11 (vert) à partir des données PIR

2.4.4. Modèle BSPC combinant Raman, PIR et température

2.4.4.a. Définition de la trajectoire

Des modèles ont été établis pour chacune des spectroscopies séparément. L'objectif de cette partie est de combiner toutes les mesures en ligne réalisées lors des essais. Le Raman, le PIR et la température sont donc combinés pour définir une trajectoire. Comme pour la combinaison Raman/température, les données sont dépliées avec les variables les unes à la suite des autres. Le maximum de chacun des blocs de données (Raman, PIR et température) a été ramené à un maximum commun, soit une normalisation par bloc comme précédemment. La Figure 57a montre l'ACP appliquée sur la combinaison de données qui a des similitudes propres à chacune des trajectoires avec les données seules. Pour le calcul de la trajectoire, un grid de 10 a été utilisé car l'étude des données PIR a montré qu'un grid plus élevé n'était pas adapté pour les données PIR. La Figure 57b montre cette trajectoire golden batch avec une allure beaucoup plus simple que les autres établis. Cependant, en comparant l'ACP initiale à la trajectoire obtenue, nous pouvons observer qu'elles sont différentes dans les trajectoires des essais, notamment du fait que les CPs ont des pourcentages d'information différents avec pour la CP1 un passage de 93 % à 59 % et pour la CP2 de 6 % à 36 %. En regardant de plus près les données, le calcul de la trajectoire golden batch n'a pas inclus le début des batchs comme vérifier sur la Figure 57c. Le début des essais se trouve bien en dehors de la trajectoire définie qui n'a donc pas inclus le début de réaction. Cependant, les débuts de réaction sont proches sur la projection et la trajectoire aurait dû les intégrer. Le fait que l'essai 7 présente un écart important par rapport aux autres essais juste avant que la trajectoire golden batch soit définie pourrait en être la raison principale.

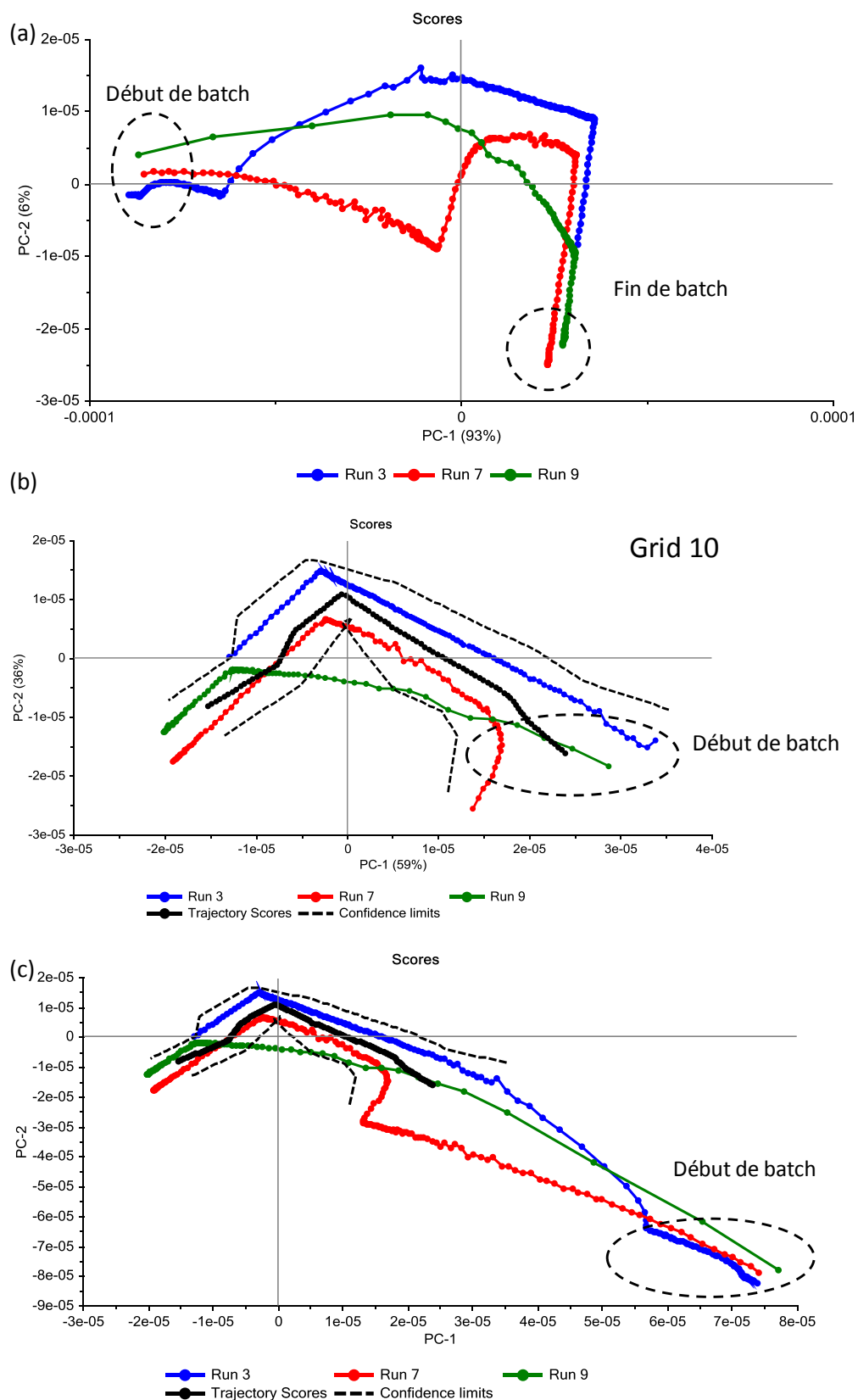


Figure 57: (a) ACP réalisée sur la combinaison Raman/PIR/température avec les essais 3, 7 et 9 définis comme NOCs, (b) trajectoire ACP recalculée à partir de la même base de données, (c) projection des essais 3, 7 et 9 sur la trajectoire golden batch

2.4.4.b. *Projections des autres essais*

Malgré l'absence du début de réaction dans la trajectoire golden batch, les projections des autres essais ont été réalisés. La Figure 58 montre la distance au modèle et les résidus F de la projection de l'essai 8. Ces deux paramètres ne coïncident pas du tout au niveau de l'intervalle de relative time défini avec la trajectoire golden batch, avec des valeurs négatives de relative time. En l'occurrence, la réaction n'était pas totale pour l'essai 8 tandis que la trajectoire golden batch ne contient pas le début de réaction ce qui explique un relative time négatif avec des propriétés qui sont hors de la plage des propriétés couverte par la trajectoire. Cet essai a eu un faible avancement de réaction, ce qui ne lui permet pas d'atteindre l'intervalle de relative time établi et montre les limites de cette projection pour le début de réaction qui n'est pas inclus. L'étude de la trajectoire sur les CP1 et CP2 n'a donc pas de sens ici car la projection se retrouve totalement en dehors de la trajectoire définie.

De la même façon, la distance au modèle et les résidus f sont étudiés pour les projections des essais 5, 6 et 11 (ratio alcène/SiH différent des NOCs), Figure 59. De la même façon, les valeurs négatives de relative time sont dues à l'absence de début de réaction dans la trajectoire golden batch. Pour les deux paramètres, les valeurs sont bien au-dessus de la limite d'acceptabilité pour les 3 essais lorsque les données sont dans la zone de la trajectoire golden batch. Il est difficile de juger des valeurs qui n'ont pas de limite d'acceptabilité associée même si elles semblent relativement élevées. La combinaison des spectroscopies PIR et Raman n'apporte pas d'avantages dans cette situation et ne fait, au contraire, qu'une accumulation des problématiques de chacune des techniques.

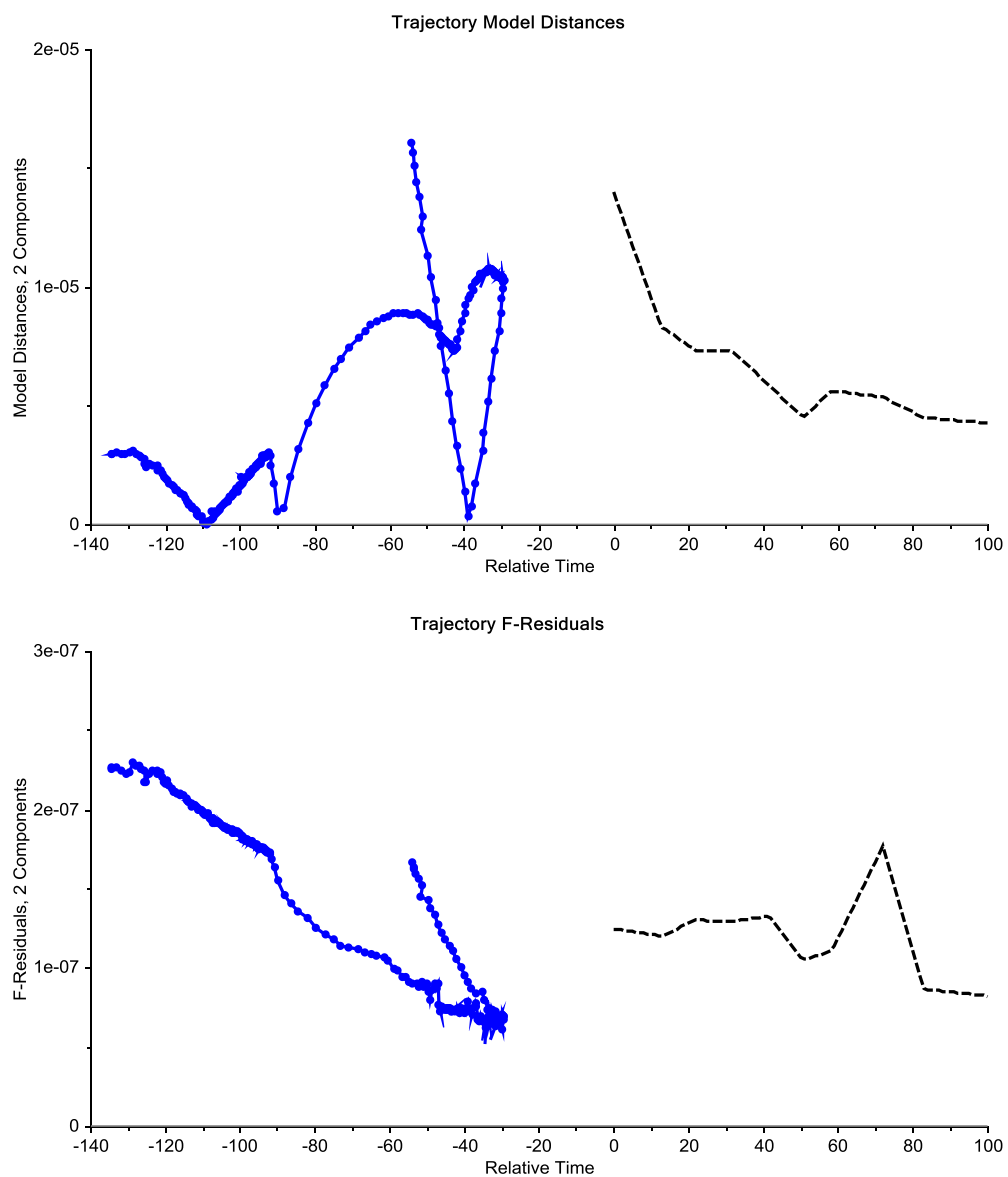


Figure 58: Distance au modèle et résidus f pour la projection de l'essai 8 à partir de la combinaison des données Raman, PIR et de température

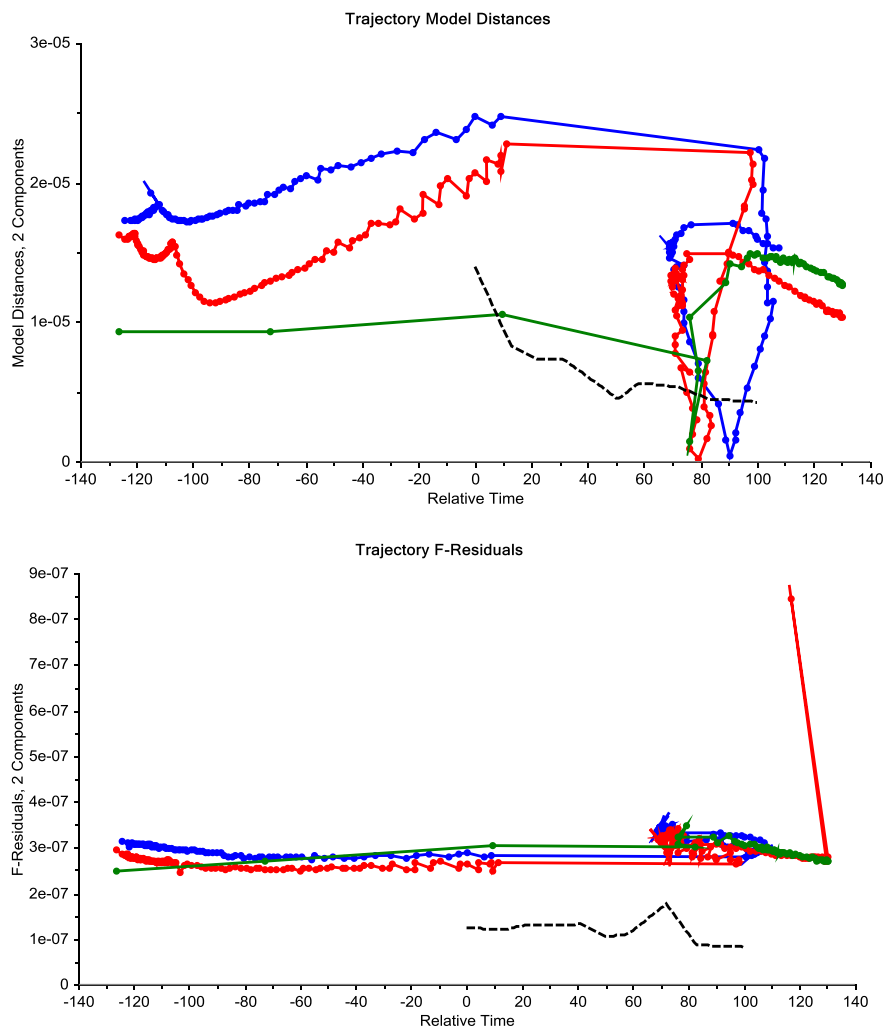


Figure 59: Distance au modèle et résidus f pour la projection des essais 5, 6 et 11 à partir de la combinaison des données Raman, PIR et de température

Avec ce travail sur la BSPC sur un cas de suivi de procédé homogène, mais complexe car les essais sont pilotés manuellement en température, nous avons pu mettre en avant différents éléments qui illustrent l'apport de cet outil pour le pilotage d'un procédé :

- Un calcul de trajectoire à partir des données spectrales brutes ne donne rien ;
- L'abondance d'information redondante et non pertinente pour le calcul de la trajectoire (avec la température ici) ne permet pas d'établir une trajectoire avec si peu de données ;
- Un juste équilibre doit être fait entre les sources d'information (comme pour le Raman qui après prétraitement contient majoritairement de l'information chimique et devient moins sensible à la température) pour obtenir une trajectoire contenant l'essentiel nécessaire pour obtenir un essai réussi. Une échelle de temps relatif et des CPs peuvent ainsi être définies pour projeter les autres essais.

2.5. Conclusions et perspectives

Cette étude sur le suivi *in situ* d'une hydrosilylation a permis de mettre en avant l'apport de l'analyse en ligne dans une telle réaction.

Tout d'abord, des modèles de quantification des silanes et des alcènes ont pu être établis par Raman et PIR. Ces modèles de suivi *in situ* ont permis d'avoir une meilleure compréhension de la réaction en étudiant notamment les cinétiques de réaction en temps réel tout en détectant rapidement le lancement de la réaction, étape clé de la réaction. Les modèles ont confirmé que la quantité de platine ou encore la température sont des paramètres influençant directement la cinétique de réaction. La qualité de l'alcène utilisé est également de première importance pour gérer le lancement de la réaction. Il est ainsi important de minimiser les contacts avec l'air du produit en réalisant par exemple un inertage du récipient avec un gaz tel que l'azote. L'étude du ratio alcène/SiH a montré que sans excès d'alcène, la réaction pouvait être totale ou quasi totale. La limite de détection des appareils n'a pas permis de juger si la réaction était vraiment totale.

Cette étude a également permis de comparer deux outils spectroscopiques, le Raman et le PIR. Le Raman a permis d'établir des modèles de façon plus simple, notamment pour les silanes avec un modèle univarié. Les deux spectroscopies sont affectées par la température mais le PIR est le plus affecté et même après prétraitement, cet effet est visible sur ses prédictions d'alcène notamment. Dans nos conditions, le Raman semble donc le plus adapté et le plus simple d'utilisation.

L'analyse *in situ* a ensuite été utilisée sur le procédé en continu de cette réaction. Les modèles de calibration établis en batch ont pu être utilisés et ont permis de contrôler la quantité de silane pour éviter une accumulation de celle-ci. Trois sondes Raman ont été installées simultanément pour avoir des mesures à différents endroits du procédé en continu, qui définissent trois avancements différents de la réaction ce qui a permis d'avoir un contrôle total du procédé. Pour des raisons de confidentialité ces résultats ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

L'analyse non supervisée a également montré des résultats encourageants. Tout d'abord, l'ACP a permis de choisir les bons prétraitements à effectuer pour minimiser les effets de température. Dans le cas des modèles de quantification, ces effets doivent être minimisés tandis que pour l'analyse non supervisée, il s'agit d'une source d'information à prendre en compte, mais que nous souhaitons contrôler. L'utilisation de la BSPC, basée sur l'ACP, a ainsi permis d'établir une trajectoire golden batch comprenant à la fois l'avancement de la réaction et la température à partir des données Raman ou des données PIR. L'apport principal de la BSPC est basé sur l'affranchissement de l'aspect temporel pour le suivi de la réaction qui permet d'étudier des batchs à durées très variables sur une même échelle commune avec le temps relatif. La combinaison du Raman, du PIR et de la température n'a pas pu

établir une trajectoire sur l'ensemble de la réaction mais seulement la fin de réaction. En effet, l'écart en début de réaction entre les essais utilisés pour construire la BSPC était trop important pour obtenir une trajectoire moyenne. Dans la perspective de combinaison d'autres données pour la BSPC, l'analyseur ou capteur choisi doit donner une information complémentaire (non présente dans les autres analyseurs) et fiable afin d'avoir la trajectoire golden batch la plus complète possible. Par exemple, la mesure de viscosité peut apporter une source de variabilité supplémentaire et ainsi affiner encore plus la trajectoire golden batch. Cette information est présente dans les données PIR [76] ce qui permettrait donc de lui donner plus de poids.

L'étude d'une polymérisation en milieu homogène a ainsi montré de bonnes perspectives pour l'utilisation de l'analyse supervisée et non supervisée. Un milieu plus complexe, avec une co-polymérisation en émulsion, est présentée dans le prochain chapitre pour tester de nouveau les approches supervisées et non supervisées, dans un milieu hétérogène dans ce cas.

Chapitre 3 : Suivi *in situ* par spectroscopies d'une copolymérisation en émulsion

3.1. Introduction

3.1.1. La polymérisation en émulsion

Dans le deuxième chapitre, l'analyse en ligne a été déployée dans le cas d'une polymérisation en milieu homogène où seules les propriétés chimiques varient et sont d'intérêt. Ce type de polymérisation ne représente qu'une partie des polymérisations exploitées en milieu industriel. En effet, les polymérisations en milieu dispersé, ou hétérogène, représentent une partie importante des réactions employées. Les polymérisations en émulsion ou en suspension sont hétérogènes avec la réaction qui se déroule dans la phase dispersée. Dans notre cas, l'intérêt est porté sur la polymérisation en émulsion.

La polymérisation en émulsion permet d'obtenir des polymères avec une importante diversité de propriétés engendrant aussi bien la production d'adhésifs, de caoutchouc de synthèse (polybutadiène), de peintures acryliques (acrylates) ou encore de plastiques (Polychlorure de vinyle – PVC- ou polystyrène par exemple). Dans certains cas, un seul monomère peut être utilisé mais il y a la possibilité d'utiliser plusieurs monomères pour réaliser une co-polymérisation. La co-polymérisation permet, en faisant varier le ratio des co-monomères mis en jeu, d'obtenir une encore plus grande variété de propriétés. Le changement de ce ratio permet de modifier la température de transition vitreuse T_g du copolymère formé. Cette T_g correspond à la température de passage du polymère de l'état vitreux ($T_{\text{réaction}} < T_g$) à un état plus mou ($T_{\text{réaction}} > T_g$). L'équation de Fox [77] (équation 5) donne une approximation de la T_g du copolymère en fonction de la composition en co-monomère :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\% \text{monomère 1}}{T_{g, \text{monomère 1}}} + \frac{\% \text{monomère 2}}{T_{g, \text{monomère 2}}} \quad (5)$$

Plusieurs mécanismes réactionnels existent pour les polymérisations mais dans le cas d'une polymérisation en émulsion, il s'agit d'une polymérisation radicalaire signifiant que la chaîne de polymérisation se forme par l'intermédiaire de radicaux. Trois principales étapes ont lieu durant une polymérisation radicalaire [78] (schématisées Figure 60) :

- L'initiation : Dans cette première phase, un radical primaire se greffe sur une molécule de monomère pour former ce que l'on appelle un oligomère. Il s'agit donc d'un début de chaîne sous forme radicalaire. Mais avant cette initiation il est nécessaire de générer les radicaux primaires via un amorceur qui va se décomposer en ces radicaux. En général, deux mécanismes de décomposition existent. La plus fréquente est la décomposition thermique qui va permettre

d'activer l'initiateur à partir d'une certaine température et de le décomposer en radicaux, en chauffant la réaction. Les plus couramment utilisés sont le peroxyde de benzoyle, l'AIBN (azobisisobutyronitrile, soluble dans l'huile et utilisé pour les émulsions inverses) ou les persulfates. Il y a également les réactions redox qui permettent de générer les radicaux primaires ;

- La propagation : Une fois que l'oligomère est formé, d'autres monomères vont venir s'implémenter dessus pour former une chaîne radicalaire de plus en plus longue. C'est en général une étape assez rapide ;
- La terminaison : Pour former un polymère, la chaîne en croissance doit se terminer en désactivant sa partie radicalaire. Deux phénomènes de terminaison sont possibles. Une réaction de recombinaison peut avoir lieu au sein de laquelle deux radicaux vont se rencontrer pour former une liaison covalente et ainsi obtenir une chaîne de polymère. Une réaction de dismutation peut également avoir lieu et dans ce cas, il y a un échange d'hydrogène pour désactiver la chaîne et ainsi obtenir deux chaînes de polymérisation. La réaction par recombinaison est le type de terminaison majoritairement présent.
- Le transfert au monomère : La chaîne radicalaire en croissance pourrait éventuellement se terminer par une réaction de transfert au monomère. Le monomère radicalaire quant à lui peut commencer une nouvelle chaîne. L'importance de cette réaction dépend du monomère utilisé.

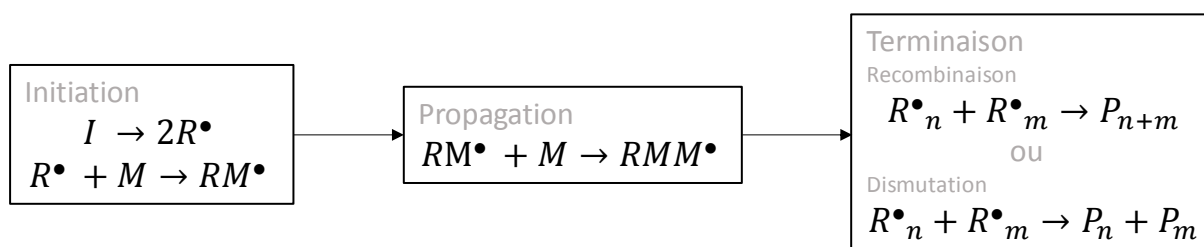


Figure 60: Schéma des trois étapes principales d'une polymérisation radicalaire

La polymérisation en émulsion respecte donc ces étapes d'une réaction radicalaire tout en ayant ses propres spécificités. Avant de décrire le mécanisme de la réaction, il est nécessaire de définir ce qu'est une émulsion. Une émulsion est un mélange de deux liquides non miscibles, généralement une phase aqueuse et une phase organique (ou huileuse), stabilisé sous l'effet de l'agitation et de l'ajout d'un tensioactif. Le tensioactif va réduire les tensions de surface entre les deux phases pour former des gouttelettes qui vont stabiliser l'émulsion. Les tensioactifs sont composés d'une tête hydrophile et d'une chaîne lipophile. L'échelle HLB (balance hydrophile lipophile), avec des valeurs comprises entre

1 et 20, permet de définir quelle est la nature dominante du tensioactif [79]. Une émulsion huile dans eau nécessite un tensioactif de HLB élevée tandis qu'une émulsion eau dans huile nécessite un tensioactif de HLB faible. Deux émulsions sont ainsi distinguées avec la première étant une émulsion directe et la seconde une émulsion inverse (Figure 61). Un autre point important par rapport au tensioactif est sa concentration dans le milieu. Chaque tensioactif a une concentration micellaire critique (CMC) qui est la concentration minimale pour avoir la formation de micelles, qui sont une agglomération de tensioactif, dans le milieu.

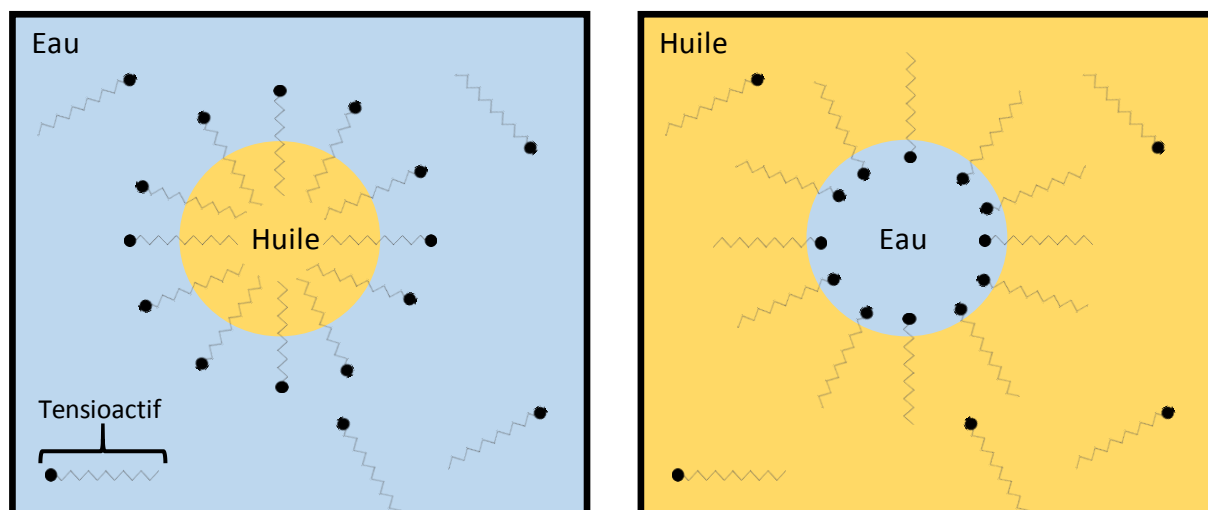


Figure 61: schéma d'une émulsion directe (huile dans eau) et d'une émulsion inverse (eau dans huile)

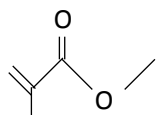
Tous les éléments listés ci-dessus (composition en monomères, choix du tensioactif et de sa concentration, choix de l'initiateur pour former des radicaux) donnent de nombreuses possibilités de réaction. Les étapes de la polymérisation en émulsion sont les suivantes :

- La décomposition de l'amorceur a lieu dans l'eau, et le radical primaire formé réagit avec le monomère solubilisé dans l'eau. Après quelques étapes de propagation, la chaîne atteint sa solubilité maximale (en fonction du monomère utilisé) et migre vers un milieu hydrophobe : principalement les micelles en début de la réaction, et ensuite vers les particules lorsqu'elles sont formées. S'il n'y en a pas, la chaîne précipite en formant une particule. La nucléation dans les gouttelettes est beaucoup moins probable car elles ont une surface d'échange moins importante en comparaison aux micelles.
- La nucléation de particules qui peut se faire selon deux mécanismes. La nucléation homogène correspond à l'étape de précipitation d'une chaîne en croissance dans l'eau. Elle peut avoir lieu tout au long de la réaction, en fonction de la solubilité du monomère. La nucléation micellaire a lieu quand la concentration de tensioactif est supérieur à la CMC, principalement

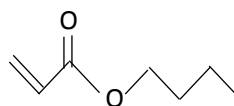
en début de réaction. Seulement une partie des micelles se transforme en particules lorsque les radicaux entrent au sein des micelles, et le reste se désintègre pour stabiliser les particules formées.

- La croissance des particules : les radicaux formés dans l'eau continuent à migrer vers les particules et réagissent avec le monomère présent dedans. Le monomère consommé dans les particules est remplacé par du monomère provenant des gouttelettes, par diffusion à travers l'eau. Un équilibre thermodynamique supposé peut avoir lieu rapidement entre l'eau, les particules et les gouttelettes de monomère. Tant que la concentration totale en monomère est supérieure à la concentration de saturation dans les particules et l'eau, la présence des gouttelettes est prolongée. Cette étape est appelée l'intervalle II, l'intervalle I étant l'étape de nucléation. Quand la quantité de monomère devient inférieure à celle nécessaire pour saturer les particules et l'eau, les gouttelettes disparaissent ; cette étape s'appelle l'intervalle III. La réaction se poursuit afin de consommer le monomère présent dans les particules. Pendant la croissance, la particule est alimentée en radicaux, mais les radicaux se rencontrent et se terminent comme décrit dans l'étape de terminaison ci-dessus. La vitesse de terminaison des radicaux dépend de la taille et de la viscosité dans la particule. Une terminaison rapide a lieu dans les petites particules et dans les particules gonflées en monomère où la viscosité est réduite. Quand la concentration en monomère dans la particule diminue, la viscosité augmente et la terminaison diminue entraînant un effet de gel. En plus, les radicaux monomériques peuvent désorber de la particule due à leur petite taille et leur solubilité élevée dans l'eau. Enfin, si les particules ne sont pas stabilisées suffisamment ou si elles subissent beaucoup de cisaillement, elles peuvent coaguler.

Dans notre cas, l'étude s'est portée sur une co-polymérisation en émulsion directe. Deux monomères ont été utilisés : le méthacrylate de méthyle (MMA) et l'acrylate de butyle (ABu) dont les structures sont décrites Figure 62. Ces deux monomères sont très peu solubles dans l'eau (la solubilité du MMA dans l'eau est plus élevée que l'ABu, $[M]_{\text{MMA}}^{\text{w,sat}} = 0.15 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[M]_{\text{ABu}}^{\text{w,sat}} = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ à 45°C [80]) ce qui va entraîner la formation de gouttelettes par le biais du tensioactif. La concentration en tensioactif utilisée est au-dessus de la CMC afin de réaliser une nucléation micellaire ce qui est majoritairement utilisé en industrie. Le milieu réactionnel est schématisé, Figure 63.



Méthacrylate de méthyle (MMA)



Acrylate de butyle (ABu)

Figure 62: Structures des deux monomères utilisés pour la co-polymérisation en émulsion

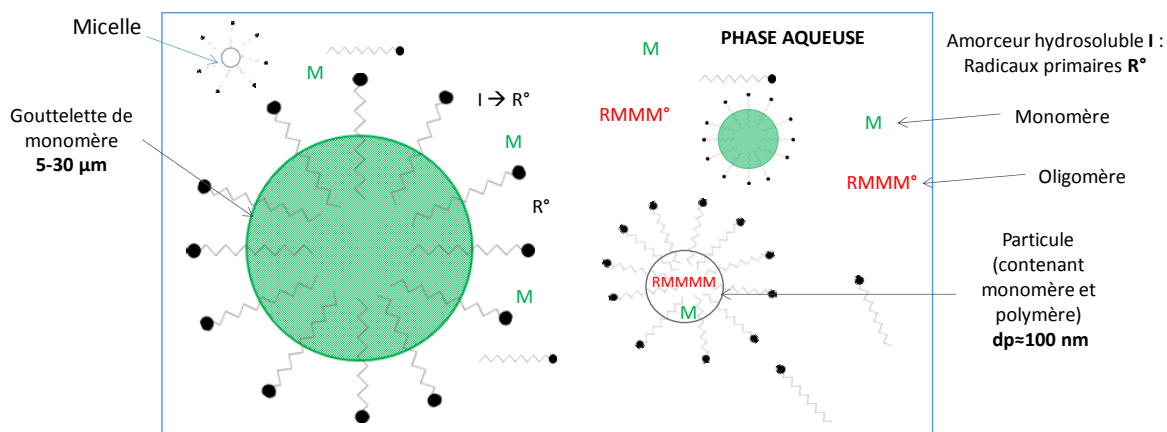


Figure 63: Schéma du milieu réactionnel de la polymérisation en émulsion

3.1.2. Caractérisation d'une polymérisation en émulsion

La description de la polymérisation en émulsion a permis de montrer l'étendue des propriétés qui peuvent être obtenues. Une caractérisation du produit final est donc nécessaire pour vérifier qu'il respecte les critères de qualité défini. Dans ce cas, la caractérisation passe par la détermination des propriétés chimiques et physiques du milieu. L'essor de la spectroscopie dans ce domaine a permis de développer des suivis en ligne des différentes propriétés, aussi bien chimiques que physiques.

Dans le cas des propriétés chimiques, le PIR a permis d'estimer la fraction massique de monomère et de polymère dans une polymérisation en émulsion de MMA [81] ou encore dans une co-polymérisation en émulsion MMA/ABu [82]. Le Raman a également permis de quantifier les fractions massiques de monomères et de polymère dans le cas d'une co-polymérisation en émulsion MMA/ABu [83] ou d'une co-polymérisation Styrène/ABu [84]. Pour la co-polymérisation en émulsion MMA/ABu, une étude [14] a permis de montrer que le Raman permet un suivi équivalent à la calorimétrie, méthode traditionnellement utilisée, voir meilleure dans les conditions de régime affamé (consommation instantanée des monomères introduits). Ces propriétés sont généralement assez communes à prédire par spectroscopies avec des outils de régression comme la PLS fréquemment employés malgré l'hétérogénéité du milieu.

La polymérisation en émulsion est une réaction hétérogène qui génère des particules ce qui nécessite également un contrôle des propriétés physiques du milieu. Ce contrôle passe par la caractérisation des particules et de leur distribution. Avec les différents phénomènes d'interaction lumière-matière, la spectroscopie permet de remonter à ces propriétés. Différentes études ont été menées avec la spectroscopie Raman pour prédire la taille des particules dans des co-polymérisation styrène/acide acrylique [85] ou styrène/ABu [84]. Les modèles ont cependant été établis dans une plage de taille de particules assez restreinte, entre 50 et 150 nm, par rapport aux procédés industriels pouvant aller jusqu'à 500 nm. La spectroscopie PIR est beaucoup plus sensible aux variations physiques du milieu et beaucoup plus d'études ont permis d'aboutir à des modèles de quantification des tailles de particules. Par exemple, cela a pu être appliqué dans le cas de co-polymérisation en émulsion styrène/ABu [86], styrène/MMA [87] et même pour des polymérisation en suspension de styrène [35] ou encore de chlorure de vinyle [36].

Dans notre étude, le suivi en ligne de la polymérisation en émulsion a été réalisée par spectroscopie Raman et par SRS, basée sur le PIR. Dans cette partie, le suivi supervisé de la réaction est tout d'abord présenté avec le développement des modèles de calibration des propriétés chimiques représentées par la fraction massique de polymère formé au cours de la réaction. Pour aller au-delà de ce qui a été trouvé dans la littérature, l'objectif est d'évaluer la SRS pour prédire la fraction massique de polymère et de comparer cette prédiction à celle obtenue par Raman dans les mêmes conditions. Le suivi des propriétés physiques est également présenté par l'intermédiaire de la taille des particules, sur une plage de tailles de particules plus importante que ce qui a été déjà été réalisé dans la littérature et en comparant différents types de diamètres. La distribution de la taille des particules a également été recalculée par l'intermédiaire des prédictions de tailles de particule. Le potentiel de la SRS a donc été évalué pour déterminer ces propriétés physiques dans une polymérisation émulsion. Dans une dernière partie, le suivi non supervisé de la réaction, par l'intermédiaire de la BSPC, est également évalué sur les données Raman et les données SRS.

3.2. Matériel et méthode

Deux plans d'expérience ont été appliqués pour la co-polymérisation en émulsion. Le premier, *ab initio*, a permis d'étudier la réaction avec certains paramètres clés, comme la vitesse d'agitation, le ratio en co-monomères ou la concentration en tensioactif. Un modèle de calibration de la fraction massique de polymère a ainsi pu être établi basé sur ces données. Le second plan d'expérience, en ensemencée, a été réalisé dans le but de développer un modèle de calibration de la taille des particules. La façon dont les deux plans d'expériences ont été établis sont décrits dans les sections ci-dessous.

3.2.1. Montage et protocole

3.2.1.a. Première campagne d'essai

Un réacteur de 1L a été utilisé avec une hélice trois pales Bohlender pour avoir une agitation mécanique comprise entre 300 et 400 rpm. La réaction (*ab initio*) a commencé par une période de polymérisation discontinue (en batch) au cours de laquelle la nucléation des particules de polymère a eu lieu, suivi d'une période semi-continue pour permettre leur croissance. Tout d'abord, le SDS a été dissout dans 800 g d'eau dans le réacteur et dégazé à l'azote pendant 30 minutes sous agitation. Le mélange a été en même temps chauffé à 70°C à l'aide d'un bain thermostaté contenant une huile de silicone qui circulait dans la double enveloppe entourant le réacteur. Ensuite, 40 g d'un mélange MMA/ABu /AA ont été ajoutés et la polymérisation a été initiée en ajoutant 1,6 g de KPS. Pendant la réaction, le flux d'azote gazeux a été déplacé dans le ciel gazeux du réacteur pour maintenir une saturation de l'atmosphère gazeuse en azote. Après la nucléation des particules, l'addition du monomère en semi-continu a été lancée en ajoutant 160 g du monomère mélange à un débit de 0,02 g / s. Avec ce débit, la consommation de monomère sans accumulation à l'intérieur du réacteur est assurée (conditions affamées). La vitesse de réaction est donc déterminée par le débit d'ajout.

3.2.1.b. Seconde campagne d'essai

Pour la seconde campagne d'essais, le même montage réactionnel a été utilisé avec, des réactions de polymérisation ensemencées cette fois-ci. Un premier latex a été formé en batch avec 200 g d'un mélange MMA/ABu en proportion 70 % / 30 %. Pour le reste des essais, un latex initial issu d'essai précédent est dilué avec de l'eau et utilisé comme semence. La réaction a ensuite lieu en semi-continu avec 200 g d'un mélange MMA/ABu (de proportions 70% en MMA et 30 % en ABu) avec une pompe doseuse et l'ajout de 1.6 g de KPS dans le réacteur, comme dans le cas *ab initio*. Pour le reste, la vitesse d'agitation a été fixée à 300 rpm et la température du réacteur a été contrôlée pour être maintenue à 70°C.

3.2.2. Analyses de référence

Deux méthodes de référence ont été utilisées sur des échantillons prélevés à intervalles réguliers. L'échantillon prélevé est placée dans un bain de glace pour stopper la décomposition du KPS et arrêter la réaction.

3.2.2.a. Thermobalance

La première méthode de référence utilisée est la gravimétrie, en utilisant une thermobalance (une Mettler Toledo LJ16 a été utilisée), qui permet de mesurer le taux de solides (c'est-à-dire la fraction massique de solide formé). Approximativement 2g de produit sont déposés sur la thermobalance à 140° qui va évaporer les liquides présents (pendant 5-10 minutes). Les masses de tensioactif et

d'initiateur (KPS) sont ensuite soustraites au taux de solide total pour calculer la fraction massique de polymère.

3.2.2.b. Dynamic light scattering (DLS)

Un appareil DLS, le Malvern Nano ZS, a été utilisé pour la mesure de la taille et de la distribution des particules. Quelques gouttes de l'échantillon sont diluées dans de l'eau déionisée pour éviter la diffusion multiple et avoir des mesures avec un coefficient d'atténuation identique pour chaque mesure, compris entre 4 et 5. La DLS fournit directement le z-average, qui correspond au diamètre hydrodynamique de la particule, calculé à partir de la distribution en intensité. La distribution de tailles des particules en nombre et en volume sont également collectées et ont été utilisées pour calculer d'autres types de diamètres moyens, comme expliqué plus tard dans ce chapitre.

3.2.3. Spectroscopies

3.2.3.a. Spectroscopie Résolue Spatialement (SRS)

Pour les deux campagnes d'essais, la SRS a été utilisée. Une sonde multiangle Sam-Flex (Figure 64a, sonde d'Indatech®, Chauvin Arnoux) en immersion connectée au spectromètre Hyternity d'Indatech® composée d'une caméra PIR couplée à un détecteur InGaAs pour obtenir une gamme spectrale de 871 à 1723 nm a été utilisée. La sonde possède un entrefer de 3 mm, correspondant donc au trajet optique. Quatre angles de mesures sont positionnés dans l'entrefer, Figure 64b, de la façon suivante : un pour collecter l'information en transmission, à 180° par rapport à la source lumineuse, un autre à 175° pour collecter la lumière en diffusion simple, un à 170° pour collecter la lumière en diffusion multiple et un dernier à 30° par rapport à la source lumineuse pour collecter la lumière en rétrodiffusion. Différents niveaux d'intensité sont observés pour chacun des angles et des atténuateurs physiques ont été utilisés pour les angles à 180° et 175° pour éviter la saturation du signal en début de réaction, où le milieu est dilué et la transmission du signal est importante. Les acquisitions ont été réalisées toutes les 15s. Pour la première campagne d'essais, le temps d'intégration était de 50 ms avec 100 scans pour un total de 5s. Pour la seconde campagne d'essais, le temps d'intégration était de 70 ms avec 100 scans pour un total de 7s.

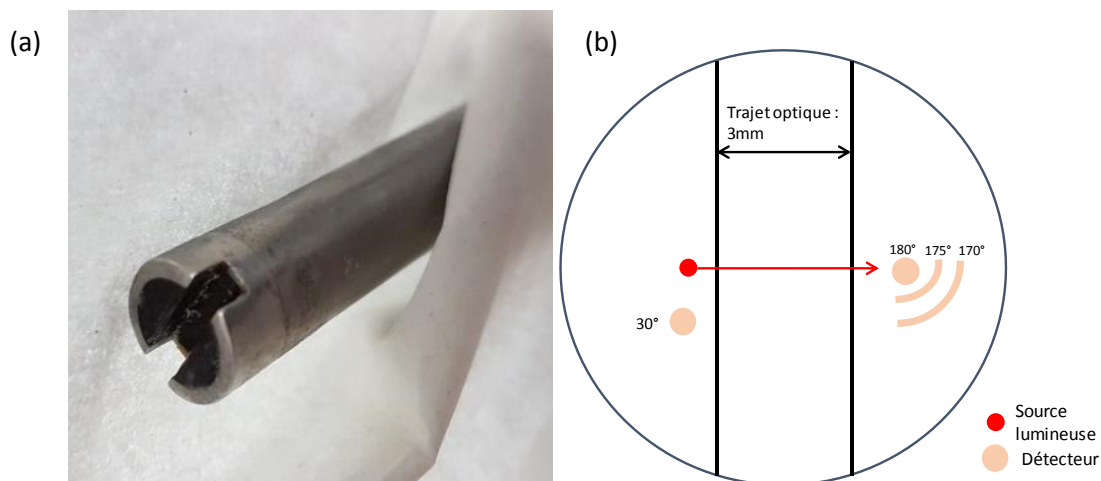


Figure 64: (a) Photo du bout de la sonde SRS et (b) schéma de la disposition des angles de mesure SRS par rapport à la source lumineuse

3.2.3.b. Spectroscopie Raman

Première campagne d'essais

Pour la première campagne d'essais, un spectromètre Raman OceanOptics (QE65000) a été utilisé avec un laser de 785 nm. Une sonde à immersion Inphotonics d'un diamètre de 9.5 mm et de distance focale de 0.5 mm a été utilisée. Le temps d'acquisition a été fixé à 1 minute avec un spectre enregistré par minute. Le spectromètre présente une gamme spectrale allant de 500 cm^{-1} à 3620 cm^{-1} , avec une résolution de 5 cm^{-1} . La région spectrale avant 500 cm^{-1} a été éliminée afin d'enlever la bande Rayleigh du spectre.

Seconde campagne d'essais

Pour la seconde campagne d'essais, un spectromètre Raman RXN2 de Kaiser Optical Systems a été utilisé avec un laser de 785 nm. Le spectromètre de la première campagne est issu d'une location avec Axel'One et entre temps, l'achat du Raman RXN2 a été fait pour les essais ce qui explique le changement d'appareil d'une campagne d'essais à l'autre. Une sonde en immersion d'un diamètre de 12.7 mm et une distance focale de 0.5 mm a été utilisée. Le temps d'intégration a été fixée à 15s, avec 3 scans additionnés pour un total de 45s. Un spectre par minute a été enregistré avec une gamme spectrale allant de 100 à 3425 cm^{-1} , avec une résolution de 1 cm^{-1} .

3.2.4. Outils chimiométriques

Le traitement de données a été accompli en utilisant le logiciel Matlab® pour réaliser l'ACP, les différents prétraitements ou encore établir les modèles de régression PLS. Les prétraitements sont

détaillés dans les parties correspondantes à chaque fois. L'outil BSPC a quant à lui été utilisé par l'intermédiaire du logiciel Unscrambler X de Camo Analytics.

3.2.5. Campagne d'essais

3.2.5.a. Première campagne d'essais

La première campagne d'essais est basée sur l'étude de l'influence de différentes conditions opératoires. La proportion de chacun des monomères, la vitesse d'agitation et la concentration en tensioactif ont été variées et étudiées. La concentration en tensioactif a été choisie pour être toujours au-dessus de la concentration micellaire critique (CMC, qui est de 3.1 g/L pour le SDS à 70°C). Elle est exprimée ci-dessous en pourcentage massique par rapport à la masse totale de monomère. La vitesse d'agitation a été variée afin de voir son effet sur la qualité d'homogénéisation du milieu et sur les mesures *in situ*. La composition en co-monomères a été variée de sorte à avoir la température de réaction (70°C) supérieure dans certains cas et inférieure dans d'autres cas à la température de transition vitreuse T_g du copolymère, afin d'étudier l'adhésion et la coagulation sur les sondes. Pour rappel, ces essais étaient *ab initio*. La température a été fixée à 70°C pour tous les essais, et le taux de solides final est d'environ 25 % wt.

11 essais ont ainsi été réalisés avec différentes conditions opératoires (Tableau 2). Le premier essai est considéré comme l'essai de référence. Le plan d'expérience a été établi en réalisant des petites variations de paramètres autour de ce point de référence afin de voir la sensibilité des spectroscopies à ces variations. Des répétitions de cet essai de référence ont également été effectuées afin de pouvoir appliquer la BSPC sur ces essais, ce qui nécessite la répétition de mêmes conditions opératoires.

Tableau 2: Conditions opératoires pour les différents essais de co-polymérisation en émulsion pour la première campagne d'essais (les pourcentages sont en fonction du monomère total)

Essai	MMA (% wt)	ABu (% wt)	AA (% wt)	n (rpm)	Tensioactif (% wt)
1	75	25	1	350	1.5
2	75	25	1	300	1
3	70	30	0	400	2
4	75	25	1	350	1.5
5	70	30	0	300	2

6	80	20	1	300	2
7	75	25	0	400	1
8	75	25	1	350	1.5
9	75	25	1	350	1.5
10	70	30	0	300	1
11	70	30	1	400	1

3.2.5.b. *Seconde campagne d'essais*

La seconde campagne d'essais a été construite de sorte à faire varier le taux de solides et la taille de particules des latex sur une plage assez large, correspondant aux tailles de particules d'intérêt industriel. Les essais ont été réalisés pour être sûr de décorréler les variations de tailles de particules de la fraction massique de polymère. En effet, lors d'une polymérisation en émulsion, la taille des particules augmente de façon corrélée à la fraction massique de polymère étant donné que la production de polymère augmente le volume des particules. Avec la réalisation d'essais ensemencés, il est possible de démarrer la réaction à n'importe quel taux de solide et n'importe quelle taille de particules et de pouvoir contrôler l'évolution de ces paramètres indépendamment. L'utilisation du procédé ensemencé permet ainsi de faire varier la taille de particules en restant toujours dans la même plage de fraction massique de polymère ce qui permet de décorréler ces paramètres.

Ainsi, 12 essais ont été réalisés. Le Tableau 3 montre les plages de variation de la quantité de polymère et du z-average obtenues pour chaque essai. Les essais 1 à 4 ont été réalisés en faisant varier la taille de particules de 48 à 550 nm en la découplant totalement de la quantité de polymère, qui a été variée entre 2.2 et 25 % wt. Une partie du latex de l'essai précédent est dilué et réutilisé pour l'essai suivant et ainsi de suite. Pour ajouter de la variabilité à la base de données, les essais 2, 9 et 10 ont été réalisés avec un même latex de départ (117 nm) mais en faisant varier la quantité initiale de polymère (4.3, 4.6 et 8.5 % wt) avec l'essai 2 le plus dilué et l'essai 10 le plus concentré.

Dans un dernier temps, une perturbation volontaire a été réalisée pour les essais 11 et 12. Après 100 minutes de réaction dans l'essai 11, le latex a été en partie vidé du réacteur (z-average=280 nm et 20 % wt de polymère) et 400 g du latex final de l'essai 5 (z-average=142 nm et 22.8 % wt de polymère préchauffé à 70°C) ont été ajoutés. L'ajout de particules de plus petites tailles a pour objectif de simuler une renucléation en cours de la réaction. Un mélange en proportion massique 1 :1 est ainsi obtenu.

Pour l'essai 12, le même test a été effectué en changeant cette fois-ci le ratio entre les petites tailles et les grosses tailles (45 % de petites tailles et 55 % de grosses tailles cette fois-ci).

Tableau 3: Plages de fraction massique de polymère et de tailles de particules pour les différents essais réalisés

Essai	Plage de fraction massique de polymère (% wt)	Plage de taille de particules (z-average, nm)
1	2.2-13.6	48-73
2	4.3-22	117-195
3	4.4-23.4	195-345
4	9.7-23.9	345-550
5	5.6-22.8	73-142
6	6.6-25.4	195-372
7	5.5-23.6	195-338
8	7-26.2	195-381
9	4.6-20.8	117-210
10	8.5-20.4	117-167
11	3.8-16.4	210-280
12	5.5-17.2	167-246

3.3. Suivi supervisé de la polymérisation en émulsion

3.3.1. Détermination des propriétés chimiques

Pour déterminer la fraction massique de polymère, les essais réalisés selon le premier plan d'essais ont été utilisés. Le suivi de l'avancement de la réaction peut se faire en suivant soit la consommation de monomère soit la production de polymère. Au cours des essais en semi-continu, on distingue deux phénomènes : l'ajout de monomères par la pompe et également la consommation des monomères dans le milieu. De plus, le débit d'ajout de monomères choisi est faible, ce qui entraîne une consommation instantanée du monomère introduit et il y a donc peu ou pas du tout de monomères dans le milieu réactionnel. Dans ces conditions, il est difficile d'estimer la concentration en monomère qui dépend de plusieurs phénomènes et c'est pourquoi seule la fraction massique de polymère est étudiée ici.

3.3.1.a. Spectroscopie Raman

Dans ces expériences, la fraction massique de polymère a été variée entre 0 et 25 % wt. La sonde SRS était sujette à de l'encrassement ce qui ne permettait pas de bien contrôler la teneur en polymère à des taux plus élevés. Pendant la première phase en batch, la vitesse de réaction est très élevée et la fraction de polymère varie entre 0 et 5 % wt sur une période de temps très courte. Le temps d'acquisition optimal du spectromètre Raman qui assurait un compromis entre une intensité suffisante sans saturer le signal, a été d'1 minute. En raison de ce long temps d'acquisition, le signal s'est avéré ne pas être représentatif du milieu réactionnel dans la phase en batch. Les spectres Raman ont donc été traités uniquement dans la plage de 5 à 25 % wt de fraction massique de polymère, donc principalement dans la phase semi-continue. La Figure 65a montre les spectres Raman acquis chaque minute pendant la phase semi-continue. Les spectres sont colorés en fonction du temps de la réaction et ces derniers évoluent avec le temps. Les principales fonctions chimiques à étudier ici sont la liaison C-O-C à 836 cm^{-1} , la C=C à 1657 cm^{-1} , la C=O à 1751 cm^{-1} et la -CH₂ à 2960 cm^{-1} . La liaison C=C est caractéristique des monomères résiduels. L'intensité de cette bande évolue selon deux phénomènes : une diminution au cours du temps, car le monomère est converti en polymère, et une augmentation due à l'ajout continu de monomère (phase semi-continue). De plus, la consommation instantanée des monomères, dans nos conditions, entraîne une faible concentration en monomère par rapport à la quantité croissante de polymère. Le suivi univarié par la liaison C=C s'avère donc non adapté dans notre cas. La liaison -CH₂, caractéristique du polymère formé au cours de la réaction, est également présente dans les deux monomères et donc le traitement univarié de la bande correspondante à cette liaison n'est également pas adapté. Dans notre cas, le traitement multivarié des données Raman est nécessaire.

La régression PLS a donc été utilisée pour développer les modèles de prédiction. Les zones spectrales sélectionnés sont les plages $500\text{-}1781\text{ cm}^{-1}$ et $2794\text{-}3620\text{ cm}^{-1}$. La zone entre ces deux plages ne contient aucune information chimique, avec seulement de la ligne de base, donc il n'était pas nécessaire de l'inclure. La zone avant 500 cm^{-1} a été supprimée pour éviter les interférences de la bande Rayleigh suite au vieillissement du filtre passe-bande (qui permet d'absorber à la longueur d'onde du laser tout en transmettant le spectre Raman). L'algorithme Savitzky-Golay a été utilisé afin de réaliser une dérivée première des spectres lissés par un polynôme de second ordre sur 15 points (Figure 65b).

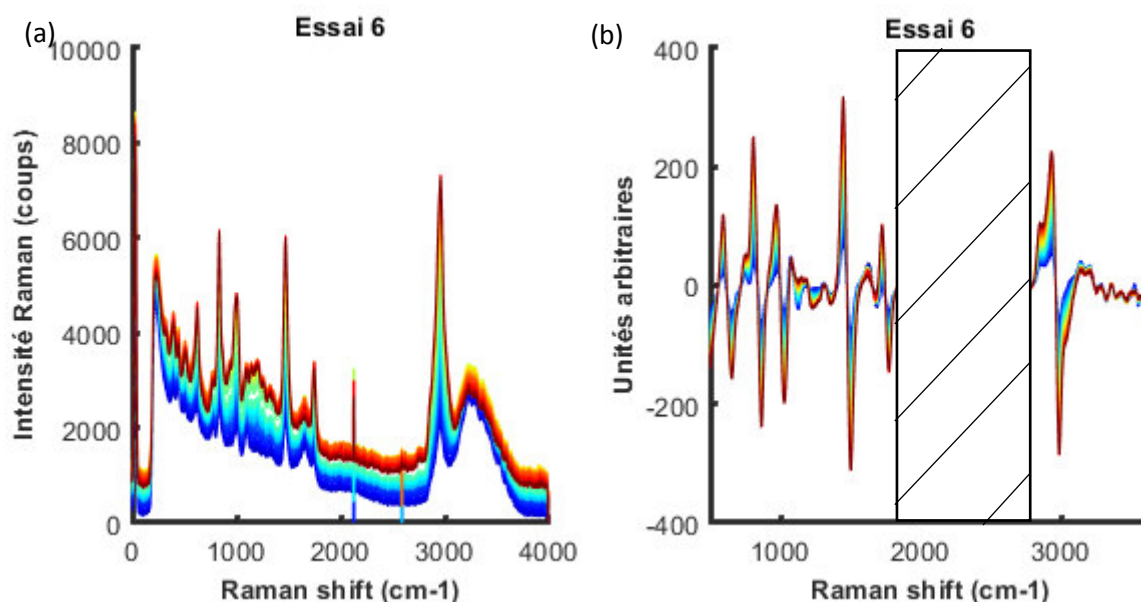


Figure 65: Evolution des spectres Raman au cours du temps (bleu début de réaction et rouge fin de réaction), (a) avant prétraitement et (b) après prétraitement

Les essais 2 et 7 n'ont pas été utilisés pour construire le modèle Raman car beaucoup de fluctuations ont été observées sur les spectres acquis ce qui n'a pas permis d'exploiter les données. Pour la validation externe, ce sont généralement les derniers essais réalisés qui sont utilisés. Dans notre étude, les derniers essais sont la répétition des mêmes conditions opératoires et notre ligne directrice a plutôt été de sélectionner le dernier essai et un autre acquis dans différentes conditions pour valider au mieux le modèle. Les essais 3 et 11 ont donc été utilisés pour la validation externe. Les essais restants ont été utilisés pour calibrer le modèle avec un total de 47 spectres. 32 de ces spectres ont été utilisés pour développer le modèle d'étalonnage et les 15 restants pour la validation du modèle. La sélection a été faite en regroupant tous les essais dans une seule matrice et 1 spectre sur 3 a été pris pour la validation interne du modèle.

Le nombre de latent values pour le modèle a été choisi par l'intermédiaire de différentes validations croisées avec la méthode leave-one-out et 3 répétitions en utilisant l'algorithme Monte-Carlo. La Figure 66a montre que 4 LVs sont suffisantes pour minimiser la RMSECV. Le diagramme de parité résultant, Figure 66b, montrent qu'une RMSEC et RMSEP de respectivement 0.62 % wt et 0.61 % wt ont été obtenues. Les valeurs prédites sont toutes présentes dans l'intervalle de confiance établi, deux fois l'écart-type de la gravimétrie soit 1 % wt, et sont donc concordantes avec l'incertitude de la méthode de référence. Ces incertitudes sont également concordantes avec certains modèles Raman déjà établis sur la même réaction, où une RMSECV de 0.9 % wt avait été trouvée [83] ce qui a constitué notre point de référence pour étudier l'erreur des modèles de calibration.

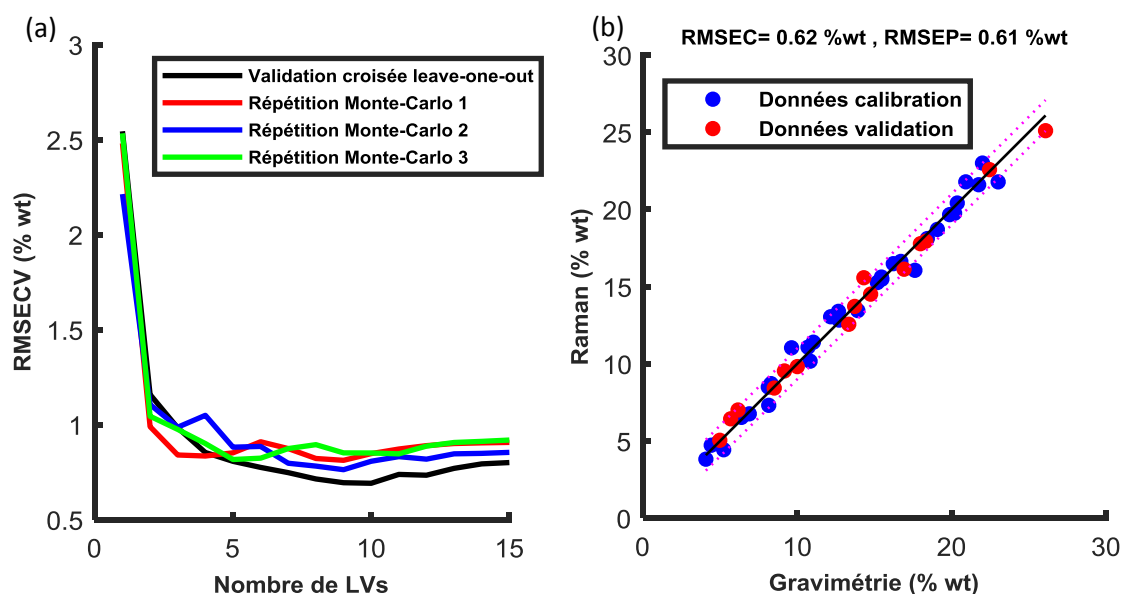


Figure 66: (a) Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) selon le nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS de la fraction massique de polymère

Afin de déterminer si la zone spectrale sélectionnée est adaptée pour construire le modèle, les coefficients du modèle PLS sont étudiés, Figure 67a. L'ensemble de la zone spectrale sélectionnée contribue au modèle avec un fort coefficient aux alentours de la bande de la liaison C=C vers 1657 cm^{-1} . Cependant, le reste des coefficients est difficilement exploitable étant donné que les spectres ont été prétraités. Un exemple de spectre dérivé, Figure 67b, montre toutefois que les coefficients cherchent l'information là où les spectres dérivés sont non nuls.

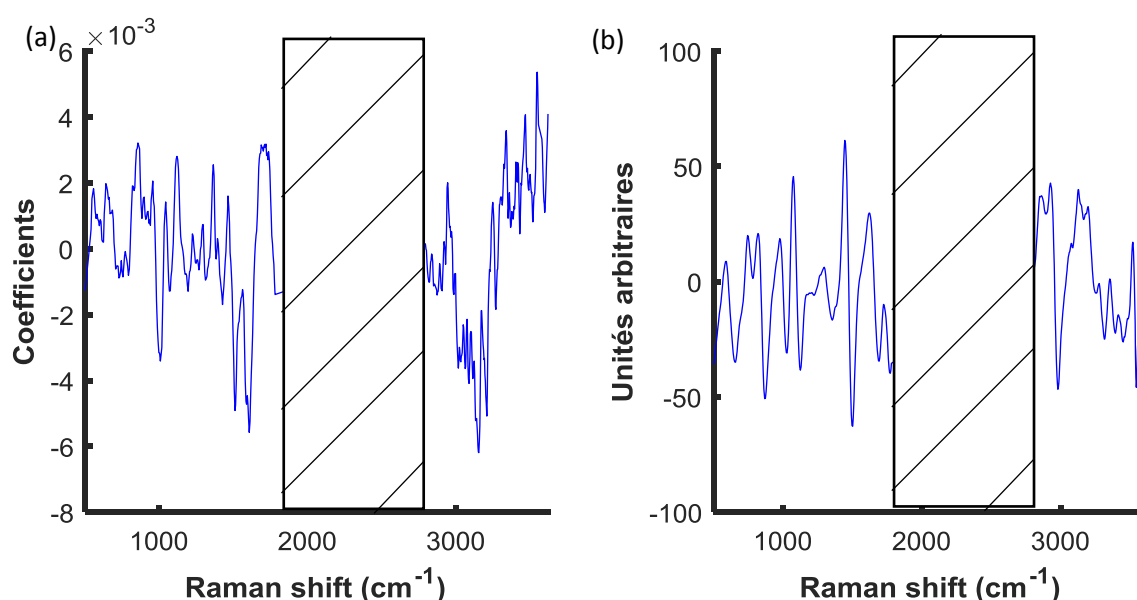


Figure 67: (a) Coefficients issus du modèle de régression PLS de la fraction massique de polymère à partir des données Raman, (b) Spectre Raman après prétraitement

Pour valider le modèle, la prédiction de la fraction massique de polymère pour les essais 3 et 11 est étudiée, Figure 68 (validation externe). Les RMSE obtenues sont de 1.33 % wt pour l'essai 3, beaucoup plus élevée que les RMSEC et RMSEP interne du modèle, et de 0.54 % wt pour l'essai 11, qui est concordant avec les RMSEC et RMSEP interne. Concernant l'essai 3, la RMSE est principalement portée par les deux derniers échantillons où un biais est observé entre la gravimétrie et la prédiction par PLS. Ces deux échantillons sont dans la limite supérieure du modèle de régression où peu d'échantillons sont présents (cf. Figure 66b). Cela s'apparente à de l'extrapolation du modèle ce qui explique donc cette RMSE plus élevée.

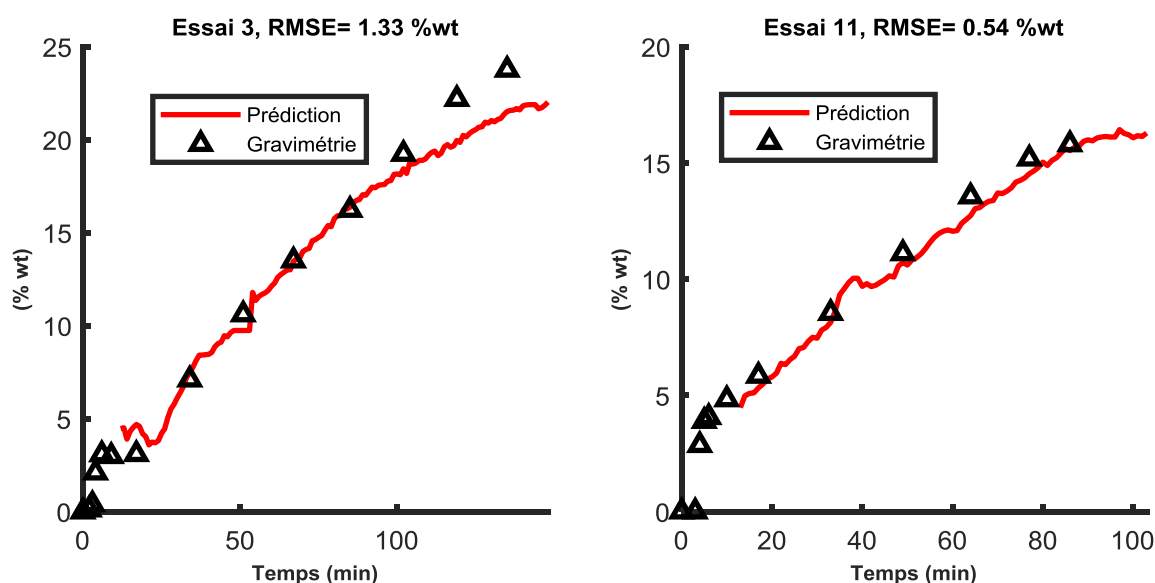


Figure 68: Prédiction de la fraction massique de polymère des essais 3 et 11 par spectroscopie Raman en fonction du temps pour validation externe

3.3.1.b. Spectroscopie résolue spatialement

Les spectres résolus spatialement ont été collectés à des angles de 180°, 175°, 170° et 30° par rapport à la lumière incidente dans la région PIR. Différents niveaux d'intensité sont obtenus pour chaque angle. Ces différences d'intensité varient avec la formation des particules qui génèrent des phénomènes de diffusion. Dans notre cas, des atténuateurs manuels ont été ajoutés à 180° et 175° pour éviter la saturation des détecteurs au début de la réaction. Cependant, pour l'angle à 180°, l'intensité du signal diminuait considérablement quand la réaction commençait (supprimant ainsi la transmission de lumière). L'atténuation était donc trop importante pour cet angle dont les données n'ont pas pu être exploitées car le rapport signal sur bruit résultant était trop bas. Seuls les angles à 175°, 170° et 30° ont donc été exploités. Le temps d'acquisition de la SRS était de 15 secondes et donc

beaucoup plus court que les 1 min du Raman. Par conséquent, la partie discontinue (en batch) a été incluse dans l'étude qui s'élargit donc à des fractions massiques de polymères de 0 à 25 % wt.

La Figure 69 montre les spectres bruts avant prétraitement. Les spectres sont présentés et exploités de façon dépliée, les uns à la suite des autres avec de gauche à droite, l'angle 180°, 175°, 170° et 30°. Chacun des spectres est acquis dans le domaine spectral 871-1723 nm (domaine PIR). Tous les spectres évoluent en fonction du temps mais comme attendu avec le PIR, il n'y a pas de corrélation directe avec la structure chimique exploitable directement. Pour rappel le PIR expose les harmoniques et les combinaisons des vibrations fondamentales de l'infrarouge. L'analyse multivariée est encore requise pour établir un modèle de prédiction de la fraction massique de polymère, comme c'est traditionnellement le cas avec des données PIR [81], [88], [89]. Les données ont été prétraitées en utilisant l'algorithme Savitzky-Golay afin de réaliser une dérivée première des spectres lissés par un polynôme de second ordre sur 15 points (Figure 69).

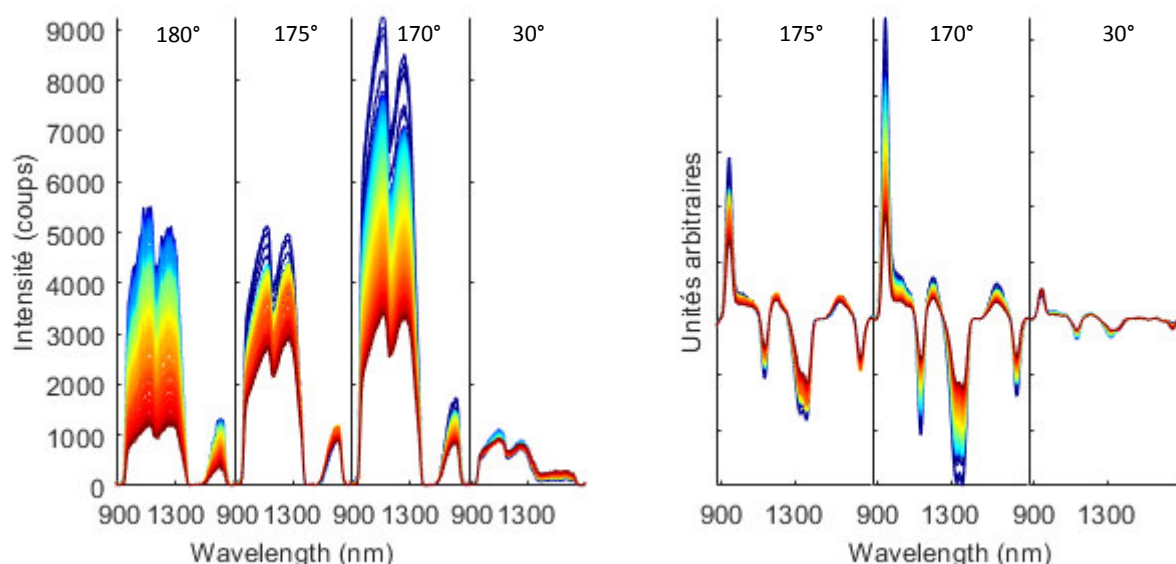


Figure 69: Spectres SRS bruts à gauche, et spectres SRS après prétraitement sur 3 angles à droite

Les essais 8 à 11 n'ont pas été utilisés cette fois-ci car des fluctuations d'un spectre à l'autre trop importantes ont été observées, ne rendant pas les données exploitables. Cela peut être dû à la position de la sonde (plus ou moins proche de l'agitation ou de la zone d'ajout des monomères pendant la phase semi-continue), à la présence de bulles dans l'entrefer de la sonde ou encore à des problèmes de stabilité liés aux connections optiques des atténuateurs. Les essais 3 et 7 ont été utilisés pour réaliser la validation externe car ils possèdent des conditions opératoires différentes. Les essais restant

ont été utilisés pour calibrer le modèle avec un total de 60 spectres. 40 de ces spectres ont été utilisés pour la calibration et les 20 spectres restants pour la validation interne du modèle.

Le nombre de latent values pour le modèle a été choisi par l'intermédiaire des validations croisées via la méthode leave-one-out et 3 répétitions en utilisant l'algorithme Monte-Carlo. La Figure 70a montre qu'à partir de 5 LVs, la RMSECV n'évolue que très peu. Afin d'éviter le surparamétrage, 5 LVs ont été choisies. La Figure 70b montre le diagramme de parité résultant du modèle PLS. Une RMSEC de 0.88 %wt et une RMSEP de 0.70 % wt ont été obtenus. Ces valeurs sont toujours dans l'intervalle de confiance de 1 % wt (deux fois l'écart-type de la gazométrie). Ces incertitudes sont légèrement supérieures mais concordantes avec celles obtenues lors d'autres études, avec un écart type de 0.5 % wt en spectroscopie PIR classique [87] qui était l'erreur cible des modèles de calibration établis.

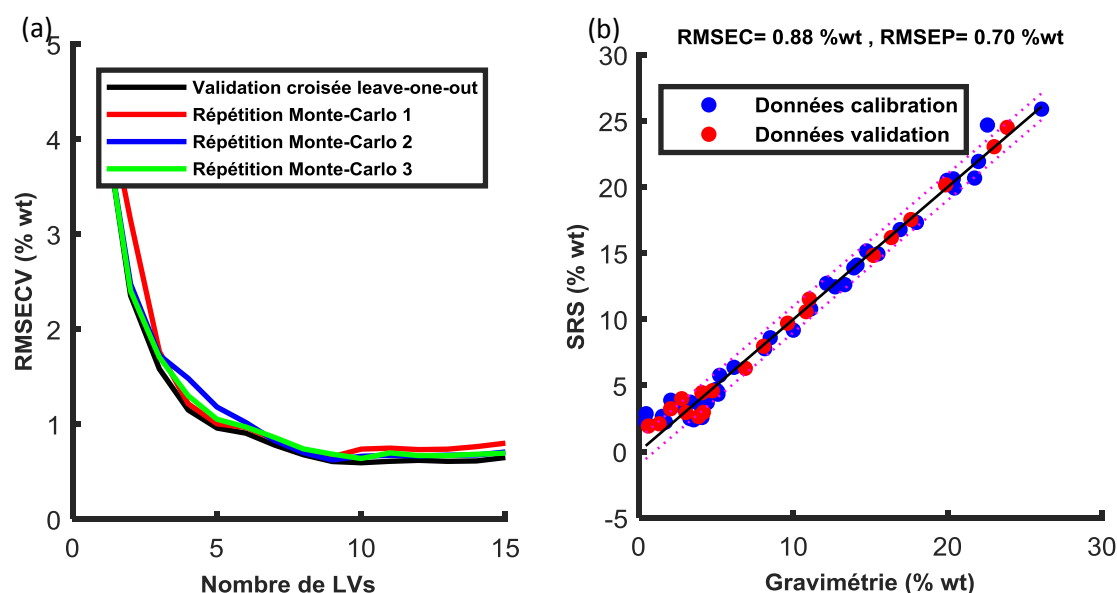


Figure 70: (a) Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) selon le nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS de la fraction massique de polymère

Dans le but de savoir si l'utilisation de trois des angles de la SRS est pertinente, les coefficients du modèle peuvent être étudiés, Figure 71a. Les trois angles montrent des coefficients différents ce qui traduit une exploitation différente de chacun d'entre eux malgré la même allure des données comme montré sur la Figure 71b. L'intérêt d'utiliser les trois angles pour le modèle se justifie. Il est important de rappeler que l'angle en transmission à 180° n'est pas utilisé car non exploitable. Or, en spectroscopie PIR classique, l'acquisition est généralement réalisée en transmission (angle de 180°) ou en rétrodiffusion (angle de 0°). Malgré tout, l'information de transmission est partiellement présente dans les autres SRS comme les photons sont nécessairement transmis, avec différents trajets optiques, avant de subir un phénomène de diffusion. Nous pouvons donc penser qu'avec l'ajout de l'angle à 180°, acquis dans les bonnes conditions, un meilleur modèle de prédiction peut être obtenu.

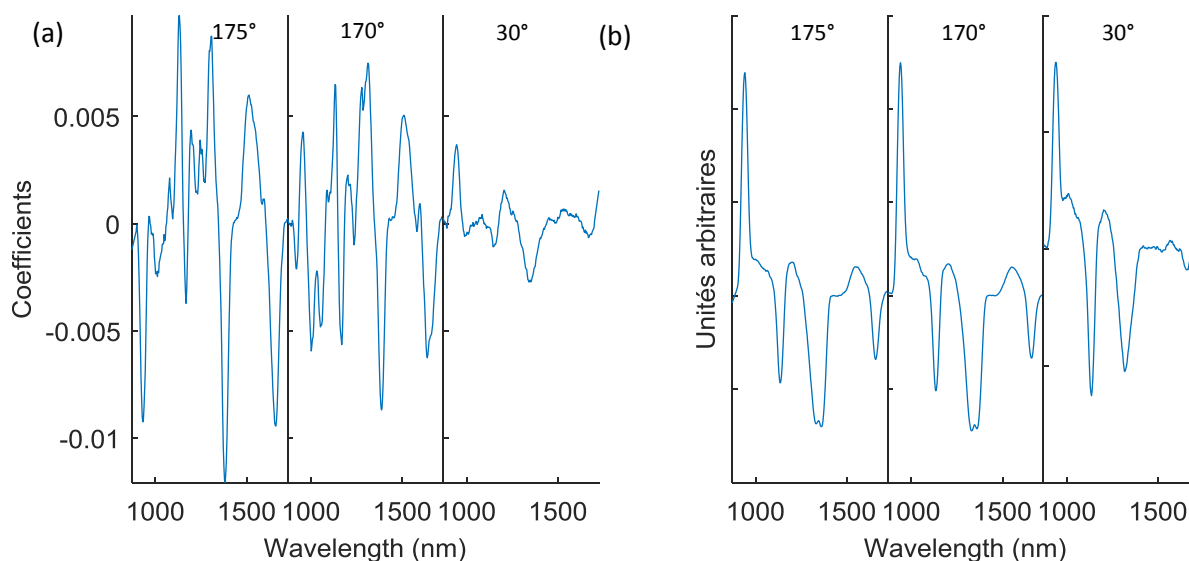


Figure 71: (a) Coefficients issus du modèle de régression PLS de la fraction massique de polymère à partir des données SRS, (b) Spectres SRS après prétraitement

Une validation externe du modèle a ensuite été faite avec les essais 3 et 7 pour juger de la qualité du modèle, Figure 72. Les RMSE obtenues sont de 1.53 % wt pour l'essai 3 et de 1.03 % wt pour l'essai 7. Ses deux valeurs sont un peu plus élevées que la RMSEC et la RMSEP. Pour l'essai 3, cela s'explique par l'écart grandissant entre les valeurs de référence et la prédiction. Pour l'essai 7, l'accumulation de petites différences entre la gravimétrie et les prédictions SRS et surtout les biais observés en-dessous de 5 % wt (partie batch) sont l'explication de cette valeur. Malgré ces erreurs plus élevées, les prédictions suivent quand même bien la tendance des données de gravimétrie.

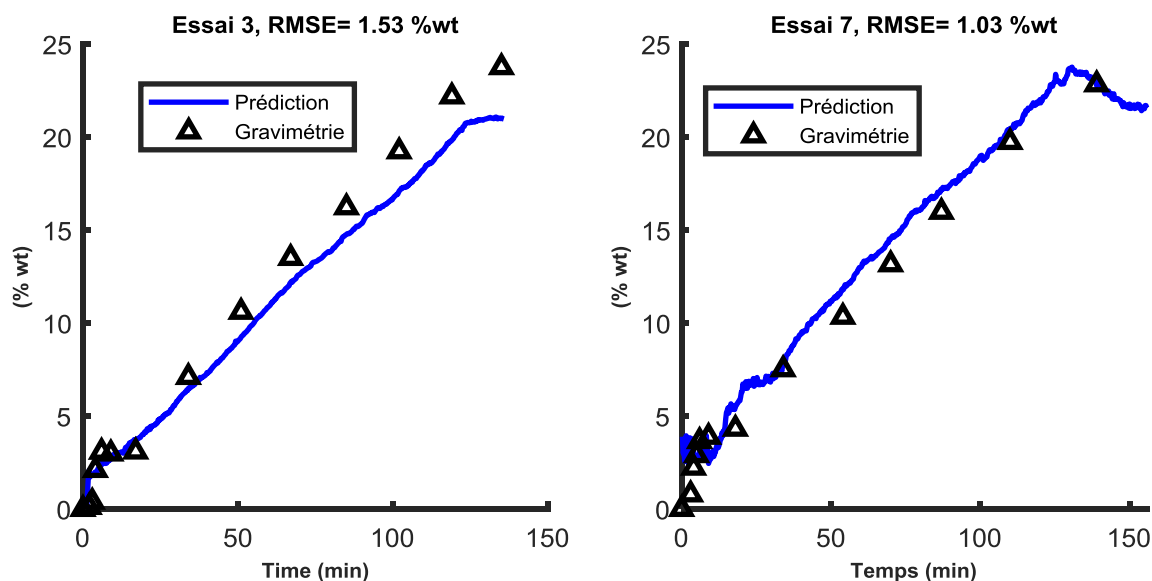


Figure 72: Prédiction de la fraction massique de polymère des essais 3 et 7 par SRS en fonction du temps pour validation externe

3.3.1.c. Comparaison entre le Raman et la SRS

Les spectres Raman et SRS ont été acquis en simultanée lors des différents essais, et peuvent donc être comparés entre eux. La Figure 73 montre les prédictions des essais 1, 3, 5 et 6 par le biais du Raman et de la SRS. Une meilleure précision est obtenue par SRS pour tous les essais sauf le 6, avec la prédiction par SRS qui est plus représentative de l'évolution obtenue par gravimétrie. La SRS présente un signal beaucoup plus stable avec moins de fluctuations que le modèle Raman. Par exemple, pour l'essai 3, le Raman est beaucoup moins précis que la SRS et de fluctuations sont observées par Raman. L'avantage de la SRS est que le temps d'acquisition était beaucoup plus court (15 s contre 1 min pour le Raman) ce qui a permis également de suivre la partie en batch de la réaction. Afin de comparer au mieux les RMSEC et RMSEP des deux modèles, un modèle de calibration par données SRS a été établi sans la partie batch. Les RMSEC et RMSEP obtenues ont été de respectivement 0.43 % wt et 0.50 % wt soit légèrement moins importantes que celles obtenues par Raman (respectivement 0.62 % wt et 0.61 % wt) ce qui confirme la meilleure précision de la SRS. Cependant, la SRS a rencontré plus de problèmes liés à la présence de bulles dans l'entrefer de la sonde qui étaient difficiles à éliminer. Une inclinaison de la sonde a permis de réduire ce phénomène sans le corriger totalement. En conséquence, une partie non négligeable des essais n'a pas pu être exploitée. Dans le cas du Raman, aucun problème de bulles n'a été détecté, principalement car le bout de la sonde utilisée est plat. Le Raman présente donc une meilleure robustesse d'acquisition que la SRS tandis que cette dernière présente une meilleure précision des modèles.

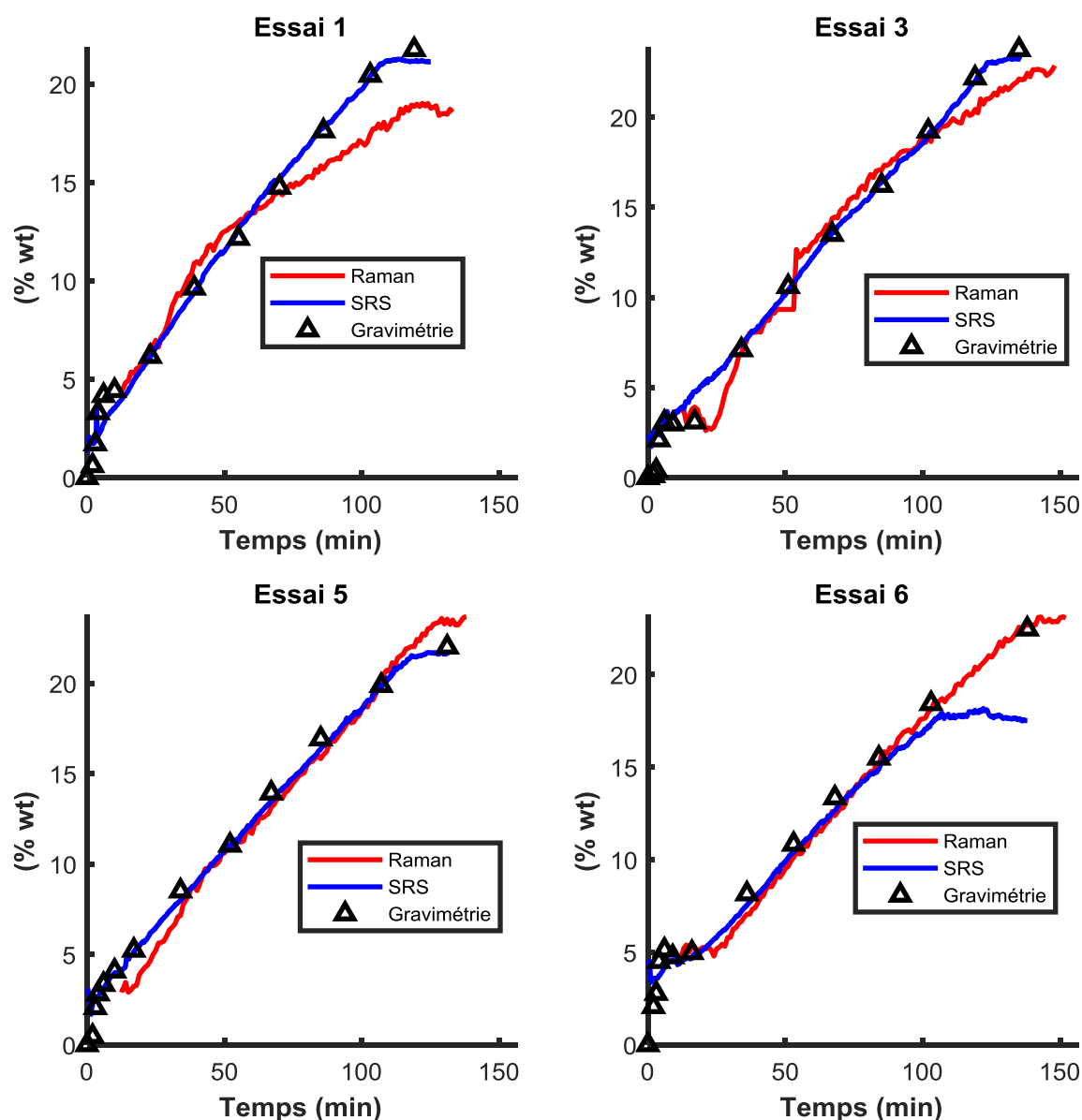


Figure 73: Prédictions de la fraction massique de polymère des essais 1, 3, 5 et 6 par Raman (rouge), SRS (bleu) et gravimétrie (triangle noir)

3.3.1.d. Etude des paramètres

Avec la mise en place de modèles de prédiction par SRS et Raman, il est possible d'étudier l'influence des paramètres variés tout au long de la réaction, selon le plan d'expérience établi. Les prédictions à partir des données SRS ont été choisies.

Tout d'abord, les variations de la vitesse d'agitation sont étudiées. La prédiction des essais 3 et 5, Figure 74a, avec respectivement une vitesse d'agitation de 400 et 300 rpm (les autres paramètres étant identiques). Les deux essais se comportent de façon similaire que ce soit au niveau des données de référence ou des prédictions via SRS. La différence de fraction massique de polymère finale s'explique

par la quantité de monomère ajouté en semi-continu qui varie d'un essai à l'autre (valable également pour Figure 74b et Figure 74c). La variation de vitesse d'agitation dans notre cas n'a pas eu d'effet sur l'homogénéité du milieu ou sur une possible coagulation des particules.

Les variations de la concentration en tensioactif ont été étudiées par l'intermédiaire des essais 1 et 2 avec des concentrations de respectivement 1.5 % wt et 1 % wt. Lorsque la quantité de tensioactif augmente, le nombre de particules augmente ce qui peut entraîner une augmentation de la vitesse de réaction. Cependant, dans notre cas l'étude s'est faite en condition de sous-alimentation en monomères, ou régime affamé (starved conditions en anglais). La vitesse de réaction est donc gérée par le débit de la pompe et n'est pas influencée par d'autres paramètres.

L'influence des proportions en co-monomère a également été étudiée, Figure 74c, avec les essais 5 et 6 ayant des fractions massiques en MMA (sur la masse totale de monomère) de respectivement 70 % wt et 80 % wt. Le coefficient de la vitesse de réaction des monomères qui est plus élevé pour l'ABu ($k_{p,MMA}=1.03\times10^3 \text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [90] et $k_{p,ABu}=4.2\times10^4 \text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 70°C [91]) et le rapport de réactivité qui est plus important pour le MMA ($r_{MMA}=2.15$ et $r_{ABu}=0.26$ [92]) permettent de mettre en avant le fait que le ratio des co-monomères devrait impacter la vitesse de réaction. Cependant, pour rappel, notre étude a été réalisée dans des conditions telles que le débit régule la vitesse de réaction. Aussi, malgré le changement de la T_g du polymère, aucun impact n'a été détecté sur l'adhésion sur les sondes.

Cette première campagne d'essais a permis de s'intéresser aux propriétés chimiques du milieu par l'intermédiaire de la fraction massique de polymère. Dans le cas des polymérisations en émulsion, les propriétés d'intérêt passent également par l'aspect physique de la réaction dû à la présence de particules, qui ont un impact sur les propriétés du produit et donc son application.

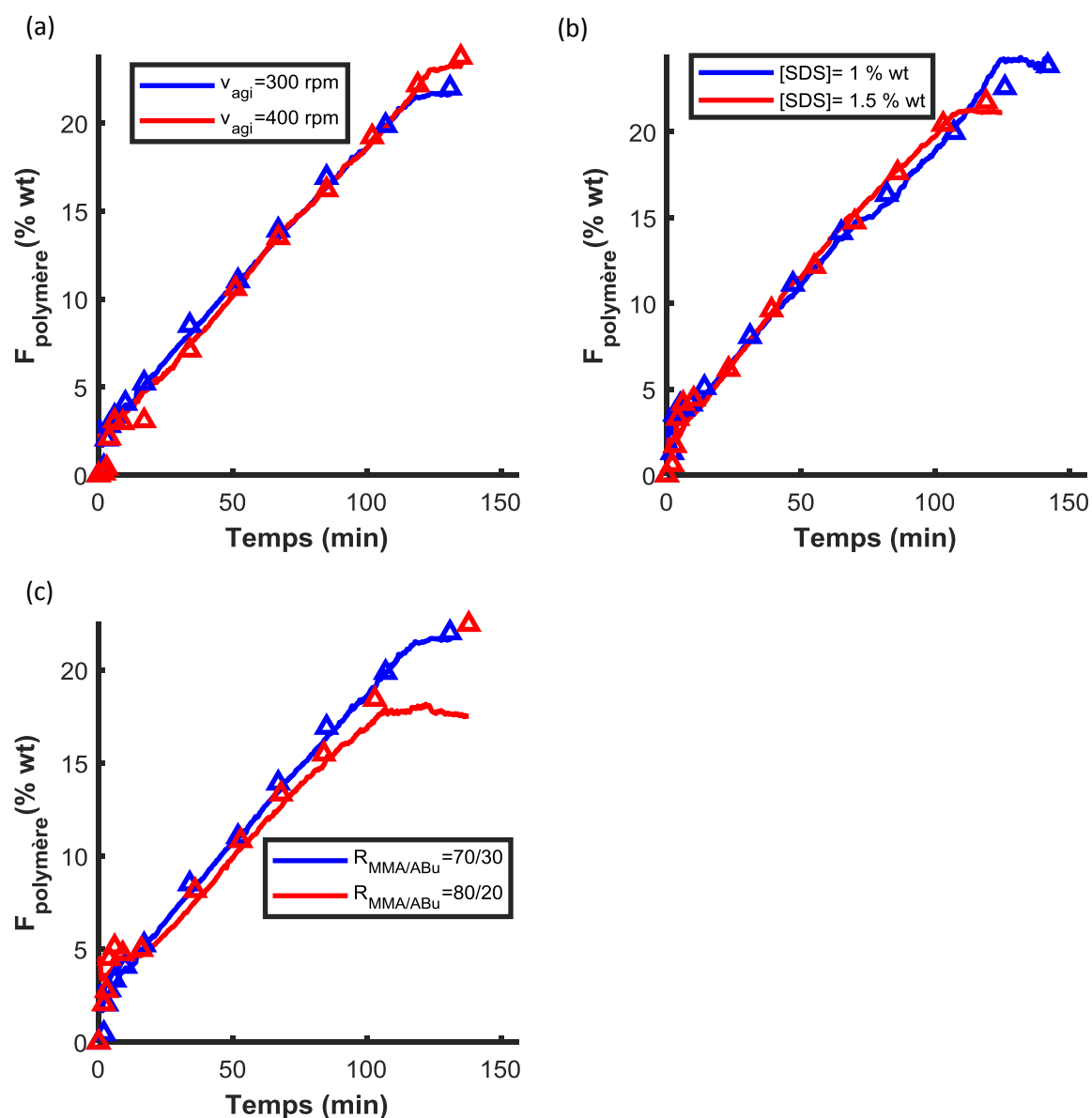


Figure 74: Prédiction de la fraction massique de polymère avec les données SRS avec variation (a) de la vitesse d'agitation, (b) de la concentration en tensioactif SDS, (c) du ratio des co-monomères

3.3.2. Détermination des propriétés physiques

La détermination des propriétés physiques d'une polymérisation en émulsion passe directement par la caractérisation des particules et de leur distribution. La taille des particules est un paramètre important à contrôler dans la polymérisation en émulsion car elle affecte plusieurs phénomènes [93] tels que :

- Le déroulement de la réaction en fournissant une surface d'échange (de monomères et de radicaux) plus ou moins importante, ce qui peut influencer directement la cinétique de réaction ;
- Certaines propriétés du produit final telles que la viscosité, l'aspect optique si le polymère est utilisé pour former des films par exemple.

Dans cette section, une explication sur la distribution de la taille de particules par DLS et le calcul de différents types de taille moyenne à partir de cette distribution sont expliqués. L'étude des particules par Raman et par SRS est ensuite exposée. Les données utilisées sont celles de la seconde campagne d'essais. La Figure 75 montre le z-average en fonction de la fraction massique de polymère pour les essais de la seconde campagne utilisés ici. La fraction massique de polymère reste toujours inférieure à 25 % wt pour tous les essais tandis que le z-average varie de 50 nm à environ 350 nm selon les essais ce qui montre bien comment la base de données a été construite pour découpler ces deux informations.

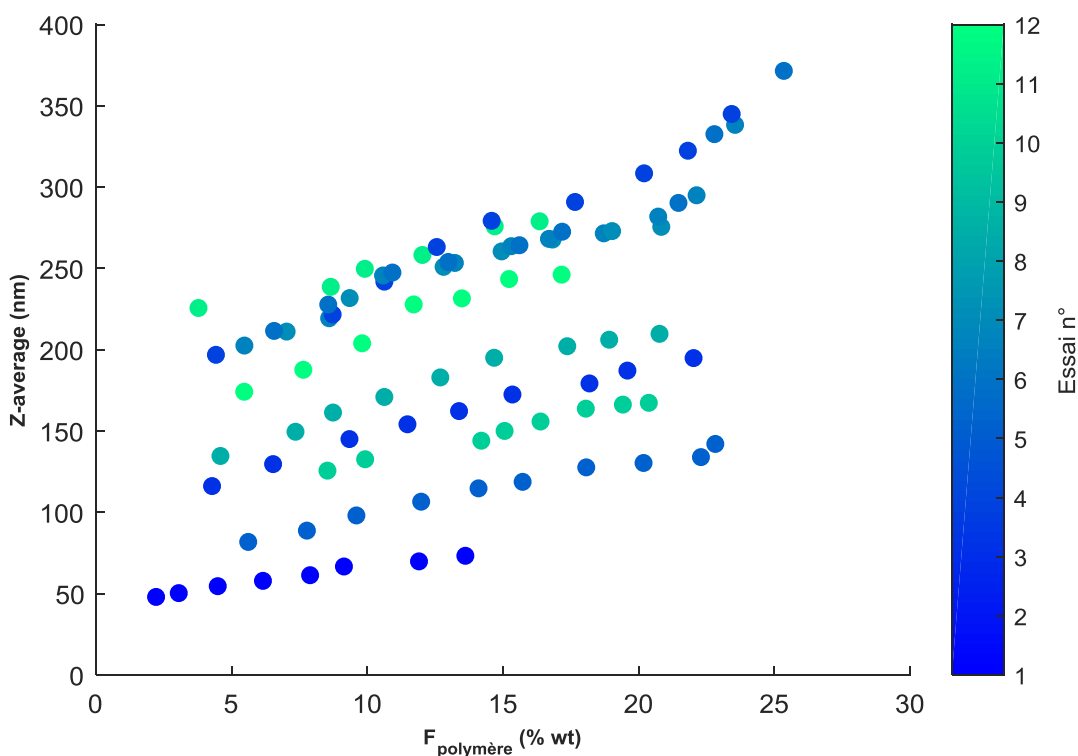


Figure 75: Z-average en fonction de la fraction massique de polymère pour les essais 1 à 12 de la seconde campagne d'essais (du bleu foncé au vert)

3.3.2.a. Tailles de particules et distribution

La distribution de la taille des particules permet de caractériser la population de particules qui constituent le milieu réactionnel. Dans le cas de la DLS, et plus particulièrement du Nano ZS, la distribution est donnée en intensité. A partir de celle-ci, les distributions en nombre et en volume sont calculées selon la théorie de Mie. Les distributions sont souvent délicates à manipuler car elles sont une source riche d'informations et c'est pourquoi la notion de diamètre moyen est utilisé. Il permet de caractériser la distribution par une valeur représentative. Différents types peuvent être calculés avec les différentes distributions. Une distribution peut être décomposée en un certain nombre de diamètres représentatifs d_i dont chacun a une fréquence propre (en nombre) f_i . La somme des produits de chaque diamètre représentatif par sa fréquence permet de déterminer un diamètre moyen arithmétique ; appelé également moment ($\sum f_i d_i^m$), où m est l'ordre du moment). A partir de la distribution en nombre, le moment d'ordre zéro donne le nombre de particules ($\sum f_i$). Le moment d'ordre 3 renseigne sur le volume total du polymère, si la discrétisation est réalisée en diamètre ($\sum f_i d_i^3$). Si la discrétisation est réalisée en volume, alors c'est le premier moment qui donne le volume du polymère ($\sum f_i v_i$), mais ce type de discrétisation ne sera pas employé ici. Le ratio de deux moments permet de calculer différents types de diamètres moyens sous la forme de l'équation 6 qui fait le ratio entre des moments d'ordre m et n . Il est ainsi possible de calculer à partir de la distribution en nombre :

- Un diamètre moyen en volume d_{43} , appelé aussi diamètre de De Brouckère, qui est le ratio entre les moments d'ordre 4 et 3 ;
- Un diamètre moyen en surface d_{32} , appelé aussi diamètre de Sauter, qui est le ratio entre les moments d'ordre 3 et 2 ;
- Un diamètre moyen en nombre d_{10} , qui est le ratio entre les moments d'ordre 1 et 0.

$$d_{m,n} = \frac{\sum f_i d_i^m}{\sum f_i d_i^n} \quad (6)$$

La distribution en volume des particules est proportionnelle au volume des particules, avec donc $f_{vol_i} = f_i \pi d_i^3 / 6$ comme les particules sont considérées comme sphériques. Dans cette distribution, les plus grosses particules ont un plus gros impact que pour la distribution en nombre, lié à la proportionnalité en d_i^3 . Généralement, la médiane dv_{50} décrit cette distribution et correspond au diamètre qui divise la distribution de sorte qu'il y ait autant de particules de taille supérieure et de taille inférieure. Le dv_{10} et le dv_{90} sont également utilisés et correspondent aux diamètres où 10% et 90 % du volume des particules ont un plus petit diamètre.

La dernière distribution, en intensité, est basée sur la diffusion de Rayleigh et est donc proportionnelle à d_i^6 . L'impact des plus grandes particules est encore plus important dans cette distribution. C'est celle

qui est fournie par la DLS. La DLS calcule également un diamètre moyen appelé z-average. Il correspond à un diamètre hydrodynamique d_H , établi selon la relation de Stokes-Einstein avec l'équation 7, dépendant de la température T , de la constante de Boltzmann k et de la viscosité dynamique η . Le coefficient de diffusion D est le paramètre calculé à partir des variations d'intensité lors des mesures [94].

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (7)$$

Dans le cas d'une distribution monomodale et étroite (exemple Figure 76a pour un z-average de 73 nm), les différents diamètres sont quasiment équivalents. Cependant, lorsque la distribution est multimodale ou plus large (exemple Figure 76b pour un z-average de 435 nm), des différences plus importantes sont générées entre les différentes distributions. Au cours de la réaction, la distribution en taille des particules s'élargit car les particules ne grossissent pas toutes à la même vitesse ce qui peut être dû à des problèmes de mélange du milieu ou encore à la stochasticité du phénomène.

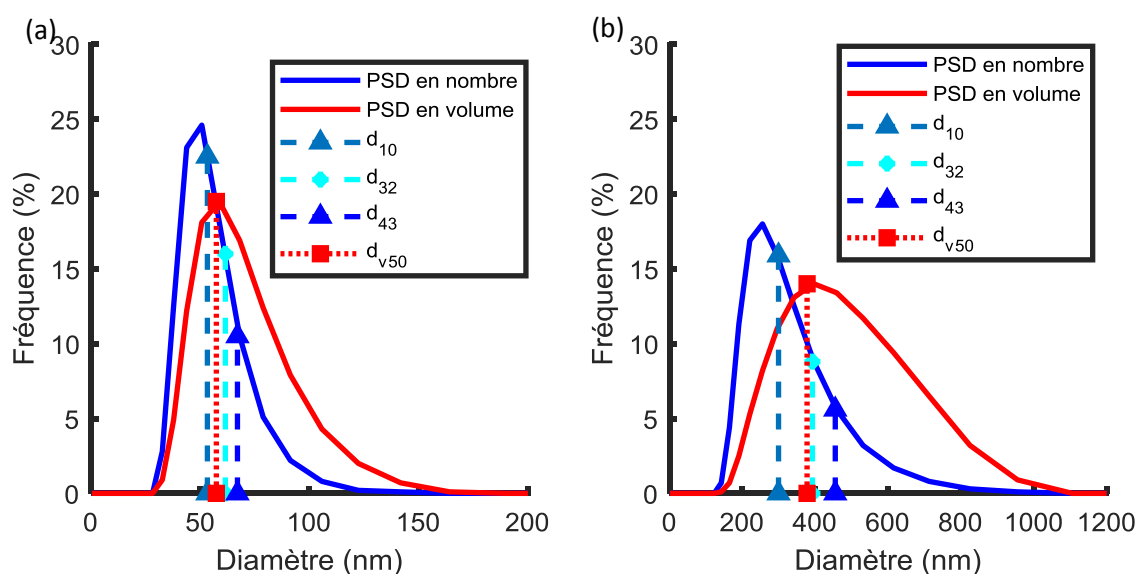


Figure 76: Distribution de la taille des particules en nombre et en volume avec les d_{10} , d_{32} , d_{43} et d_{v50} pour (a) z-average=73 nm et (b) z-average=435 nm

3.3.2.b. Suivi par spectroscopie Raman

Etude hors ligne

Différents échantillons de latex ont été préparés à des taux de solide et des tailles de particules différentes. L'objectif de ces échantillons est d'étudier l'effet de la taille des particules à une concentration fixe. Des mélanges de latex pour obtenir des échantillons bimodaux (2 populations de taille de particules différentes) ont également été préparés. Les échantillons ont été chauffés à 70°C

pour être dans des conditions similaires au procédé, et éviter que la température soit un paramètre supplémentaire à prendre en considération.

La Figure 77a montre les spectres Raman obtenus sur des échantillons avec une fraction massique de polymère de 16 % wt et différents z-average de 70 à 550 nm (à 70°C). L'ensemble des spectres Raman varie avec la taille des particules. L'intensité décroît sur l'ensemble du spectre quand la taille des particules augmente et plus particulièrement au niveau de la bande Rayleigh à 127 cm^{-1} et des bandes vers $3\,000\text{ cm}^{-1}$. La partie du spectre au-dessus de $3\,000\text{ cm}^{-1}$ correspond à la bande de l'eau qui n'est pas entière ici. Seulement deux bandes n'évoluent pas et il s'agit des bandes à 417 cm^{-1} et 750 cm^{-1} qui correspondent au saphir du bout de la sonde Raman. Le Tableau 4 montre l'énergie totale des spectres (soit la somme des intensités) en fonction du z-average des échantillons. L'énergie diminue avec l'augmentation de la taille des particules signifiant que moins de lumière et donc moins d'énergie est reçue par le spectromètre. La distance focale du laser est de 0.5 mm et en fonction de la taille des particules, un phénomène de défocalisation pourrait se produire et expliquer cette diminution d'énergie. Les phénomènes de diffusion seraient également une raison de cette perte d'énergie reçue par le détecteur Raman.

La Figure 77b montre les spectres Raman obtenus sur des échantillons avec un z-average 195 nm et différentes fractions massiques de polymère entre 5 à 22 % wt. L'augmentation de la fraction massique de polymère entraîne des variations d'intensité des bandes avec notamment une diminution de la bande de l'eau au-dessus de $3\,000\text{ cm}^{-1}$. L'intensité de cette bande est inversement proportionnelle à la fraction massique de polymère car le pourcentage d'eau diminue tandis que la bande à 2952 cm^{-1} du polymère augmente. Les spectres des Figure 77a et Figure 77b permettent de bien montrer que l'influence des propriétés chimiques est bien différente que les propriétés physiques. Il serait donc éventuellement possible d'extraire les deux informations. Le développement du modèle de prédiction de la concentration de polymère a été étudié dans la première partie de ce chapitre ; ici nous nous intéresserons au suivi de la taille uniquement.

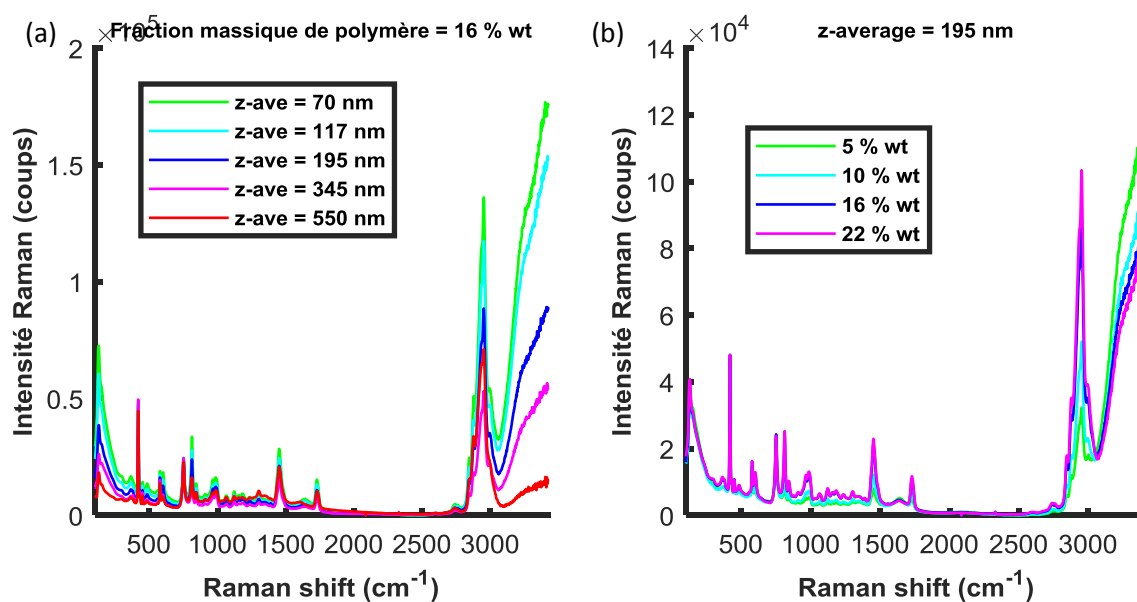


Figure 77: Spectres Raman avec (a) une fraction massique de polymère de 16 % wt et différents z-average et (b) un z-average de 195 nm et différentes fractions massiques de polymère

Tableau 4: Somme des intensités des spectres Raman en fonction du z-average étudié

Z-average	Somme des intensités (coups)
70 nm	7.7×10^7
117 nm	6.6×10^7
195 nm	4.5×10^7
345 nm	3.0×10^7
550 nm	2.4×10^7

L'effet de la bimodalité a également été étudiée hors ligne en préparant des mélanges avec un latex de 70 nm, un autre de 195 nm et leur mélange dans des proportions massiques 1 :1. De la même façon des latex de 70 nm, 550 nm et leur mélange dans les mêmes proportions ont été étudiés. La Figure 78 montre les spectres résultant avec à gauche le spectre en entier et à droite le spectre zoomé sur la zone de 0 à 1800 cm^{-1} . Pour le mélange avec des tailles de 70 nm et 195 nm, le spectre est situé entre les spectres des deux latex unimodaux ce qui montre que chacune des populations contribue et est

détecté par le Raman. Pour le mélange des tailles de 70 nm et 550 nm, le spectre résultant est plus proche des plus grosses particules en possédant même une intensité légèrement inférieure. L'énergie totale semble donc moins importante. De ces essais, nous pouvons montrer que lorsque l'écart de tailles entre les deux populations de particules est grand, l'effet prédominant sur le spectre est celui des grosses particules. Cependant, lorsque l'écart est moins important, les deux populations de particules contribuent sur le spectre de façon équivalente. La bimodalité est donc bien détectable par les spectres Raman.

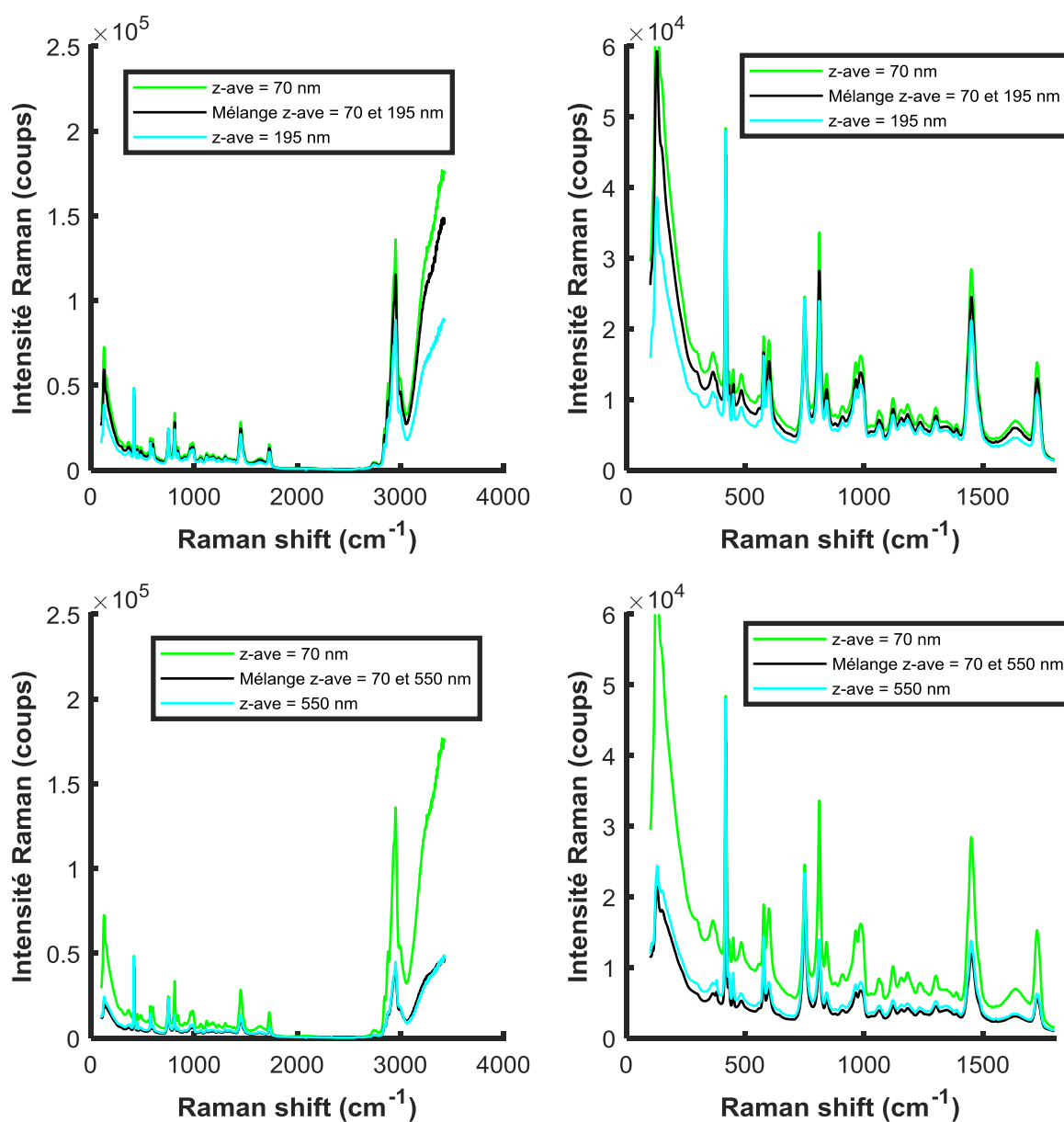


Figure 78: Spectres Raman des latex monomodaux de différentes tailles et de leur mélange avec une fraction massique de polymère de 16 % wt

Suivi en ligne par Raman

L'étude des échantillons hors ligne a montré un effet de la taille des particules sur les spectres Raman mais il est pertinent d'aller plus loin et de savoir si un modèle quantitatif peut être établi. Le z-average, fourni directement par la DLS, est utilisé pour établir les modèles (une comparaison des modèles pour différents types de diamètres moyens est réalisée avec la SRS, ici seul le z-average est présenté). Les modèles de calibration ont été établis à partir des données acquises en ligne. Les essais 3, 6 et 8 ont été utilisés pour la validation externe du modèle. L'essai 4 (z-average final de 550 nm) n'a pas été inclus dans le développement du modèle de calibration car les données n'étaient pas exploitables parce qu'un phénomène de coagulation n'a pas permis de suivre l'évolution de la réaction. Les essais restants ont été utilisés pour la calibration et la validation interne. Ils ont été classés de l'essai générant les plus petites particules à celui générant les plus grosses tailles et 1 échantillon sur 3 a été utilisé pour la validation interne. Un total de 66 échantillons a été utilisé, avec 44 d'entre eux utilisés pour la calibration et 22 en validation interne. Pour la partie prétraitement, seulement un offset a été réalisé pour corriger la ligne de base. D'autres prétraitements, comme la dérivée, n'ont pas été utilisés car les analyses hors ligne ont montré que les phénomènes de diffusion des particules sont présents sur l'ensemble du spectre et influent sur la ligne de base. Une dérivée risquerait d'éliminer ou de réduire de façon trop importante ces phénomènes ce qui n'est pas l'objectif ici contrairement au cas de la fraction massique de polymère.

Le nombre de latent values pour le modèle a été choisi comme pour les autres modèles par l'intermédiaire de différentes validations croisées avec la méthode leave-one-out et 3 répétitions en utilisant l'algorithme Monte-Carlo. La Figure 79a montre que 7 LVs sont suffisantes pour minimiser la RMSECV. Le diagramme de parité résultant, Figure 79b, montre qu'une RMSEC et RMSEP de respectivement 14 nm et 19 nm ont été obtenues. L'intervalle de confiance correspond à deux fois l'écart-type de la DLS soit un total de 10 nm. La RMSEC et la RMSEP sont donc supérieures aux incertitudes de mesures de la DLS.

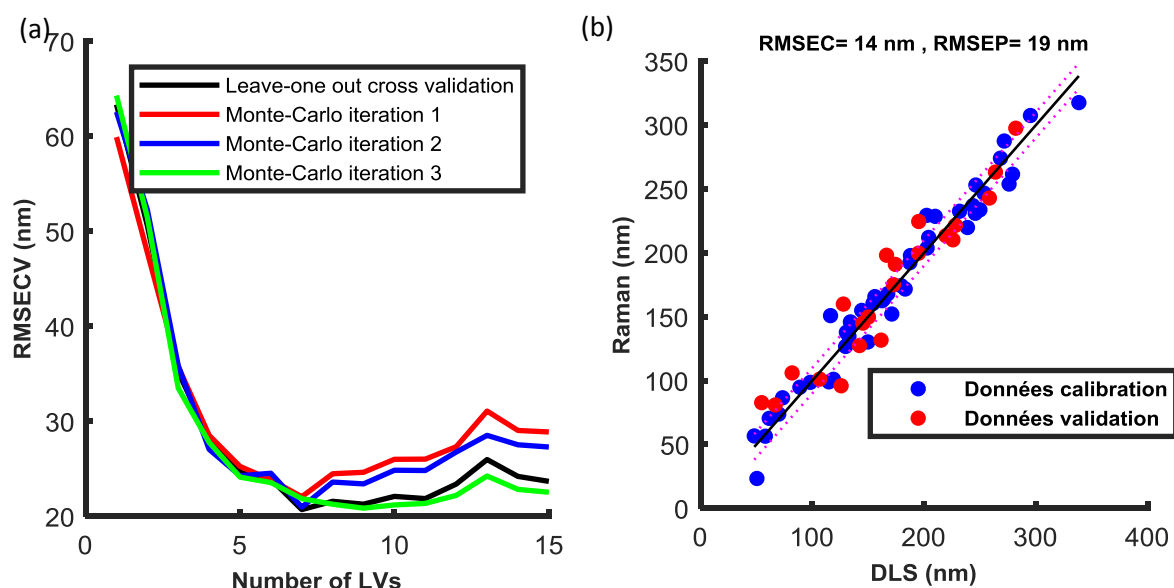


Figure 79: (a) Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) selon le nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS du z-average

Les coefficients de régression du modèle sont également étudiés, Figure 80, afin de déterminer comment les données Raman sont exploitées. La zone spectrale entre 100 et 1600 cm^{-1} possède de multiples bandes contribuant directement au modèle de régression. Dans la région entre 1600 et 2600 cm^{-1} , une pente de la ligne de base est observée, ce genre de pente est caractéristique des phénomènes de diffusion avec une proportionnalité en $1/\lambda^4$ selon la théorie de diffusion de Rayleigh [95]. Les coefficients les plus importants sont observés dans la zone entre 2600 et 3000 cm^{-1} là où la bande de l'eau est présente. Globalement, l'ensemble du spectre contribue de façon différente selon le phénomène de diffusion.

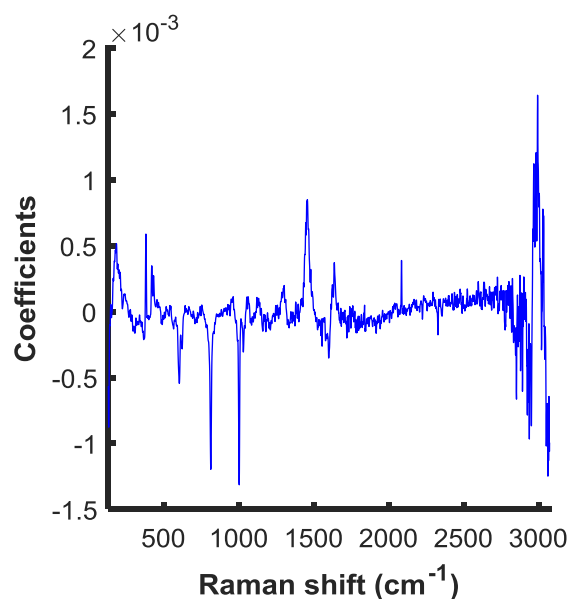


Figure 80: Coefficients issus du modèle de régression PLS du z-average à partir des données Raman

La prédiction des essais 1, 2, 5 et 7 (utilisés pour établir le modèle de calibration) sont affichés Figure 81. Pour les essais 2 et 7, les prédictions suivent bien les tendances établies par les mesures DLS des échantillons. Cependant, pour les essais 1 et 5, les prédictions n'ont pas de tendance représentative de ce qui est observé par DLS avec de grosses fluctuations observées. Des valeurs de z-average négatives sont même observées pour l'essai 1, ce qui n'a aucune signification et pourrait donc indiquer un problème de robustesse du modèle. L'utilisation de la PLS montre que le modèle permet d'établir un suivi représentatif de la taille des particules seulement pour une partie des essais.

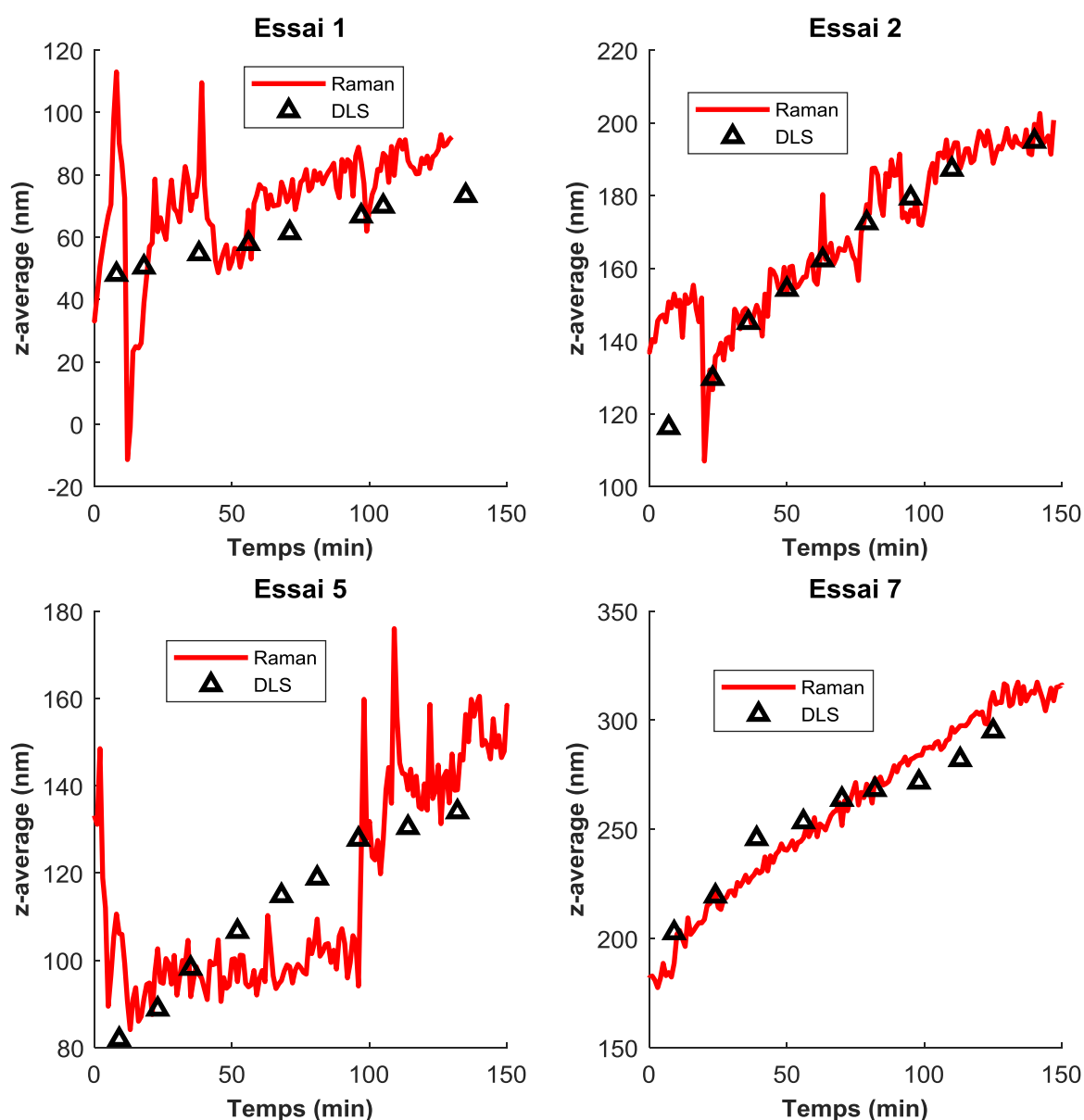


Figure 81: Prédiction du z-average pour les essais 1, 2, 5 et 7 à partir de la régression PLS appliquée sur les données Raman

3.3.2.c. Suivi par spectroscopie résolue spatialement (SRS)

Etude hors ligne

Les mêmes échantillons analysés en Raman hors ligne ont également été analysés en SRS. La Figure 82a montre l'évolution des spectres SRS en fonction de la taille des particules, variant de 70 à 550 nm, pour une même fraction massique de polymère. Pour rappel, les angles à 180°, 175°, 170° et 3° par rapport à la source lumineuse correspondent respectivement à la transmission, la diffusion simple, la diffusion multiple et la rétrodiffusion. Les spectres permettent de montrer que l'intensité des angles à 180°, 175° et 170° diminue avec l'augmentation de la taille des particules, avec une diminution

beaucoup plus importante à l'angle 180° et moins importante à 170° . L'augmentation de la taille des particules diminue d'abord l'intensité de la transmission et de la diffusion simple jusqu'à l'absence de signal à 195 nm et au-delà, pour 16 % wt de polymère. La diffusion multiple décroît de manière significative à 195 nm mais un signal est toujours reçu à cet angle. L'angle à 30° (rétrodiffusion), a un comportement opposé avec une hausse de l'intensité avec la taille des particules.

De ces échantillons, nous pouvons également observer que la différence en intensité entre les échantillons de 345 nm et 550 nm, de 4950 à 5760 coups pour l'angle à 30° , est plus petite qu'entre les échantillons de 195 nm et 345 nm, de 2570 à 4950 coups pour l'angle à 30° . Une évolution non linéaire de l'intensité est donc observée. En effet, le phénomène de diffusion est un phénomène non linéaire ce qui peut expliquer ces observations. Une linéarité peut être observée sur ce phénomène par des approximations locales mais la plage de tailles de particules étudiée pourrait être trop large pour conserver une linéarité. Il est également possible qu'au-delà d'un certain diamètre, la SRS soit moins affectée par les variations de tailles de particules, dans nos conditions. Enfin, pour le latex à 550 nm, un phénomène de coagulation a commencé à apparaître ce qui entraîne une non-uniformité du latex et pourrait rendre les mesures de DLS (pour obtenir cette valeur) non représentatives.

La Figure 82b montre l'évolution des spectres en fonction de la fraction massique de polymère pour une même taille de particules. Dans ce cas, une hausse de la fraction de polymère est équivalente à une hausse du nombre de particules par unité de volume (comme leur taille est identique). L'intensité globale des spectres à 180° , 175° et 170° diminue avec l'augmentation de la quantité de polymère tandis que pour l'angle de 30° l'intensité augmente avec la quantité de polymère. Cependant, les amplitudes des variations observées pour la quantité de polymère sont différentes des variations d'amplitudes pour la taille de particules. L'effet de la quantité de polymère ne sera pas plus décrit ici car il a déjà été développé précédemment. Cette comparaison permet bien de montrer que la SRS est sensible aux variations de taille de particules, indépendamment de la quantité de polymère.

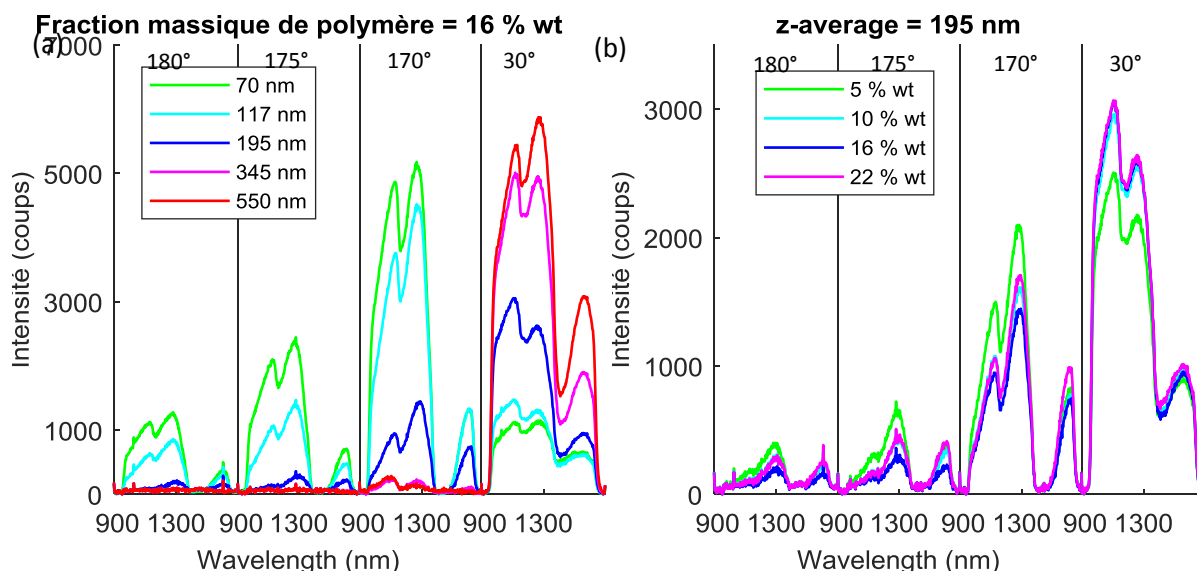


Figure 82: Spectres SRS des échantillons avec (a) une fraction massique de polymère de 16 % wt et différents z-average et (b) un z-average de 195 nm et différentes fractions massiques de polymère

L'influence de la bimodalité a également été étudiée avec des mélanges de latex, comme pour le Raman. Un mélange dans les proportions massiques 1 :1 de tailles de 70 et 195 nm a été réalisée, Figure 83a, ainsi qu'un mélange de tailles 70 et 550 nm, Figure 83b.

Pour le cas des tailles de 70 et 195 nm, le signal est présent sur les quatre angles que ce soit pour les latex monomodaux ou pour leur mélange. Le spectre du mélange est entre les deux spectres des latex unimodaux. Tous les phénomènes d'interaction (transmission et diffusions) sont conservés avec le mélange. La SRS est donc sensible au phénomène de bimodalité. En regardant la Figure 83b, l'écart de tailles entre les deux latex étudiés est plus important (70 et 55 nm). Le latex de 70 nm présente un signal sur tous les angles tandis que pour des particules de 550 nm, l'information est principalement présente pour l'angle de 30° (6000 coups), légèrement pour l'angle à 170° (200 coups) et non présente pour les deux autres angles à 180° et 175°. La taille des particules devient tellement importante que la lumière n'est plus présente en transmission et diffusion simple dans nos conditions d'acquisition. Le spectre résultant du mélange correspond plus au spectre des grosses particules pour les angles 180°, 175° et 170° (les deux premiers ont une intensité nulle et le 3^{ème} très faible). Pour l'angle à 30°, le spectre du mélange est situé entre les deux spectres unimodaux, avec un maximum d'intensité de 4000 coups. Les phénomènes d'interaction lumière-matière sont donc dominés par les grosses particules, lorsque l'écart en tailles est important. Toutes ces observations permettent d'affirmer que la SRS est sensible à la présence d'une deuxième population qui aura un effet plus ou moins important selon son écart par rapport à l'autre population de tailles. L'objectif n'est pas forcément de pouvoir détecter toutes les populations par la SRS, mais d'avoir à l'esprit, pendant le développement d'un

modèle pour une taille moyenne, que la largeur de la distribution ou la présence de bimodalité pourrait avoir un impact sur l'estimation. Ce modèle a également le pouvoir de détecter un changement dans le procédé (renucléation ou coagulation).

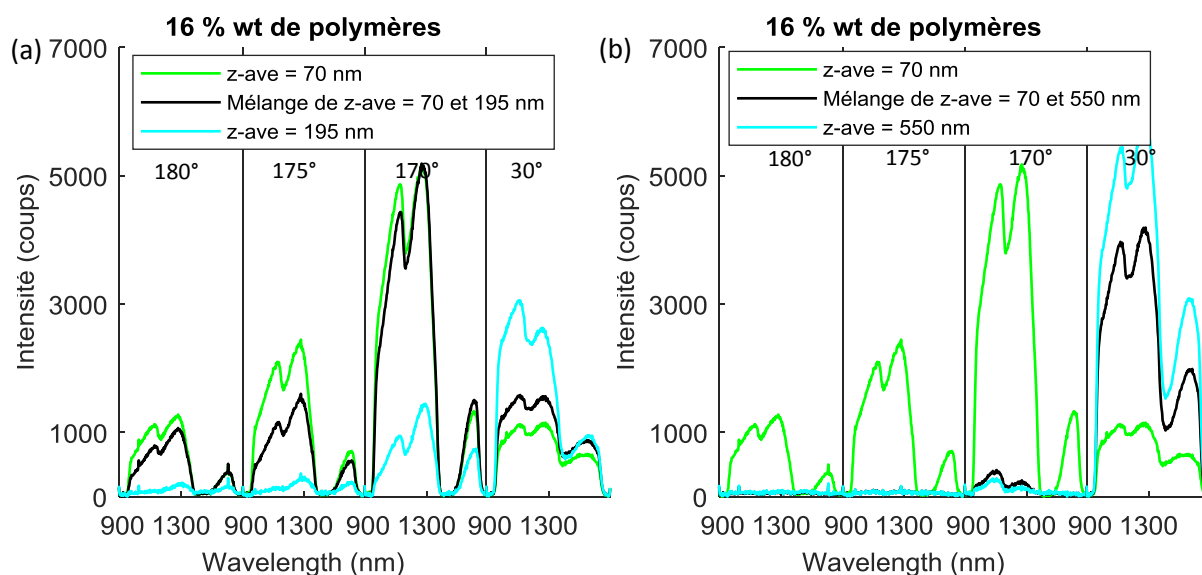


Figure 83: Spectres SRS des latex monomodaux de différentes tailles et de leur mélange avec une fraction massique de polymère de 16 % wt

Suivi en ligne par SRS

Suivi de la taille des particules

L'étude hors ligne par SRS a permis de montrer la sensibilité de la technique à la taille des particules et comment les spectres évoluent par rapport à la taille des particules. L'objectif en utilisant la SRS est de faire ressortir cette information au mieux, et de manière quantitative. Comme décrit précédemment, il existe plusieurs diamètres moyens de particules pour caractériser un latex, chacun étant lié à des propriétés différentes (volume, surface ou nombre par exemple). La SRS peut donc être plus sensible à un diamètre moyen de particules plutôt qu'à un autre. La comparaison de modèles de calibration pour le z-average, d_{10} , d_{32} , d_{43} et dv_{50} sont comparés afin de voir à quel diamètre la SRS est le plus sensible.

L'étude hors ligne a également mis en avant l'absence de signal pour les angles à 180°, 175° et 170° dans certaines conditions (ex. grande taille de particules, ou concentration élevée en polymère). L'angle à 30° est le seul qui présente un signal dans toutes les conditions d'acquisition (différentes tailles et différentes fractions massiques de polymère). Ce sont pour ces raisons que l'angle à 30° sera le seul utilisé pour le développement des modèles de calibration de la taille des particules. Les autres

angles peuvent être utiles dans le cas où l'acquisition est optimisée pour chacun d'entre eux afin d'éviter la saturation et l'absence de signal en même temps.

Les modèles de calibration ont été basés sur les mêmes données que les modèles du Raman. Les essais 3, 6 et 8 ont été utilisés pour réaliser la validation externe. Les données de l'essai 4 n'ont pas été utilisées pour le développement du modèle de calibration pour les raisons déjà évoquées lors du développement du modèle Raman (coagulation de particules et non-représentativité des mesures DLS). De la même façon, les essais ont été classés de celui générant les plus petites tailles de particules à celui générant les plus grandes tailles. Un échantillon sur trois a été utilisé pour la validation interne et le reste en calibration soit 44 échantillons de calibration et 22 de validation interne, pour un total de 66 échantillons.

Le développement de modèle de régression du z-average est développé ici. Les données pour l'ensemble des 5 types de moyennes de tailles de particules sont résumées dans un tableau par la suite. La Figure 84a montre que le RMSECV minimal, issu des validations croisées par l'algorithme Monte Carlo et leave-one-out, est atteint pour 9 LVs. Cependant, un plateau est atteint pour 5 LVs. Afin d'éviter le surparamétrage du modèle, 5 LVs ont été utilisés pour développer l'ensemble des modèles. La Figure 84b montre le diagramme de parité résultant avec une RMSEC et une RMSEP de respectivement 7 nm et 8 nm. Ces incertitudes sont bien comprises dans l'intervalle de confiance de 10 nm établi via la DLS comme expliqué précédemment, référence des modèles de calibration établis. Les incertitudes obtenues sont donc acceptables. Ces valeurs sont bien inférieures à celles obtenues par Raman avec 7 LVs par régression PLS (RMSEC et RMSEP étaient de respectivement 14 et 19 nm).

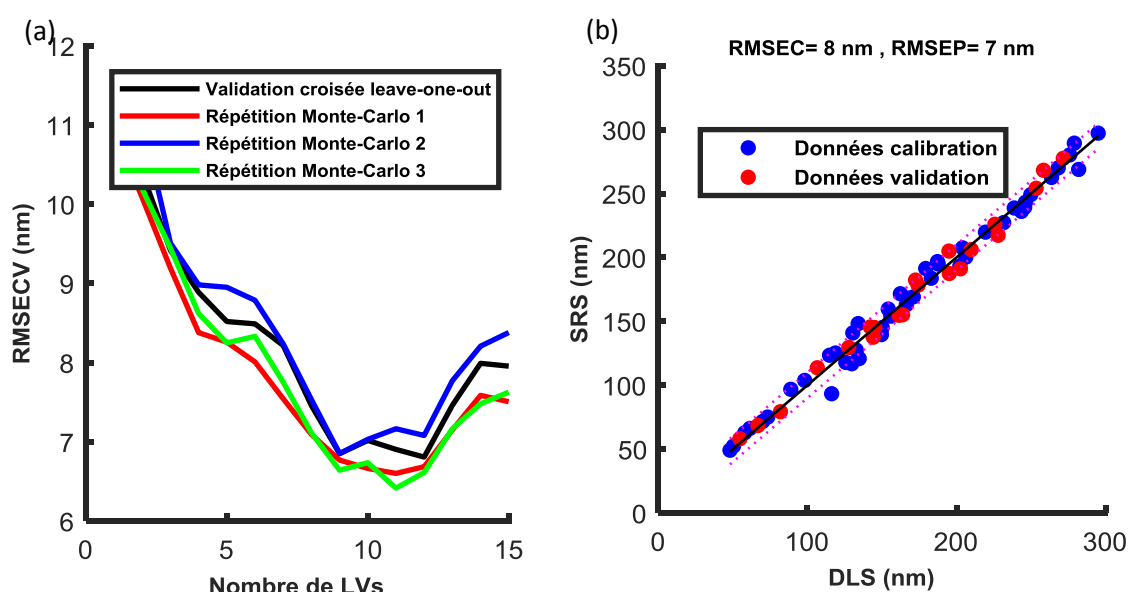


Figure 84: (a) Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) selon le nombre de Latent Values (LV), (b) Diagramme de parité du modèle de régression PLS du z-average

La même méthodologie a été appliquée pour les modèles de d_{10} , d_{32} , d_{43} et dv_{50} . Le Tableau 5 montre les RMSEC et RMSEP de chacun des modèles de calibration. La RMSEC est relativement proche pour toutes les tailles de particules. Cependant, des différences sont observées au niveau des RMSEP, avec des valeurs de 7nm, 6 nm, 9 nm, 15nm et 10 nm pour respectivement z-average, d_{10} , d_{32} , d_{43} et dv_{50} . Une RMSEP plus élevée que les autres est obtenue pour d_{43} par rapport aux autres diamètres. Pour rappel, ce diamètre est celui qui évolue le plus lorsque la distribution de tailles de particules s'élargit, ce qui est le cas lorsque la réaction avance et que les particules grossissent. De plus, seulement l'angle à 30° est utilisé pour établir les modèles de calibration donc il pourrait être plus difficile de prédire un volume dans ce cas. L'utilisation des autres angles SRS pourrait améliorer la prédiction de d_{43} .

Tableau 5: Root mean square error of calibration (RMSEC) et de prediction (RMSEP) obtenus à partir des régressions PLS avec 5 LVs

<i>Diamètre</i>	<i>RMSEC (nm)</i>	<i>RMSEP (nm)</i>
Z-average	8	7
d_{10}	9	6
d_{32}	9	9
d_{43}	9	15
dv_{50}	8	10

Pour comparer au mieux les modèles issus des différentes tailles de particules, les coefficients de régression de chaque modèle peuvent être étudiés, Figure 85. Les coefficients des modèles pour z-average et d_{32} sont similaires avec une contribution identique des différentes longueurs d'onde. Les coefficients des modèles de d_{43} et dv_{50} sont également similaires entre eux (longueurs d'onde exploitées de la même façon) ce qui est plutôt concordant avec le fait qu'ils fassent tous deux référence à une notion de volume. Cependant, les coefficients sont plus élevés pour le d_{43} . En effet, ce dernier est celui qui évolue le plus au cours de la réaction ce qui explique ces coefficients plus importants. Les coefficients du modèle de calibration de d_{10} sont différents de tous les autres. Ces observations permettent de montrer que chaque diamètre de particules est calculé en exploitant différemment le spectre et qu'il est donc pertinent de les différencier.

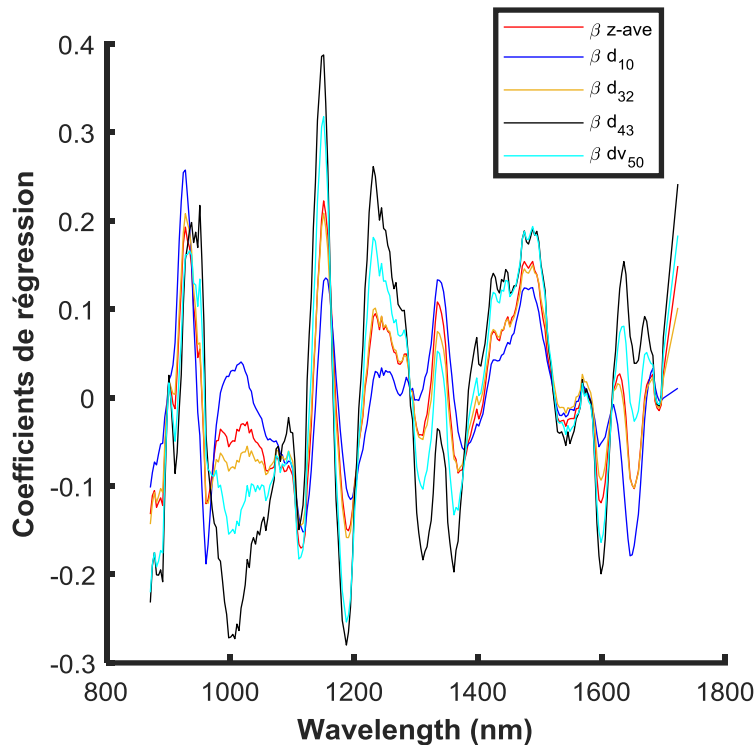


Figure 85: Coefficients de régression PLS beta des modèles de calibration de z-average, d10, d32, d43 et dv50

Les prédictions des 5 moyennes de taille de particules pour différents essais sont également étudiées. La Figure 86 montre les prédictions des essais 1, 2, 5 et 7 au cours du temps. L'ensemble des diamètres moyens suit la tendance des mesures de référence correctement. Une surestimation de la taille moyenne des particules du modèle SRS est observée. Dans les essais 2 et 5, la prédiction de d_{43} est beaucoup moins précise que pour les autres diamètres ce qui conforte les observations faites précédemment.

Des essais ont également été mis hors de la base de calibration pour réaliser une validation externe des modèles. La Figure 87 montre la projection des différentes tailles pour l'essai 6. Comme pour les autres essais, la tendance du modèle de prédiction est similaire aux données de référence mais le modèle a tendance à surestimer la taille des particules. Les mêmes observations sont donc faites. A noter qu'entre 90 et 120 min, les spectres ont été éliminés car il y a eu la présence de bulles dans l'entrefer de la sonde ce qui n'a pas permis d'exploiter les spectres.

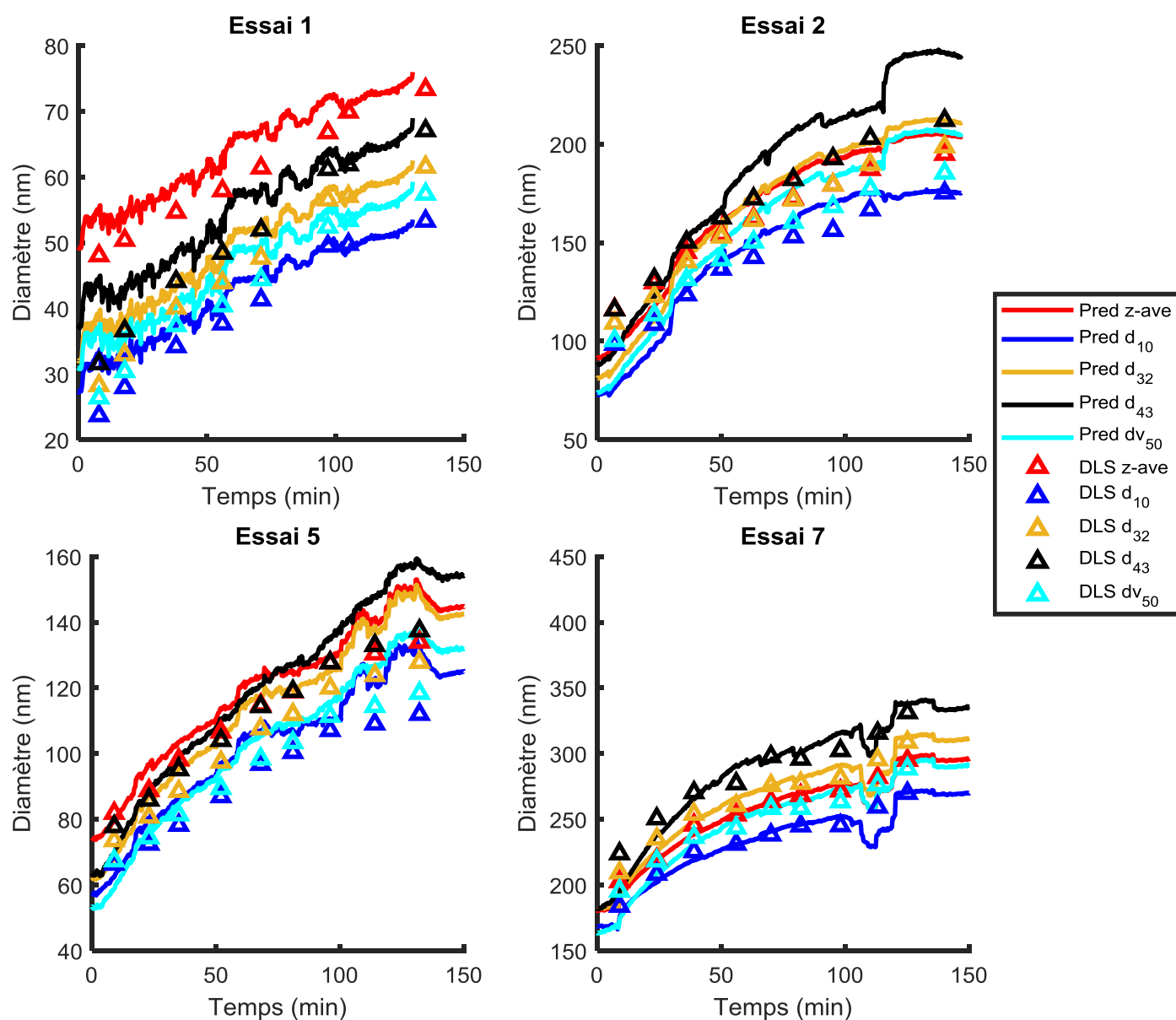


Figure 86: Prédictions de z-average, d_{10} , d_{32} , d_{43} et dv_{50} pour les essais 1, 2, 5 and 7 avec le modèle de calibration SRS

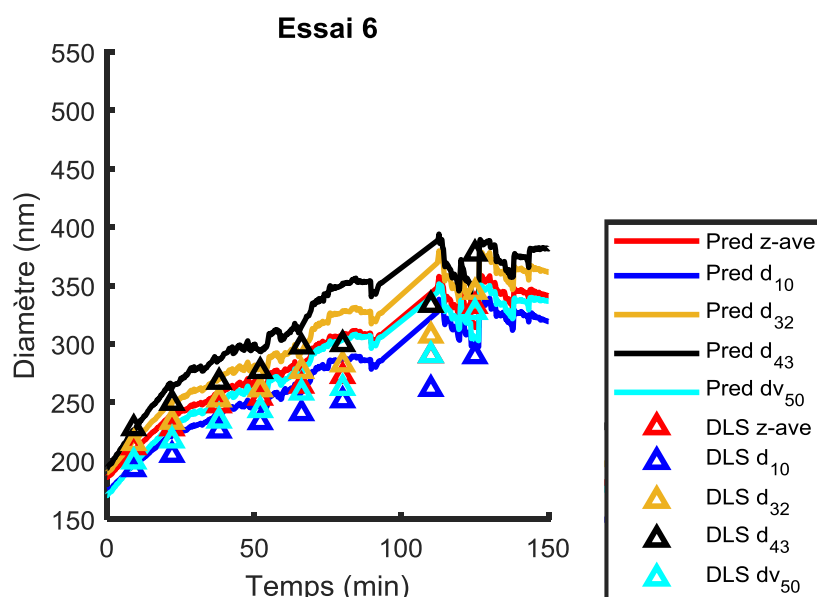


Figure 87: Prédictions de z-average, d_{10} , d_{32} , d_{43} et dv_{50} pour l'essai 6 en validation externe

Le suivi de la taille des particules par SRS en ligne permet d'obtenir des modèles de prédiction pour différents types de diamètres. Les différentes prédictions sont équivalentes, à l'exception de d_{43} qui est moins précis, et donnent des erreurs de modèle (RMSEC et RMSEP) relativement proches. Après avoir établi ces modèles, il peut être intéressant d'étudier si la bimodalité peut aussi bien être étudiée en ligne que hors ligne. La SRS présente cependant de bien meilleurs modèles de prédiction que le Raman ce qui en fait un outil plus adapté pour le suivi en ligne de la taille des particules.

Etude de la bimodalité en ligne

Pour rappel, l'étude hors ligne avait permis de montrer que la bimodalité pouvait être détectée par SRS. Afin d'évaluer s'il est possible de la détecter en ligne, l'intérêt sera porté sur les essais 11 et 12. Pour rappel, aux alentours de 100 minutes pendant ces essais, la moitié du latex a été vidé du réacteur et un latex avec de plus petites particules, de 142 nm, préchauffé à 70°C, a été ajouté pour avoir un mélange en proportions massiques 1 :1. L'ajout de plus petites tailles est réalisé dans le but de simuler une renucléation de particules afin de voir si elle est détectable.

Les modèles de prédiction de tailles étant équivalents, seulement le z-average sera affiché ici. La Figure 88 montre les prédictions des essais 11 et 12. Pour les deux essais, l'ajout du latex de plus petite taille est détecté directement par le modèle de prédiction SRS. La prédiction du z-average diminue ce qui indique bien que de plus petites particules ont été ajoutées dans le milieu réactionnel. Les données DLS ne sont pas montrées lorsqu'il y a une bimodalité car les valeurs obtenues sont incorrectes étant donné

qu'une seule valeur moyenne de tailles de particules ne peut pas caractériser une distribution bimodale.

Ces résultats sont encourageants pour détecter la renucléation ou la coagulation de particules en ligne par SRS. Cependant, lorsqu'une renucléation ou une coagulation apparaît en cours de réaction, le nombre de particules issu de ces phénomènes n'est pas aussi important que dans ces essais, où la moitié du latex était de taille différente. Pour rappel, l'étude hors ligne avait montré que lorsqu'une distribution bimodale possède deux tailles de particules très différentes, l'effet des grandes tailles est prédominant sur les spectres SRS. Par conséquent, le nombre de particules créées par renucléation et la différence entre la taille des particules existantes et créées sont des paramètres clés à prendre en compte pour détecter la renucléation par l'intermédiaire des modèles SRS.

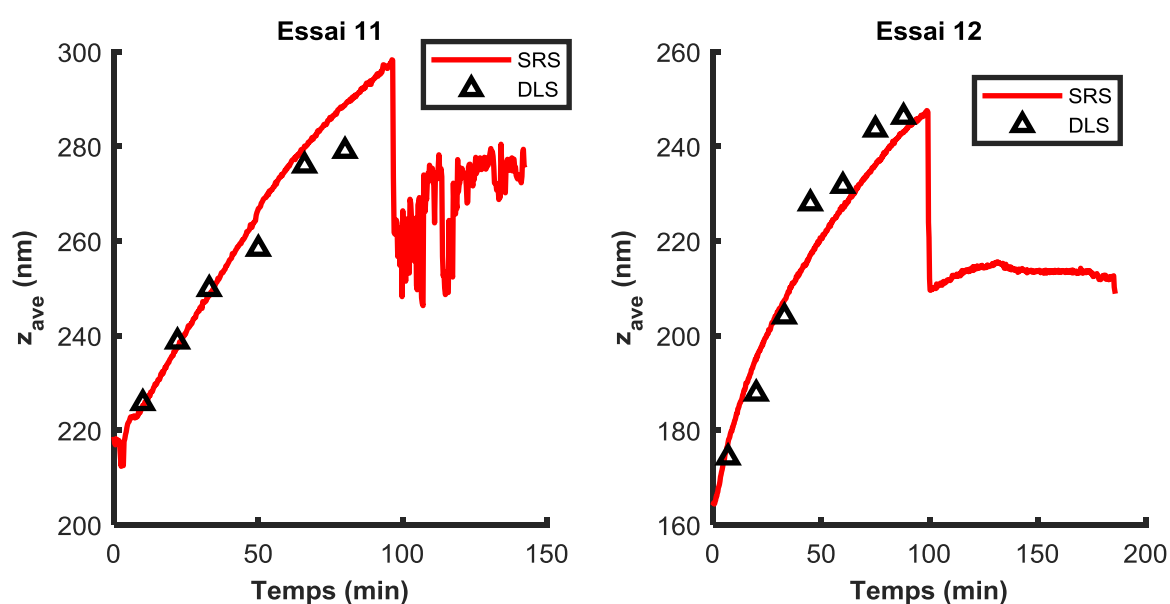


Figure 88: Suivi du z-average au cours du temps pour les essais 11 et 12 avec ajout d'un latex de plus petites tailles de particules à 100 min

Reconstruction de la distribution en tailles des particules

Le traitement des données SRS a montré sa capacité à pouvoir établir des modèles de quantification de plusieurs tailles moyennes de particules. Avec plusieurs tailles de particules, nous pouvons espérer remonter directement à la distribution de la taille de particules en nombre en la recalculant.

La distribution en tailles de particules peut être caractérisée comme une distribution log-normale selon une fonction (équation 8) dépendante de l'écart-type σ et de la moyenne de la distribution d_{10} (avec x le diamètre en chaque point de la distribution).

$$f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\left(\frac{\ln x - d_{10}}{\sigma}\right)^2}, \text{ avec } d_{10} = \ln\left(\frac{d_{10}^2}{\sqrt{d_{10}^2 + \sigma^2}}\right) \text{ and } \sigma^2 = \ln\left(1 + \frac{\sigma^2}{d_{10}^2}\right) \quad (8)$$

Le diamètre moyen d_{10} a été déterminé par la SRS mais l'écart-type est inconnu. Étant donné que l'écart-type n'est pas une propriété physique, il n'est pas cohérent de l'estimer directement à partir des spectres, même si cette dernière est corrélée à la fraction de particules de chaque taille. L'écart-type, et donc la distribution, peut être calculé à partir des tailles moyennes de particules déjà prédites. Pour se faire, la distribution est considérée comme Gaussienne, comme le montre l'équation 8, et l'écart-type σ est calculé par le biais d'un algorithme d'optimisation. Pour une meilleure robustesse, d_{10} est également réestimé.

Tout d'abord, nous pouvons définir une fonction de critère d'optimisation, J , telle que :

$$J = (d_{10,\text{model}} - d_{10,\text{SRS}})^2 + (d_{32,\text{model}} - d_{32,\text{SRS}})^2 + (d_{43,\text{model}} - d_{43,\text{SRS}})^2$$

Avec $d_{10,\text{SRS}}$, $d_{32,\text{SRS}}$ et $d_{43,\text{SRS}}$ les diamètres prédits par SRS et $d_{10,\text{model}}$, $d_{32,\text{model}}$ et $d_{43,\text{model}}$ les diamètres issus de la prédiction à calculer.

L'objectif va être de calculer l'écart-type σ et d_{10} qui minimisent l'écart entre les diamètres prédits par SRS et ceux issus de la distribution calculée. Ces σ et d_{10} calculés sont ensuite insérés dans l'équation 8 pour calculer la distribution. L'optimisation de d_{10} permet corriger une éventuelle dérive de sa prédiction par la SRS, en combinant les 3 moyennes ensemble.

La Figure 89 montre la distribution de particules en nombre obtenue par DLS et reconstruite à partir des prédictions SRS, pour des latex avec un z-average de 48 nm, 142 nm, 210 nm et 295 nm. La distribution recalculée coïncide bien avec celle obtenue par DLS. Cependant, pour les petites particules, le pic de la distribution est mal estimé en hauteur. Plus la taille des particules augmente, plus la distribution calculée est proche de celle obtenue par DLS. Notre estimation de σ et d_{10} est basé sur la prédiction de d_{10} , d_{32} et d_{43} . Nous avons montré précédemment (Figure 76) que lorsque la taille des particules augmente, la distribution devient plus large et donc la distance entre d_{10} , d_{32} et d_{43} augmente. L'augmentation de cette distance entre les diamètres permet de mieux distinguer les diamètres et par conséquent d'avoir des diamètres de repère sur une plage de la distribution plus large. Ces résultats permettent de montrer que l'utilisation des différents diamètres prédits par SRS permettent de recalculer la distribution en nombre avec des résultats satisfaisants à partir de données

en ligne pour une distribution monomodale. L'utilisation de la SRS en ligne permet donc la prédiction de différentes moyennes, à partir desquels la reconstitution de la distribution de taille de particule devient réalisable en ligne.

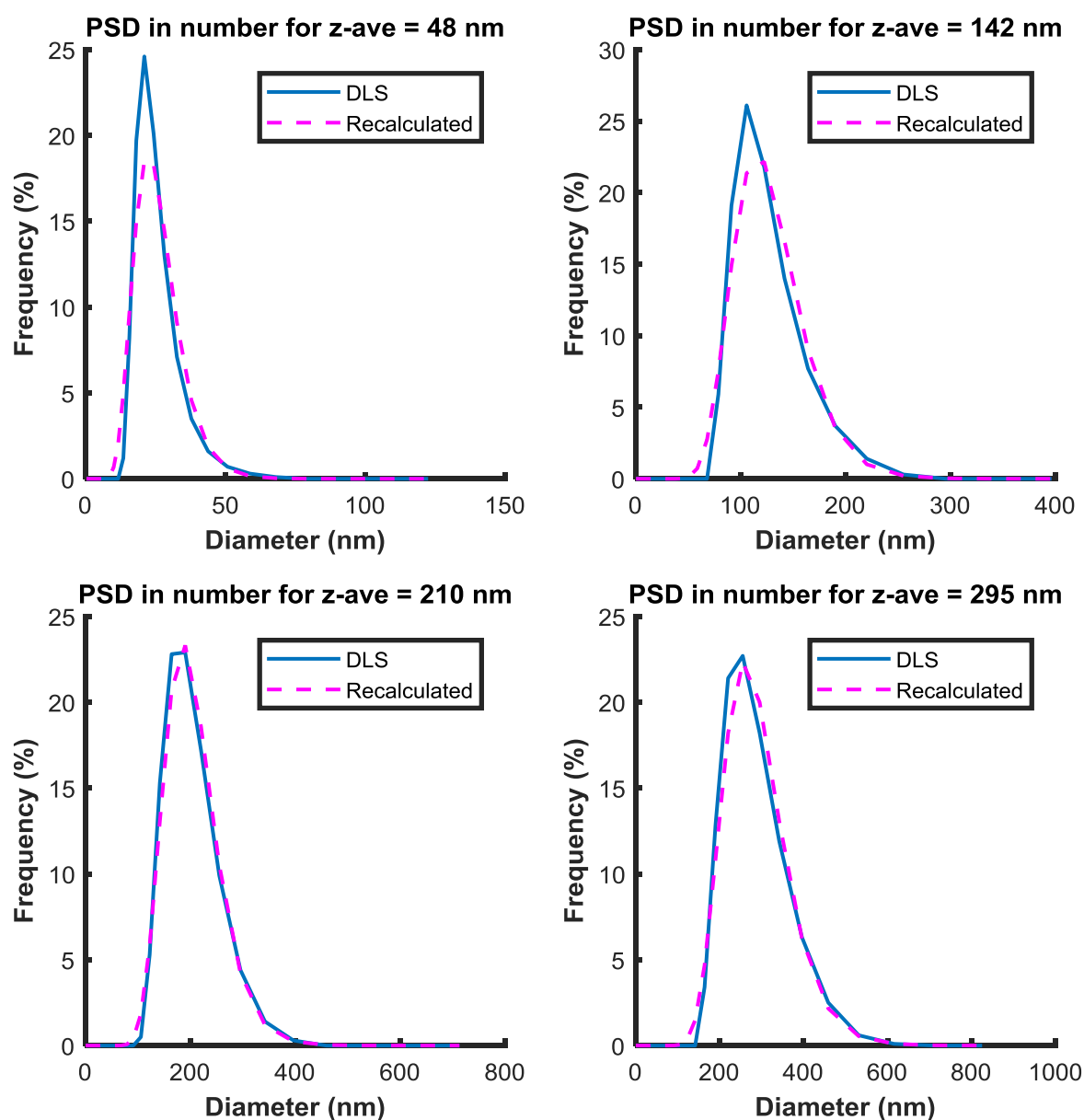


Figure 89: Distributions de la taille des particules en nombre de la DLS et recalculé à partir des prédictions SRS avec un z-average de 48 nm, 142 nm, 210 nm et 295 nm

3.4. Suivi non supervisé de la polymérisation en émulsion

Après avoir établi une analyse supervisée des données avec la mise en place des modèles de calibration pour les propriétés chimiques, avec la fraction massique de polymère, et physiques, avec le diamètre des particules, le suivi non supervisé de la réaction peut être abordé. Les données exploitées ici sont celles de la première campagne d'essais mais seulement pour la partie semi-continue de la réaction.

Le plan d'expérience des premiers essais a permis de faire varier plusieurs paramètres. Pour réaliser l'analyse non supervisé par la BSPC, il est nécessaire de déterminer les conditions NOCs et d'utiliser plusieurs répétitions de ces derniers. Dans notre cas, il faut déterminer quels paramètres sont les plus influents pour établir ces NOCs. La Figure 90a montre le nombre de particules et Figure 90b le diamètre des particules en fonction de la fraction massique de polymère pour les différents essais, qui incluent des variabilités dans les physiques et chimiques à la fois. Les essais sont divisés en trois groupes qui se différencient par leur concentration en tensioactif. Plus la concentration en tensioactif est importante (vert 2 % wt, bleu 1.5 % wt et rouge 1 % wt), plus le nombre de particules par litre est important. Il est important de noter également que plus le nombre de particules est important plus le diamètre des particules sera petit pour un même volume total de polymère. La Figure 90b montre ainsi que pour une même fraction massique de polymère, la taille de particules sera plus importante pour une plus faible concentration en tensioactif. En effet, ajouter plus de tensioactif permet de mieux stabiliser les particules formées et de réduire la vitesse de coagulation, ce qui permet d'avoir plus de particules au final, mais plus petites. Afin de définir les NOCs, la concentration en tensioactif est donc le paramètre à prendre en compte. Dans notre cas, les essais 3, 5 et 6, avec 2 % wt de tensioactif, sont définis comme NOCs.

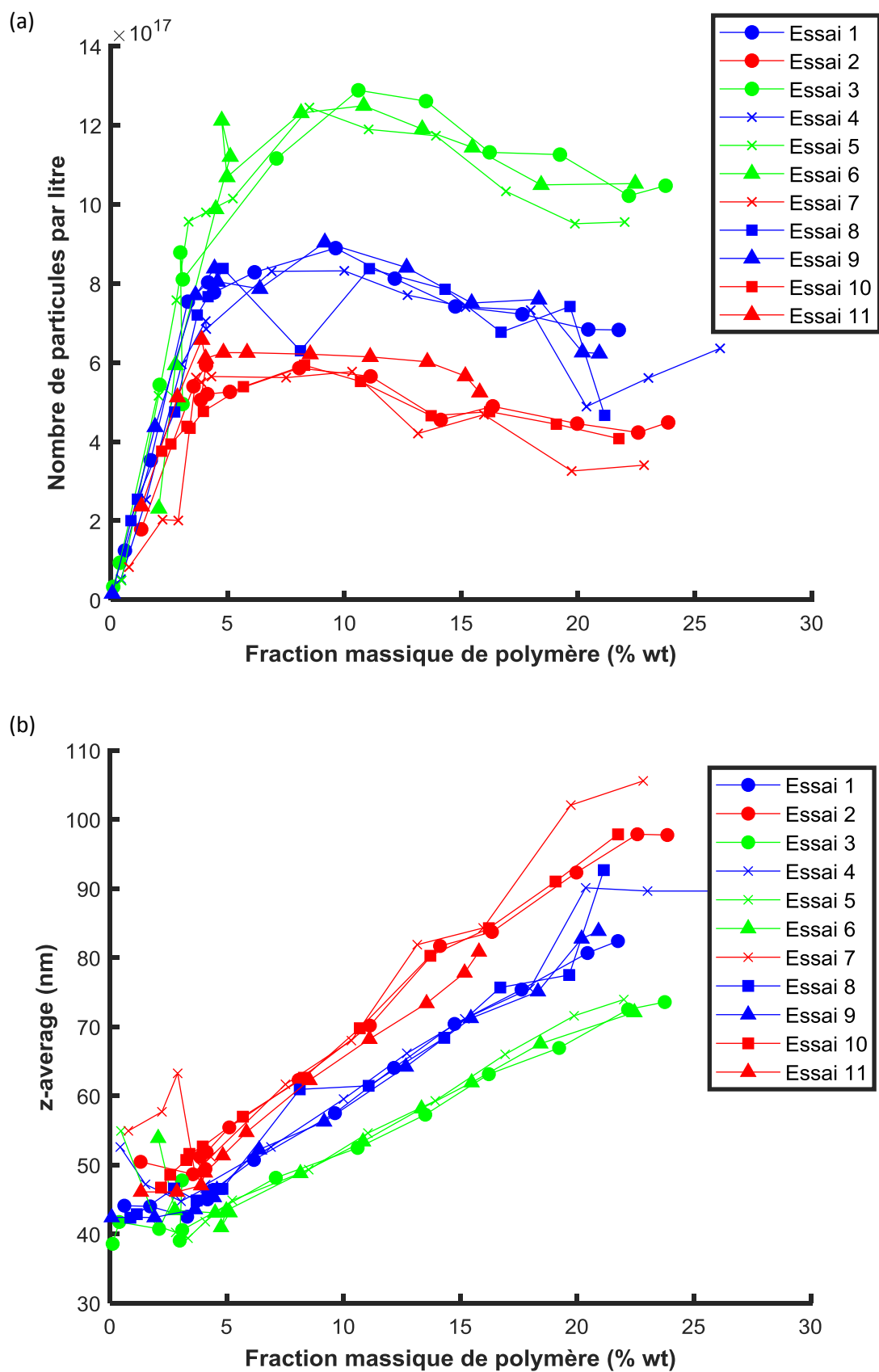


Figure 90: (a) Nombre de particules par litre en fonction de la fraction massique de polymère et (b) z-average en fonction de la fraction massique de polymère pour tous les essais avec $[SDS] = 2\% \text{ wt}$ en vert, $[SDS] = 1.5\% \text{ wt}$ en bleu et $[SDS] = 1\% \text{ wt}$ en rouge

3.4.1. Etude BSPC à partir des données Raman

La méthodologie de construction du modèle BSPC reste inchangée par rapport à l'étude sur la réaction d'hydrosilylation. Tout d'abord, une première ACP a été réalisée sur les données Raman prétraitées des essais NOCs. La Figure 91 représente la CP2 en fonction de la CP1. Les trois essais ont un départ commun mais diverge assez rapidement pour être à différents endroits en fin de réaction. Malgré le fait que les trois essais soient considérés comme des NOCs, des trajectoires différentes sont observées. La Figure 92 montre les loadings correspondants à l'ACP. Les spectres dérivés sont utilisés donc les loadings ne peuvent être totalement interprétés. Néanmoins, pour la CP1, l'information principale se retrouve au niveau des zones spectrales vers 1600 cm^{-1} correspondant à la liaison C=C des monomères, et vers 3000 cm^{-1} correspondant à la liaison $-\text{CH}_2$ des polymères. La CP1 est donc reliée à la réaction. Cependant, les CP2 et CP3 sont plus difficilement interprétables avec des composantes en partie bruité. L'essentiel de l'information de ces composantes est dans la zone $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ et la bande de l'eau, vers 3600 cm^{-1} .

La différence de trajectoire entre les différents essais ne permet pas d'établir une trajectoire moyenne nécessaire pour la mise en place BSPC. Dans le cas d'une polymérisation en émulsion, la variabilité de la réaction prend en considération les propriétés chimiques, les propriétés physiques ainsi que l'influence des conditions de procédé. Dans ce cas, la spectroscopie est sensible à toutes ces sources d'information et contient beaucoup d'informations que l'ACP ne permet pas de différencier totalement. Déterminer une trajectoire BSPC à partir des données Raman même prétraitées en polymérisation en émulsion n'a ici pas été possible.

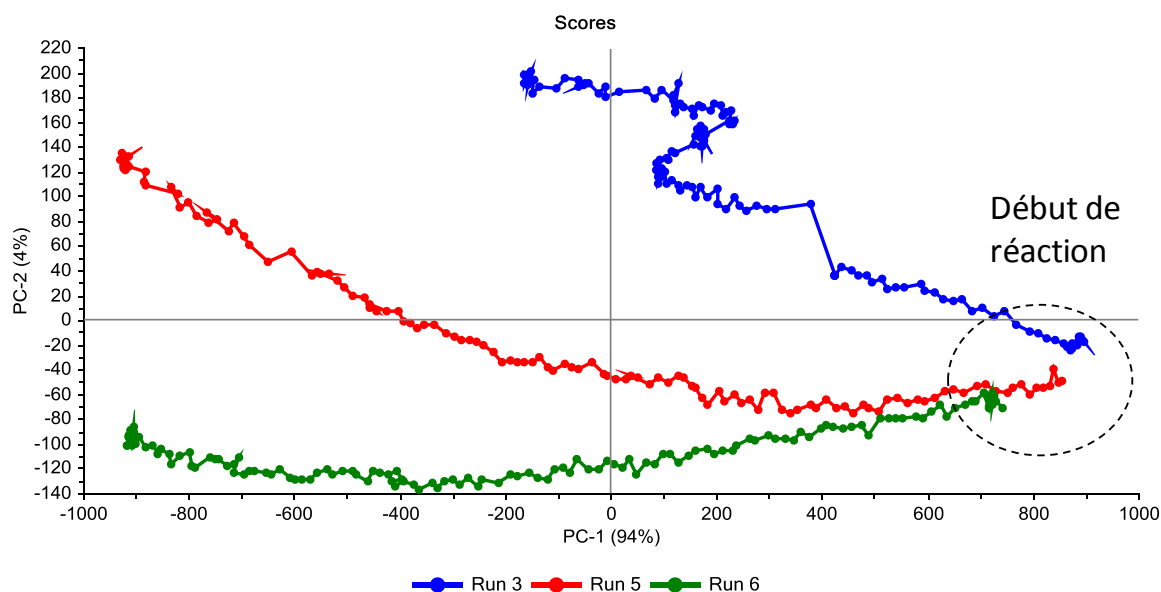


Figure 91: ACP réalisée sur les essais 3, 5 et 6 sur les données Raman prétraitées

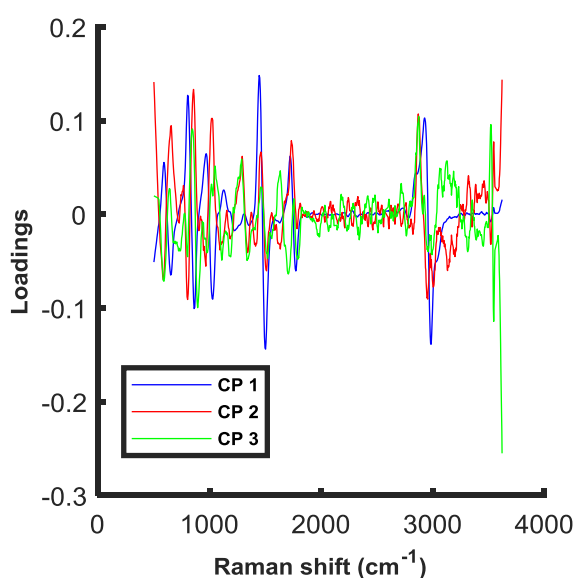


Figure 92: Loadings des CP1, CP2 et CP3 de l'ACP sur les données Raman des essais 3, 5 et 6

3.4.2. Etude BSPC à partir des données SRS

3.4.2.a. Application sur les données SRS prétraitées

De la même façon que pour les données Raman, les données SRS ont été étudiées. Une première ACP sur les données a été réalisée. Pour rappel, les spectres ont été dérivés et lissés via l'algorithme Savitzky-Golay et les angles à 175°, 170° et 30° ont été utilisés. La Figure 93 montre un début de réaction au même endroit de l'ACP, avec CP2 en fonction de CP1. Comme pour le Raman, les trajectoires sont différentes pour tous les essais et il n'est pas possible de déterminer une trajectoire commune à ces trois essais. La Figure 94 montre les loadings des trois premières composantes

principales. L'utilisation de spectres dérivés associée à la spectroscopie PIR ne permet pas de comprendre au mieux ces loadings. Toutefois, chaque CP exploite les différents angles SRS et les différentes longueurs d'onde de manière totalement différente.

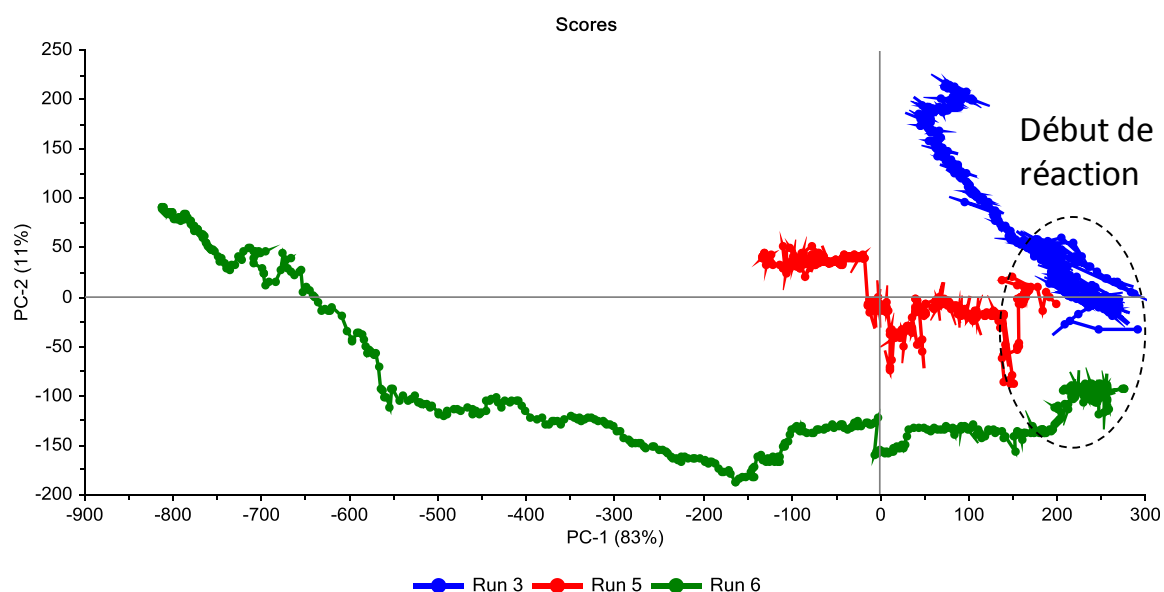


Figure 93: ACP réalisée sur les essais 3, 5 et 6 sur les données SRS prétraitées avec les angles à 175°, 170° et 30°

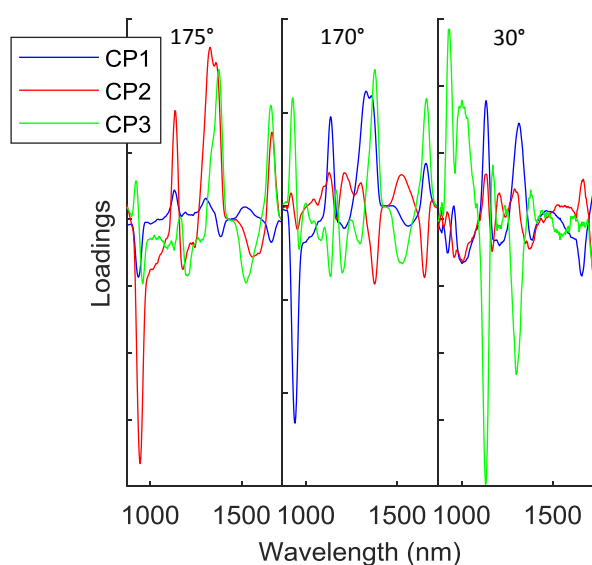


Figure 94: Loadings des CP1, CP2 et CP3 de l'ACP sur les données SRS des essais 3, 5 et 6

Il est intéressant de souligner que ces données pour lesquelles l'exploitation non supervisée sans a priori (hormis les prétraitements) n'a rien donné, ont pu être exploitées sans difficulté par une approche supervisée qui répond au besoin de la conduite de procédés. Aussi, cela nous a amené à

vouloir retravailler sur la sélection de variable pour amener plus d'informations d'intérêt à la mise en place d'une trajectoire pertinente. Dans un premier temps, nous avons cherché à nous concentrer sur les premières composantes de l'ACP mais la 2ème composante étant déjà divergente pour les 3 NOCs, cela n'a rien apporté de plus. Puis nous avons travaillé avec un algorithme de sélection de variable IPLS (Intervalle PLS). L'idée était qu'en se focalisant sur des zones spectrales ciblées à l'information utile pour les prédictions des propriétés d'intérêt, cela permettrait à l'analyse non supervisée d'aller exploiter l'information présente au-delà de la simple prédiction sur ces mêmes zones. Mais l'exploitation de ces informations en non supervisé n'a là encore rien donné de probant. Il est donc nécessaire d'orienter et de restreindre les sources d'information qui seront dans notre cas centrées sur les propriétés d'intérêt que sont la fraction massique de polymère et la taille des particules.

3.4.2.b. Application sur les propriétés d'intérêt

Définition de la trajectoire

Les suivis de la fraction massique de polymère et de la taille des particules (le d_{32} plus précisément) établis par la SRS sur les essais de la première campagne d'essais sont utilisées. Le modèle de prédiction de taille de particules de la première campagne d'essais n'est pas présenté dans ce manuscrit mais des résultats similaires à la seconde campagne d'essais ont été obtenus. Ces paramètres ont donc été utilisés afin de réaliser l'étude BSPC (au lieu des spectres entiers). La Figure 95a montre l'ACP issue des données prédites, avec la CP2 en fonction de la CP1. Le début des essais est commun et cette fois-ci, les trajectoires des essais 3 et 5 sont similaires. Pour l'essai 6, la trajectoire est similaire sur la CP1 mais ne s'étend pas aussi loin que les autres essais. 98 % de l'information est contenue sur la CP1 qui décrit l'avancement de la réaction. Dans un procédé de polymérisation en émulsion *ab initio* suivi d'une partie en semi-continu, la taille des particules et la fraction massique de polymère évoluent de façon corrélée et c'est pourquoi une seule CP permet de décrire l'avancement de la réaction. La différence entre l'essai 6 et les autres essais est principalement due à la fraction massique finale de polymère qui était de 18 % wt pour cet essai tandis qu'elle était de 20 % wt pour les deux autres. Cet écart est seulement dû à la masse totale de monomère qui a été utilisé pour réaliser les essais.

A partir de cette base de données, la BSPC a été utilisée en définissant une première trajectoire avec un intervalle de confiance à 90 %, Figure 95b. Les trois essais NOCs sont bien compris dans l'intervalle de confiance de cette trajectoire moyenne, à l'exception de la fin de l'essai 6 car il y a une différence de fraction massique finale de polymère comme expliqué précédemment. Afin de juger de la qualité du modèle BSPC établi, d'autres essais du plan d'expérience peuvent être projetés sur la trajectoire.

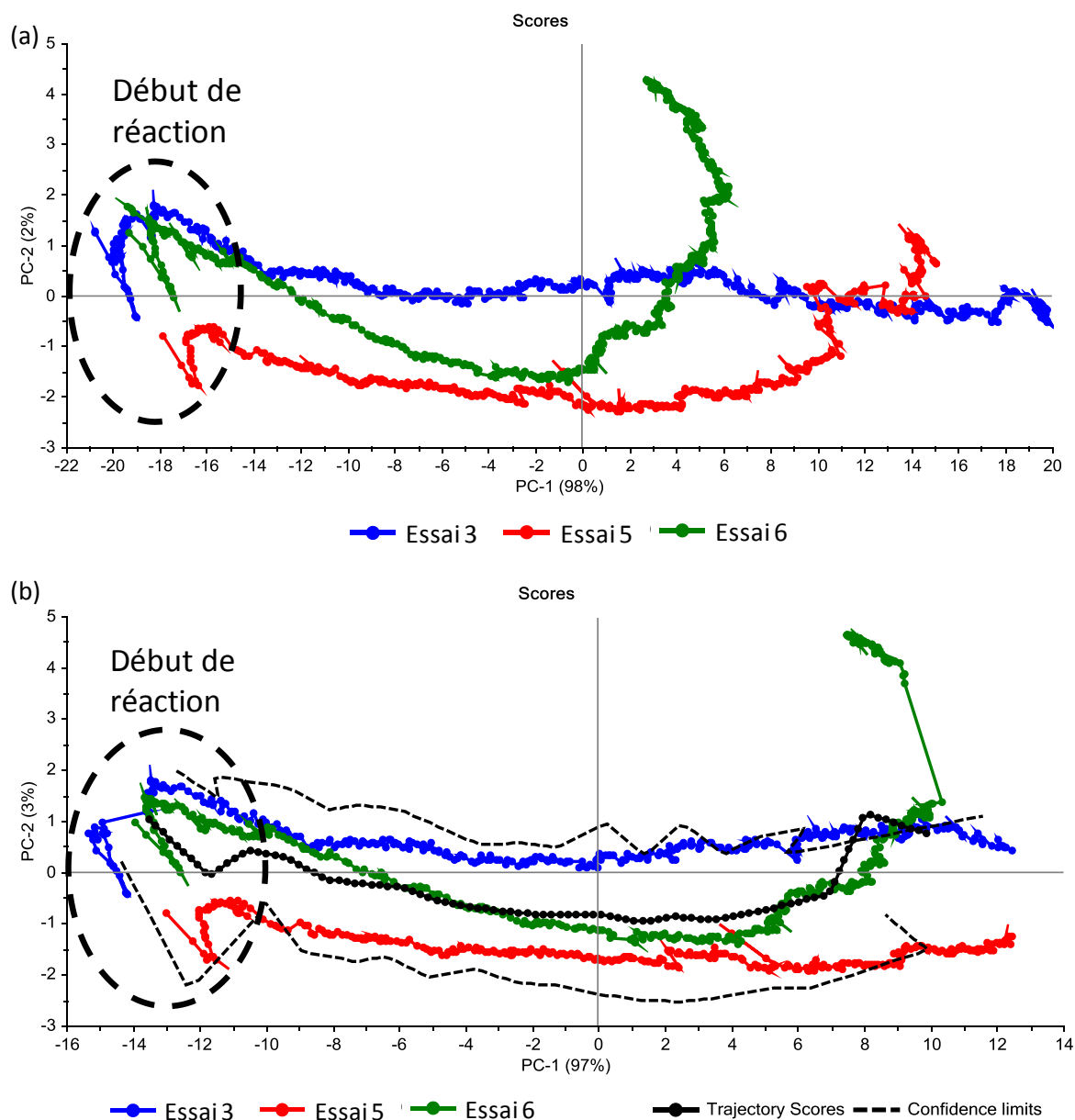


Figure 95: (a) ACP et (b) trajectoire recalculée avec l'ACP réalisées sur les essais 3, 5 et 6 à partir des prédictions de la fraction massique de polymère et de la taille des particules issues de la SRS

Projection d'autres essais

Dans un premier temps, l'essai 1 a été projeté, en étudiant tout d'abord la distance par rapport à la trajectoire modèle et les résidus f pour évaluer la projection d'un point de vue statistique, Figure 96. Sur la Figure 96a, la distance de l'essai 1 par rapport à la trajectoire golden batch est bien au-dessus de la limite d'acceptabilité. Les résidus f , Figure 96b, sont nuls tout le long de la projection. Ces paramètres permettent déjà d'indiquer que la projection de cet essai est hors de la trajectoire golden batch et de son intervalle de confiance. La projection de l'essai 1 peut toutefois être étudiée, Figure 97. Ce dernier a été réalisé avec une concentration en tensioactif de 1.5 % wt contre 2 % wt pour les

essais NOCs. Sur la CP1, la projection est dans l'intervalle de confiance de la trajectoire golden batch mais elle ne s'arrête pas au bout de la trajectoire et poursuit son trajet plus loin. Pour rappel, l'essai 1 présente des tailles de particules finales plus importantes que les essais NOCs ce qui explique cette prolongation de la trajectoire. Une des propriétés d'intérêt va donc au-delà des critères fixés par la trajectoire.

De façon plus générale, l'utilisation de l'outil BSPC (avec Unscrambler®), a pu être étudié dans le cas d'une polymérisation en émulsion. Le nombre important de sources de variabilité ne permet pas d'utiliser directement les données spectrales même après prétraitement. La solution passe donc par une réduction de la variabilité qui, dans notre cas, a été mise en œuvre en s'intéressant directement aux propriétés d'intérêt physiques et chimiques prédites par les données spectrales.

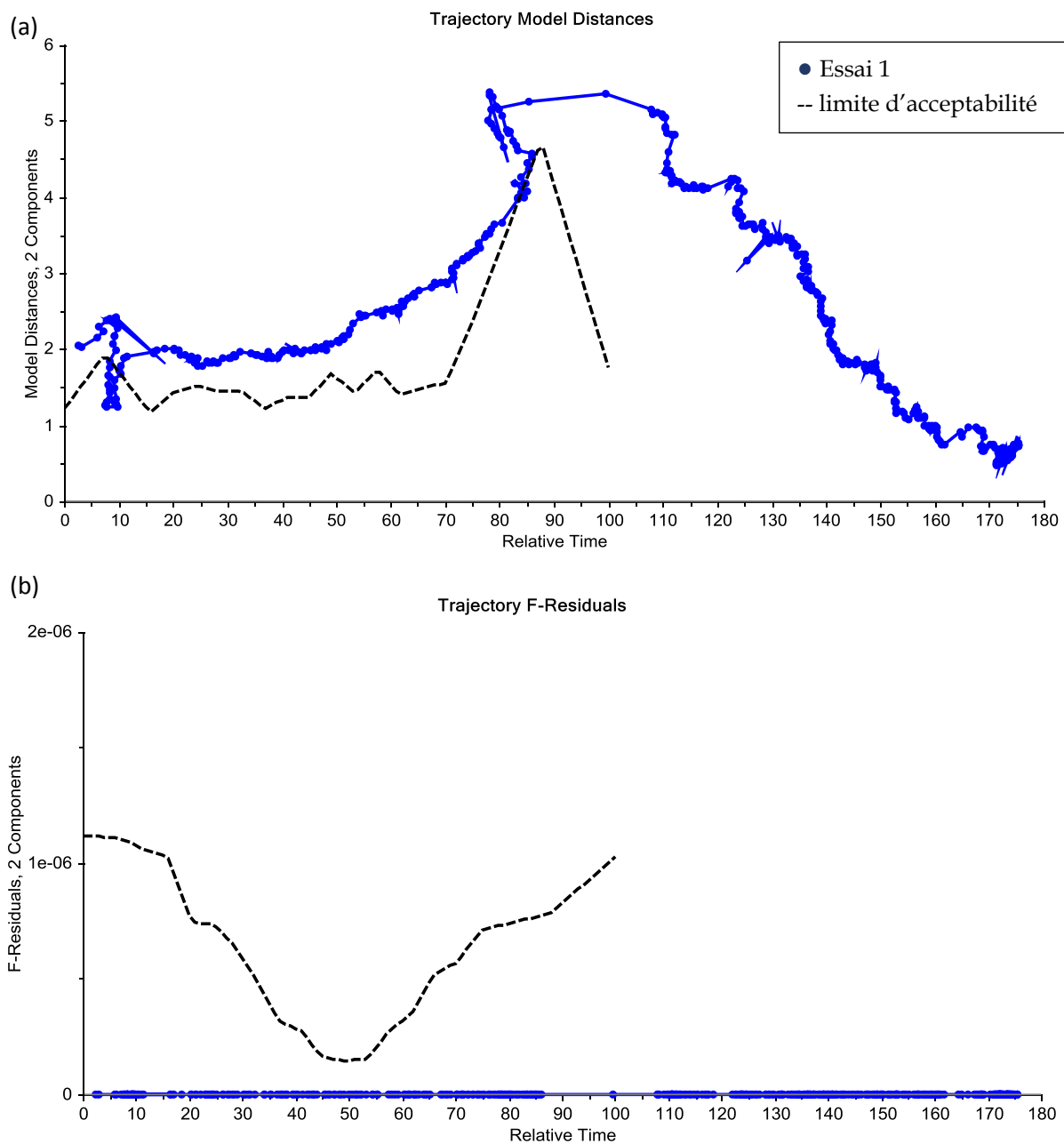


Figure 96: (a) Distance à la trajectoire modèle et (b) résidus f pour l'essai 1 projeté sur la trajectoire établie par la BSPC

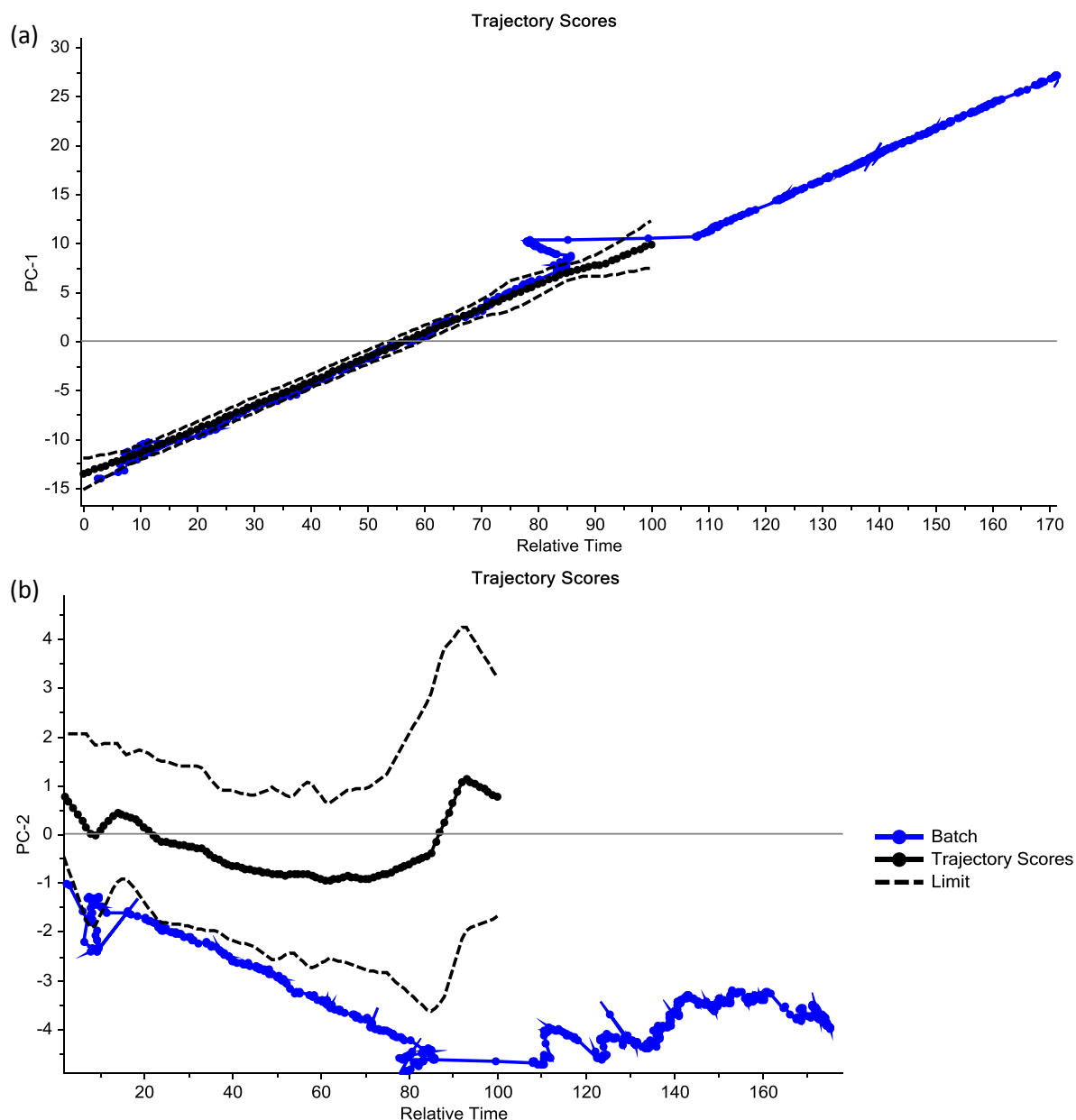


Figure 97: Projection de l'essai 1 sur la trajectoire de référence établie avec les NOCs

3.5. Conclusions et perspectives

Au sein de ce chapitre, le suivi *in situ* de la polymérisation en émulsion a été réalisé par l'intermédiaire des spectroscopies Raman et SRS.

Tout d'abord, le suivi *in situ* supervisé de la réaction a été réalisé. En premier lieu, les propriétés chimiques du milieu ont été étudiées par la fraction massique de polymère. Un premier plan d'expériences, *ab initio*, a été établi afin d'étudier l'effet des différents paramètres opératoires (ratios des deux monomères, concentration de tensioactif, vitesse d'agitation) sur l'avancement de la

réaction. Le Raman et la SRS ont tous deux permis d'établir des modèles de quantification avec des incertitudes acceptables par rapport à la méthode de référence (thermobalance). En comparant les deux techniques spectrales entre elles, le Raman a globalement montré une meilleure robustesse d'acquisition car la majorité des essais ont pu être exploités. La SRS, par la présence d'un entrefer, est plus sensible à un encrassement de la sonde mais surtout à la rétention de bulles d'air dans l'entrefer qui expliquent les problèmes de robustesse d'acquisition rencontrés. Des problèmes de stabilité des mesures SRS ont également été observés à cause d'un point de colle manquant en bout de sonde, qui a été découvert en aval des essais. Cependant, la SRS présente une meilleure précision que le Raman pour le suivi de la fraction massique de polymère. Chacune des spectroscopies présente donc ses avantages mais aussi ses inconvénients d'utilisation. Dans le cas de la SRS, au lieu d'utiliser un seul détecteur pour tous les angles, la solution pourrait être d'avoir un détecteur par angle de mesure ce qui permettrait d'optimiser les paramètres d'acquisition sans utiliser d'atténuateur.

Le suivi *in situ* supervisé est également passé par la détermination des propriétés physiques du milieu réactionnel. Un deuxième plan d'expérience a été mis en place afin de mieux décorréler la taille des particules de la fraction massique de polymère et de varier ces deux propriétés sur une plage plus large. Pour le Raman, un effet de la taille des particules a clairement pu être identifié par l'analyse d'échantillons sur l'ensemble du spectre. Cependant, le Raman a montré quelques difficultés pour établir un modèle de prédiction de la taille des particules. Le Raman est moins sensible à la physique du milieu que le PIR et il est donc plus difficile d'extraire cette information et de réaliser des modèles de prédiction des propriétés physiques. L'utilisation d'un algorithme de régression linéaire, la PLS, ne serait également pas la solution la plus adaptée et il serait intéressant d'envisager de travailler avec des modèles non linéaires tels que le réseau de neurones ou la SVM étant donné que la diffusion de la lumière est un phénomène non linéaire. Dans le cas de la SRS, l'optimisation passe par une exploitation de tous les angles ce qui n'a pas pu être réalisé dans notre cas car les plages de tailles de particules et de fraction de polymère étudiées étaient trop larges pour exploiter tous les angles. Des modèles de calibration avec une erreur acceptable par rapport à l'analyse de référence, la DLS, ont été établis. Différents types de diamètres moyens ont ainsi pu être prédits par la SRS. Avec ces différents diamètres, la distribution des tailles de particules a pu être reconstruite en ligne, en supposant une distribution normale. Ces distributions recalculées donnent une représentation acceptable comparée à celles obtenues par DLS. Les modèles de prédiction SRS ont également montré la capacité à détecter la présence d'une deuxième population de tailles de particules plus petites, ce qui est encourageant pour détecter une renucléation ou une coagulation dans le milieu.

De façon un peu plus générale, les différentes problématiques rencontrées par chacune des techniques ont essayé d'être compensées en combinant les données SRS et Raman pour établir un seul modèle.

Au lieu de combiner les avantages de chacune des techniques, le modèle des données combinées n'a fait qu'accumuler les inconvénients de celles-ci.

Le suivi *in situ* non supervisé de la réaction a également été étudié, par l'intermédiaire de la BSPC. Contrairement au cas de l'hydrosilylation, il n'a pas été possible de définir une trajectoire golden batch commune des essais NOCs à partir des spectres prétraités, SRS ou Raman. Ces spectres contenaient de trop nombreuses sources de variabilités, lié à la complexité du milieu, ce qui explique le problème d'utilisation de la BSPC. Afin de réduire les sources de variabilité, la base de données a été établie à partir des prédictions par la SRS de la fraction massique de polymère et de la taille de particules. Ce sont les deux propriétés d'intérêt pour caractériser l'avancement de la réaction et le produit final. Cette fois-ci, une trajectoire golden batch a pu être établie et la projection d'essais non NOCs ont montré la validité de cette trajectoire. Pour ce genre de procédé avec une réaction plus complexe, la BSPC, basée sur l'outil ACP, ne semble pas le mieux adapté pour exploiter directement les spectres. Dans ce cas, la solution a été de passer par une sélection de variables avec des algorithmes prévus pour cet effet.

Conclusions générales et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était d'évaluer l'outil BSPC pour un suivi non supervisé de la réaction en passant d'abord par une phase de compréhension du procédé par le suivi supervisé dans le cas d'une polymérisation homogène, où seulement les propriétés chimiques varient, et d'une polymérisation hétérogène, où les propriétés chimiques et physiques varient.

Les spectroscopies Raman et PIR ont été sélectionnées pour réaliser le suivi *in situ*. L'étude bibliographique a montré tout l'intérêt d'utiliser ces deux techniques qui permettent un suivi des propriétés chimiques et physiques pour un grand nombre d'applications. Des outils de chimiométrie assez classiques tels que la PLS ont été utilisés pour établir un suivi supervisé en établissant des modèles de prédiction des propriétés d'intérêt, variant selon la réaction étudiée. L'outil BSPC a également été évalué par l'intermédiaire du logiciel Unscrambler. C'est un outil récent, basé sur un autre plus classique qui est l'ACP et le calcul d'une trajectoire de référence en passant par l'estimation d'un temps relatif qui s'affranchit de l'aspect temporel et ne considère que l'évolution chimique, physique et/ou biologique de la réaction. La nouveauté de cet outil réside dans l'utilisation d'un algorithme, non communiqué par Camo Analytics, dans le but de définir une trajectoire d'évolution du procédé par le biais d'un temps relatif représentatif du passage de propriétés initiales à des propriétés finales indépendamment de la cinétique de réaction des batch.

Dans un premier temps, l'étude de tous ces outils d'analyses couplés à la chimiométrie a été réalisée pour le suivi d'une réaction d'hydrosilylation qui est une polymérisation homogène où seulement les propriétés chimiques varient au cours de la réaction. Des modèles de quantification des deux réactifs, le silane et l'alcène, ont été établis et le Raman a montré sa capacité à obtenir des modèles de quantification à travers une approche d'exploitation univariée. La température a eu un impact important sur les bases de données spectrales avec la spectroscopie PIR subissant le plus ces effets de température. En effet le PIR est particulièrement sensible aux conditions opératoires. Par le suivi *in situ*, une meilleure compréhension de la réaction et des phénomènes présents a ainsi pu être établie. La spectroscopie Raman s'est avérée être la plus adaptée et la plus simple à installer *in situ* afin de contrôler la réaction et surtout la quantité de silane pour gérer l'aspect sécurité du procédé et intervenir rapidement en cas de nécessité.

Le suivi non supervisé de l'hydrosilylation par la BSPC a également été réalisé et a montré des résultats encourageants quant à l'utilisation de cet outil. Une trajectoire golden batch représentant les conditions optimales de la réaction en batch a ainsi pu être établie. L'utilisation des données prétraitées a permis de définir cette trajectoire. La BSPC a permis de s'affranchir de la différence de durée des essais et définir une échelle commune aux essais par l'intermédiaire du temps relatif. En essayant de

combiner les données Raman, PIR et de température, la BSPC n'a pas pu être appliquée correctement car la combinaison des données a accumulé les divergences entre les essais NOCs ce qui n'a pas permis de définir la trajectoire golden batch. C'est pourquoi la combinaison de données devrait être réalisée avec des sources d'information complémentaires afin d'éviter la redondance d'information.

L'étude de la réaction d'hydrosilylation a été étendue sur le procédé en continu qui n'a pas été présenté pour des raisons de confidentialité. Les modèles de prédiction établis en batch ont été appliqués en continu et ont montré de bons résultats (avec un transfert de la méthode de calibration nécessaire). Le suivi *in situ* a également été poussé jusqu'à l'installation en simultanée de 3 sondes Raman sur le procédé pour suivre l'avancement de la réaction en différents points du procédé avec le même modèle de calibration.

Dans un second temps, une co-polymérisation en émulsion a été étudiée. Les propriétés chimiques ont été prédites sous la forme de la fraction massique de polymère par Raman et par SRS. Chacun des modèles établis, Raman et SRS, ont permis d'obtenir des prédictions avec une erreur acceptable, comparée à la méthode de référence qui est la gravimétrie. Le modèle de prédiction Raman présente une meilleure robustesse d'acquisition tandis que le modèle de prédiction SRS présente une meilleure précision pour cette propriété. Concernant les propriétés physiques, l'influence de la taille des particules sur les spectres Raman a été décrite, ainsi que ses limites pour établir un modèle de quantification. Cette spectroscopie est moins sensible que le PIR aux phénomènes physiques. Toutefois, l'utilisation d'algorithmes de régression non linéaire permettrait d'améliorer le modèle de prédiction par Raman. Différentes solutions telles que la régression SVM (Support Vector Machine) [96] ou le réseau de neurone [97], [98] peuvent être employées. La SRS a, de son côté, démontré tout son potentiel pour réaliser le suivi de la taille des particules. Différents types de taille de particules ont ainsi pu être prédits en exploitant seulement l'angle de rétrodiffusion. A partir de ces différentes tailles de particules il a été possible de remonter à la distribution en taille des particules, pour des distributions monomodales. La SRS a également montré sa capacité à détecter la présence d'une deuxième population de tailles de particules *in situ*, ce qui permet de détecter une renucléation ou une coagulation sous certaines conditions, notamment du nombre de particules et de l'écart en taille entre les deux populations. En exploitant les quatre angles de mesure, au lieu d'un seul angle comme dans notre étude, le modèle de prédiction des tailles ainsi que la capacité de détecter une deuxième population seraient grandement améliorés. Pour cela, chaque angle de mesure devrait posséder son propre détecteur afin d'établir les conditions d'acquisitions optimales de façon individuelle et éviter

les phénomènes de saturation et/ou d'absence de signal. L'utilisation d'algorithmes de régression non linéaires permettrait possiblement d'améliorer les modèles de prédiction obtenus.

L'outil BSPC a également été testé sur les données Raman et SRS acquises *in situ*. Contrairement à l'hydrosilylation, l'utilisation des données prétraitées n'a pas permis de définir une trajectoire golden batch. Le milieu étudié ici est plus complexe que le précédent et contient un nombre de sources d'information trop important pour faire ressortir seulement les sources de variabilité communes aux essais NOCs. Afin de guider au mieux l'outil BSPC, la trajectoire golden batch a été définie en étudiant les propriétés physiques et chimiques prédites par la SRS. Des résultats plus satisfaisants ont été obtenus, notamment avec la définition d'une trajectoire golden batch cette fois-ci. Dans le but d'obtenir une trajectoire à partir des données spectrales directement, l'algorithme sur lequel est basé la BSPC peut être ré-étudié. L'ACP ne permet pas, dans ce cas présent, d'extraire les sources de variabilité qui sont communes aux essais NOCs. Un problème de déséquilibre de l'information est présent, comme cela a été montré avec l'influence de la température pour l'hydrosilylation. Le poids de chacun des informations doit donc être optimisé selon l'importance que nous souhaitons donner à celles-ci.

La SRS utilisée pour le suivi de la polymérisation en émulsion est basée dans le domaine du proche infrarouge. Cependant, d'autres outils SRS avec des gammes spectrales différentes existent, comme un autre outil développé par Indatech, le Spot4line. Il permet de conserver l'aspect de mesure multi-angles avec cette fois-ci des mesures à six longueurs d'onde spécifiques, allant de l'ultraviolet au proche infrarouge. L'évaluation de sa capacité à suivre la taille des particules dans une polymérisation en milieu hétérogène par rapport à la SRS basée sur du PIR peut être d'intérêt. La sélection de variables déjà réalisée par l'appareil, avec ces six longueurs d'onde ciblées, serait également une solution pour réduire la variabilité des données brutes ou prétraitées pour une utilisation de la BSPC.

D'une façon un peu plus générale, le suivi non supervisé s'étend également à d'autres algorithmes que la BSPC qui permettent de visualiser les données d'une façon différente. Parmi ces algorithmes, la MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution –Alternative Least Squares) [99] se présente comme une alternative pour suivre les variations de concentration des espèces sans a priori tout en identifiant leur signature spectrale. Elle a notamment été utilisée pour des procédés de photodégradation [100] ou encore de détermination d'acides phénoliques dans des framboises [101]. Sa capacité à fonctionner sur des données type SRS où les effets de diffusion de lumière sont prépondérants reste cependant à démontrer.

Références bibliographiques

- [1] « Guidance for Industry PAT - A Framework for Innovative Pharmaceutical Development, manufacturing, and Quality Assurance », p. 19.
- [2] F. van den Berg, C. B. Lyndgaard, K. M. Sørensen, et S. B. Engelsen, « Process Analytical Technology in the food industry », *Trends in Food Science & Technology*, vol. 31, n° 1, p. 27-35, mai 2013, doi: 10.1016/j.tifs.2012.04.007.
- [3] K. A. Bakeev, *Process Analytical Technology: Spectroscopic Tools and Implementation Strategies for the Chemical and Pharmaceutical Industries*. John Wiley & Sons, 2010.
- [4] J.-P. D. Pont, *Process Engineering and Industrial Management*. John Wiley & Sons, 2013.
- [5] D. M. Himmelblau et J. B. Riggs, *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*. FT Press, 2012.
- [6] K. Harr, M. Paul, et D. Ag, « L. Dagge, Holcim (Süddeutschland) GmbH, Dotternhausen »;, vol. 7, p. 9.
- [7] « Analyzers keep watch Inline », *Chemical Engineering*, août 01, 2011.
<https://www.chemengonline.com/analyzers-keep-watch-inline/?printmode=1> (consulté le oct. 23, 2020).
- [8] U. Utzinger et R. R. Richards-Kortum, « Fiber optic probes for biomedical optical spectroscopy », *J. Biomed. Opt.*, vol. 8, n° 1, p. 121, 2003, doi: 10.1117/1.1528207.
- [9] D. J. Gardiner et H. J. Bowley, Éd., *Practical Raman spectroscopy*. Berlin: Springer, 1989.
- [10] A. Kudelski, « Analytical applications of Raman spectroscopy », *Talanta*, vol. 76, n° 1, p. 1-8, juin 2008, doi: 10.1016/j.talanta.2008.02.042.
- [11] J. Jehlička et H. G. M. Edwards, « Raman spectroscopy as a tool for the non-destructive identification of organic minerals in the geological record », *Organic Geochemistry*, vol. 39, n° 4, p. 371-386, avr. 2008, doi: 10.1016/j.orggeochem.2008.01.005.
- [12] Z. Movasaghi, S. Rehman, et I. U. Rehman, « Raman Spectroscopy of Biological Tissues », *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 42, n° 5, p. 493-541, sept. 2007, doi: 10.1080/05704920701551530.
- [13] A. M. Herrero, « Raman spectroscopy a promising technique for quality assessment of meat and fish: A review », *Food Chemistry*, vol. 107, n° 4, p. 1642-1651, avr. 2008, doi: 10.1016/j.foodchem.2007.10.014.
- [14] O. Elizalde, M. Azpeitia, M. M. Reis, J. M. Asua, et J. R. Leiza, « Monitoring Emulsion Polymerization Reactors: Calorimetry Versus Raman Spectroscopy », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, n° 18, p. 7200-7207, août 2005, doi: 10.1021/ie050451y.
- [15] E. Gulari, K. McKeigue, et K. Y. S. Ng, « Raman and FTIR spectroscopy of polymerization: bulk polymerization of methyl methacrylate and styrene », *Macromolecules*, vol. 17, n° 9, p. 1822-1825, sept. 1984, doi: 10.1021/ma00139a034.
- [16] S. Damoun, R. Papin, G. Ripault, M. Rousseau, J. C. Rabadeux, et D. Durand, « Radical polymerization of methyl methacrylate in solution monitored and studied by Raman spectroscopy », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 23, n° 7, p. 385-389, juill. 1992, doi: 10.1002/jrs.1250230704.
- [17] Q. Sun, « The Raman OH stretching bands of liquid water », *Vibrational Spectroscopy*, vol. 51, n° 2, p. 213-217, nov. 2009, doi: 10.1016/j.vibspec.2009.05.002.
- [18] J. C. Santos et al., « Online Monitoring of Suspension Polymerization Reactions Using Raman Spectroscopy », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, n° 23, p. 7282-7289, nov. 2004, doi: 10.1021/ie034278m.
- [19] C. A. Castor, A. Pontier, J. Durand, J. C. Pinto, et L. Prat, « Real time monitoring of the quiescent suspension polymerization of vinyl chloride in microreactors – Part 2. A kinetic study by Raman spectroscopy and evolution of droplet size », *Chemical Engineering Science*, vol. 145, p. 279-293, mai 2016, doi: 10.1016/j.ces.2016.02.025.
- [20] E. Urlaub, M. Lankers, I. Hartmann, J. Popp, M. Trunk, et W. Kiefer, « Raman investigation of styrene polymerization in single optically trapped emulsion particles », *Chemical Physics Letters*, vol. 231, n° 4-6, p. 511-514, déc. 1994, doi: 10.1016/0009-2614(94)01297-0.

- [21] A. Al-Khanbashi, M. Dhamdhare, et M. Hansen, « Application of In-Line Fiber-Optic Raman Spectroscopy to Monitoring Emulsion Polymerization Reactions », *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 33, n° 1-2, p. 115-131, févr. 1998, doi: 10.1080/05704929808002627.
- [22] F. Rothen, *Aux limites de la physique: les paradoxes quantiques*. PPUR Presses polytechniques, 2012.
- [23] J. Workman, « A Review of Process near Infrared Spectroscopy: 1980–1994 », *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, vol. 1, n° 4, p. 221-245, oct. 1993, doi: 10.1255/jnirs.25.
- [24] S. H. F. Scafi et C. Pasquini, « Identification of counterfeit drugs using near-infrared spectroscopy », *Analyst*, vol. 126, n° 12, p. 2218-2224, déc. 2001, doi: 10.1039/b106744n.
- [25] S. Mahesh, D. S. Jayas, J. Paliwal, et N. D. G. White, « Identification of wheat classes at different moisture levels using near-infrared hyperspectral images of bulk samples », *Sens. & Instrumen. Food Qual.*, vol. 5, n° 1, p. 1-9, mars 2011, doi: 10.1007/s11694-010-9104-2.
- [26] W. Guo, J. Gu, D. Liu, et L. Shang, « Peach variety identification using near-infrared diffuse reflectance spectroscopy », *Computers and Electronics in Agriculture*, vol. 123, p. 297-303, avr. 2016, doi: 10.1016/j.compag.2016.03.005.
- [27] M.-T. Sánchez, M. J. De la Haba, M. Benítez-López, J. Fernández-Novales, A. Garrido-Varo, et D. Pérez-Marín, « Non-destructive characterization and quality control of intact strawberries based on NIR spectral data », *Journal of Food Engineering*, vol. 110, n° 1, p. 102-108, mai 2012, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.12.003.
- [28] F. Feng, Q. Wu, et L. Zeng, « Rapid analysis of diesel fuel properties by near infrared reflectance spectra », *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 149, p. 271-278, oct. 2015, doi: 10.1016/j.saa.2015.04.095.
- [29] S. Warnecke *et al.*, « Quantifying crystalline α -lactose monohydrate in amorphous lactose using terahertz time domain spectroscopy and near infrared spectroscopy », *Vibrational Spectroscopy*, vol. 102, p. 39-46, mai 2019, doi: 10.1016/j.vibspec.2019.03.004.
- [30] M. Blanco, R. Cueva-Mestanza, et A. Peguero, « Controlling individual steps in the production process of paracetamol tablets by use of NIR spectroscopy », *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 51, n° 4, p. 797-804, mars 2010, doi: 10.1016/j.jpba.2009.09.038.
- [31] C. V. Liew, A. D. Karande, et P. W. S. Heng, « In-line quantification of drug and excipients in cohesive powder blends by near infrared spectroscopy », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 386, n° 1-2, p. 138-148, févr. 2010, doi: 10.1016/j.ijpharm.2009.11.011.
- [32] A. Cherfi et G. Fevotte, « On-line conversion monitoring of the solution polymerization of methyl methacrylate using near-infrared spectroscopy », p. 6.
- [33] H. L. Pereira, F. Machado, E. L. Lima, et J. C. Pinto, « In-Line Monitoring of Vinyl Acetate/Acrylic Acid Batch Copolymerizations through Near Infrared Spectroscopy », *Macromol. Symp.*, vol. 299-300, n° 1, p. 1-9, janv. 2011, doi: 10.1002/masy.200900147.
- [34] D. Chicoma, V. Carranza, C. Sayer, et R. Giudici, « In Line Monitoring of VAc-BuA Emulsion Polymerization Reaction in a Continuous Pulsed Sieve Plate Reactor using NIR Spectroscopy », *Macromol. Symp.*, vol. 289, n° 1, p. 140-148, mars 2010, doi: 10.1002/masy.200900018.
- [35] A. F. Santos, E. L. Lima, et J. C. Pinto, « Control and design of average particle size in styrene suspension polymerizations using NIRS », p. 10.
- [36] J. M. de Faria, F. Machado, E. L. Lima, et J. C. Pinto, « In-Line Monitoring of Vinyl Chloride Suspension Polymerization with Near-Infrared Spectroscopy, 1 - Analysis of Morphological Properties », *Macromol. React. Eng.*, vol. 4, n° 1, p. 11-24, janv. 2010, doi: 10.1002/mren.200900035.
- [37] Q. Fu et W. Sun, « Mie theory for light scattering by a spherical particle in an absorbing medium », *Appl. Opt.*, vol. 40, n° 9, p. 1354, mars 2001, doi: 10.1364/AO.40.001354.
- [38] A. J. Cox, A. J. DeWeerd, et J. Linden, « An experiment to measure Mie and Rayleigh total scattering cross sections », *American Journal of Physics*, vol. 70, n° 6, p. 620-625, juin 2002, doi: 10.1119/1.1466815.
- [39] A. Ishimaru, *Wave Propagation and Scattering in Random Media*. John Wiley & Sons, 1999.

- [40] S. A. Prahl, M. J. C. van Gemert, et A. J. Welch, « Determining the optical properties of turbid media by using the adding–doubling method », *Appl. Opt.*, vol. 32, n° 4, p. 559, févr. 1993, doi: 10.1364/AO.32.000559.
- [41] E. Dzhongova, C. R. Harwood, et S. N. Thennadil, « Changes in the Absorption and Scattering Properties in the Near-Infrared Region during the Growth of *Bacillus Subtilis* in Liquid Culture », *Appl Spectrosc*, vol. 63, n° 1, p. 25–32, janv. 2009, doi: 10.1366/000370209787169777.
- [42] S. C. Gebhart, W. C. Lin, et A. Mahadevan-Jansen, « *In vitro* determination of normal and neoplastic human brain tissue optical properties using inverse adding-doubling », *Phys. Med. Biol.*, vol. 51, n° 8, p. 2011–2027, avr. 2006, doi: 10.1088/0031-9155/51/8/004.
- [43] R. Cubeddu *et al.*, « Nondestructive quantification of chemical and physical properties of fruits by time-resolved reflectance spectroscopy in the wavelength range 650–1000 nm », *Appl. Opt.*, vol. 40, n° 4, p. 538, févr. 2001, doi: 10.1364/AO.40.000538.
- [44] M. Rey-Bayle, R. Bendoula, N. Caillol, et J.-M. Roger, « Multiangle near infrared spectroscopy associated with common components and specific weights analysis for in line monitoring », *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, vol. 27, n° 2, p. 134–146, avr. 2019, doi: 10.1177/0967033519830062.
- [45] B. Igne, S. Talwar, H. Feng, J. K. Drennen, et C. A. Anderson, « Near-Infrared Spatially Resolved Spectroscopy for Tablet Quality Determination », *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 104, n° 12, p. 4074–4081, déc. 2015, doi: 10.1002/jps.24618.
- [46] Nghia Nguyen Do Trong *et al.*, « Spatially Resolved Spectroscopy for Non-destructive Quality Inspection of Foods », présenté à 2011 Louisville, Kentucky, August 7 - August 10, 2011, 2011, doi: 10.13031/2013.37805.
- [47] Y.-C. Chen, D. Foo, N. Dehanov, et S. N. Thennadil, « Spatially and angularly resolved spectroscopy for in-situ estimation of concentration and particle size in colloidal suspensions », *Anal Bioanal Chem*, vol. 409, n° 30, p. 6975–6988, déc. 2017, doi: 10.1007/s00216-017-0672-4.
- [48] J. C. Santos *et al.*, « Online Monitoring of Suspension Polymerization Reactions Using Raman Spectroscopy », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, n° 23, p. 7282–7289, nov. 2004, doi: 10.1021/ie034278m.
- [49] M. M. Reis, M. Uliana, C. Sayer, P. H. H. Araújo, et R. Giudici, « Monitoring emulsion homopolymerization reactions using FT-Raman spectroscopy », *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 22, n° 1, p. 61–74, mars 2005, doi: 10.1590/S0104-66322005000100007.
- [50] S. Wold, M. Sjöström, et L. Eriksson, « PLS-regression: a basic tool of chemometrics », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 58, n° 2, p. 109–130, oct. 2001, doi: 10.1016/S0169-7439(01)00155-1.
- [51] C. Pasquini, « Near infrared spectroscopy: A mature analytical technique with new perspectives – A review », *Analytica Chimica Acta*, vol. 1026, p. 8–36, oct. 2018, doi: 10.1016/j.aca.2018.04.004.
- [52] H. Hotelling, *Analysis of a complex of statistical variables into principal components* /. Baltimore :, 1933.
- [53] J. Zhao, Q. Chen, X. Huang, et C. H. Fang, « Qualitative identification of tea categories by near infrared spectroscopy and support vector machine », *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 41, n° 4, p. 1198–1204, juin 2006, doi: 10.1016/j.jpba.2006.02.053.
- [54] F. Westad, L. Gidskehaug, B. Swarbrick, et G. R. Flåten, « Assumption free modeling and monitoring of batch processes », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 149, p. 66–72, déc. 2015, doi: 10.1016/j.chemolab.2015.08.022.
- [55] M. C. Sarraguça, P. R. S. Ribeiro, A. O. Dos Santos, et J. A. Lopes, « Batch Statistical Process Monitoring Approach to a CocrySTALLIZATION Process », *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 104, n° 12, p. 4099–4108, déc. 2015, doi: 10.1002/jps.24623.
- [56] A. Bogomolov, « Multivariate process trajectories: capture, resolution and analysis », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 108, n° 1, p. 49–63, août 2011, doi: 10.1016/j.chemolab.2011.02.005.

- [57] R. R. de Oliveira et A. de Juan, « "ALIGNMENT-FREE" MULTIVARIATE STATISTICAL PROCESS CONTROL FOR ONLINE MONITORING OF BATCH EVOLUTION », p. 35, 2018.
- [58] N. S. Shaikh, S. Enthaler, K. Junge, et M. Beller, « Iron-Catalyzed Enantioselective Hydrosilylation of Ketones », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, n° 13, p. 2497-2501, mars 2008, doi: 10.1002/anie.200705624.
- [59] L. N. Lewis, K. G. Sy, G. L. Bryant, et P. E. Donahue, « Platinum-catalyzed hydrosilylation of alkynes », *Organometallics*, vol. 10, n° 10, p. 3750-3759, oct. 1991, doi: 10.1021/om00056a055.
- [60] B. Marciniec, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*. Elsevier, 2013.
- [61] I. Kownacki, B. Marciniec, A. Macina, S. Rubinsztajn, et D. Lamb, « Catalytic activity of iridium siloxide complexes in cross-linking of silicones by hydrosilylation », *Applied Catalysis A: General*, vol. 317, n° 1, p. 53-57, janv. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2006.09.037.
- [62] M. Zhang et A. Zhang, « Iron-catalyzed hydrosilylation reactions », *Appl. Organometal. Chem.*, vol. 24, n° 11, p. 751-757, nov. 2010, doi: 10.1002/aoc.1701.
- [63] J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, et R. A. Scott, « In Situ Determination of the Active Catalyst in Hydrosilylation Reactions Using Highly Reactive Pt(0) Catalyst Precursors », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, n° 15, p. 3693-3703, avr. 1999, doi: 10.1021/ja9825377.
- [64] C. Chen *et al.*, « Rapid, Regioconvergent, Solvent-Free Alkene Hydrosilylation with a Cobalt Catalyst », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 41, p. 13244-13247, oct. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b08611.
- [65] X. Du et Z. Huang, « Advances in Base-Metal-Catalyzed Alkene Hydrosilylation », *ACS Catal.*, vol. 7, n° 2, p. 1227-1243, févr. 2017, doi: 10.1021/acscatal.6b02990.
- [66] J. M. Buriak *et al.*, « Lewis Acid Mediated Hydrosilylation on Porous Silicon Surfaces », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, n° 49, p. 11491-11502, déc. 1999, doi: 10.1021/ja992188w.
- [67] A. Nyczyk, C. Paluszkiwicz, M. Hasik, M. Cypryk, et P. Pospiech, « Cross-linking of linear vinylpolysiloxanes by hydrosilylation – FTIR spectroscopic studies », *Vibrational Spectroscopy*, vol. 59, p. 1-8, mars 2012, doi: 10.1016/j.vibspec.2012.01.002.
- [68] N. C. Imlinger, M. Krell, et M. R. Buchmeiser, « Modeling the Kinetics of Hydrosilylation Based Polyaddition », *Monatsh. Chem.*, vol. 138, n° 4, p. 285-291, avr. 2007, doi: 10.1007/s00706-007-0619-0.
- [69] K. Grabow et U. Bentrup, « Homogeneous Catalytic Processes Monitored by Combined *in Situ* ATR-IR, UV-Vis, and Raman Spectroscopy », *ACS Catal.*, vol. 4, n° 7, p. 2153-2164, juill. 2014, doi: 10.1021/cs500363n.
- [70] X. Chen *et al.*, « EXPRESS: In Situ Monitoring of Heterogeneous Hydrosilylation Reactions Using Infrared and Raman Spectroscopy: Normalization by Phase-Specific Internal Standards », *Appl Spectrosc.*, p. 000370281985891, juin 2019, doi: 10.1177/0003702819858916.
- [71] J. B. Cooper, « Chemometric analysis of Raman spectroscopic data for process control applications », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 46, n° 2, p. 231-247, mars 1999, doi: 10.1016/S0169-7439(98)00174-9.
- [72] N. K. Afseth, V. H. Segtnan, et J. P. Wold, « Raman Spectra of Biological Samples: A Study of Preprocessing Methods », *Appl Spectrosc.*, vol. 60, n° 12, p. 1358-1367, déc. 2006, doi: 10.1366/000370206779321454.
- [73] T. R. Hart, R. L. Aggarwal, et B. Lax, « Temperature Dependence of Raman Scattering in Silicon », *Phys. Rev. B*, vol. 1, n° 2, p. 638-642, janv. 1970, doi: 10.1103/PhysRevB.1.638.
- [74] Z. Su *et al.*, « Temperature-Dependent Raman Scattering of Silicon Nanowires », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 3, p. 1229-1234, janv. 2006, doi: 10.1021/jp055869o.
- [75] M. Tenenhaus, *La régression PLS: théorie et pratique*. Editions TECHNIP, 1998.
- [76] M. Donoso et E. S. Ghaly, « Use of Near-Infrared for Quantitative Measurement of Viscosity and Concentration of Active Ingredient in Pharmaceutical Gel », *Pharmaceutical Development and Technology*, vol. 11, n° 3, p. 389-397, janv. 2006, doi: 10.1080/10837450600770502.
- [77] M. C. Shen, « GLASS TRANSITIONS IN POLYMERS », p. 75.

- [78] K. Matyjaszewski et T. P. Davis, « HANDBOOK OF RADICAL POLYMERIZATION », p. 922.
- [79] O. D. H. dos Santos, J. V. Miotto, J. M. de Moraes, P. A. da Rocha-Filho, et W. P. de Oliveira, « Attainment of Emulsions with Liquid Crystal from Marigold Oil Using the Required HLB Method », *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 26, n° 2, p. 243-249, mars 2005, doi: 10.1081/DIS-200045610.
- [80] M.-G. Zhang, Z.-X. Weng, Z.-M. Huang, et Z.-R. Pan, « Effects of monomer polarity on MMA/BA/NaMA emulsifier-free emulsion copolymerization », *European Polymer Journal*, vol. 34, n° 9, p. 1243-1247, sept. 1998, doi: 10.1016/S0014-3057(97)00272-3.
- [81] W. K. Silva, D. L. Chicoma, et R. Giudici, « In-situ real-time monitoring of particle size, polymer, and monomer contents in emulsion polymerization of methyl methacrylate by near infrared spectroscopy », *Polym Eng Sci*, vol. 51, n° 10, p. 2024-2034, oct. 2011, doi: 10.1002/pen.22100.
- [82] R. A. M. Vieira, C. Sayer, E. L. Lima, et J. C. Pinto, « In-line and in situ monitoring of semi-batch emulsion copolymerizations using near-infrared spectroscopy », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 84, n° 14, p. 2670-2682, juin 2002, doi: 10.1002/app.10434.
- [83] O. Elizalde, J. R. Leiza, et J. M. Asua, « On-line monitoring of all-acrylic emulsion polymerization reactors by Raman spectroscopy », *Macromol. Symp.*, vol. 206, n° 1, p. 135-148, févr. 2004, doi: 10.1002/masy.200450211.
- [84] C. Houben, G. Nurumbetov, D. Haddleton, et A. A. Lapkin, « Feasibility of the Simultaneous Determination of Monomer Concentrations and Particle Size in Emulsion Polymerization Using in Situ Raman Spectroscopy », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, n° 51, p. 12867-12876, déc. 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b02759.
- [85] M. M. Reis, P. H. H. Araújo, C. Sayer, et R. Giudici, « Evidences of correlation between polymer particle size and Raman scattering », *Polymer*, vol. 44, n° 20, p. 6123-6128, sept. 2003, doi: 10.1016/S0032-3861(03)00669-4.
- [86] M. M. Reis, P. H. H. Araújo, C. Sayer, et R. Giudici, « Correlation between Polymer Particle Size and in-situ NIR Spectra », *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 24, n° 10, p. 620-624, juill. 2003, doi: 10.1002/marc.200350004.
- [87] P. D. Gossen, J. F. Macgregor, et R. H. Pelton, « Composition and Particle Diameter for Styrene/Methyl Methacrylate Copolymer Latex Using UV and NIR Spectroscopy », *Appl Spectrosc*, vol. 47, n° 11, p. 1852-1870, nov. 1993, doi: 10.1366/0003702934066154.
- [88] M. Rey-Bayle, R. Bendoula, N. Caillol, et J.-M. Roger, « Multiangle near infrared spectroscopy associated with common components and specific weights analysis for in line monitoring », *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, vol. 27, n° 2, p. 134-146, avr. 2019, doi: 10.1177/0967033519830062.
- [89] E. Frauendorfer, A. Wolf, et W.-D. Hergeth, « Polymerization Online Monitoring », *Chem. Eng. Technol.*, vol. 33, n° 11, p. 1767-1778, nov. 2010, doi: 10.1002/ceat.201000265.
- [90] R. G. Gilbert, « Critically-evaluated propagation rate coefficients in free radical polymerizations I. Styrene and methyl methacrylate (Technical Report) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 68, n° 7, p. 1491-1494, janv. 1996, doi: 10.1351/pac199668071491.
- [91] C. Barner-Kowollik et al., « Critically evaluated rate coefficients in radical polymerization – 7. Secondary-radical propagation rate coefficients for methyl acrylate in the bulk », *Polym. Chem.*, vol. 5, n° 1, p. 204-212, 2014, doi: 10.1039/C3PY00774J.
- [92] S. G. Roos, A. H. E. Müller, et K. Matyjaszewski, « Copolymerization of *n*-Butyl Acrylate with Methyl Methacrylate and PMMA Macromonomers: Comparison of Reactivity Ratios in Conventional and Atom Transfer Radical Copolymerization », *Macromolecules*, vol. 32, n° 25, p. 8331-8335, déc. 1999, doi: 10.1021/ma9819337.
- [93] H.-Y. Parker, D. G. Westmoreland, et H.-R. Chang, « ESR Study of MMA Batch Emulsion Polymerization in Real Time: Effects of Particle Size », *Macromolecules*, vol. 29, n° 15, p. 5119-5127, janv. 1996, doi: 10.1021/ma951652o.
- [94] « Z-Average Particle Size: An Explanation - HORIBA ». <http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/education/sz->

- 100/particle-size-by-dynamic-light-scattering-resources/what-is-z-average/ (consulté le août 16, 2019).
- [95] R. B. Miles, W. R. Lempert, et J. N. Forkey, « Laser Rayleigh scattering », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 12, n° 5, p. R33-R51, mai 2001, doi: 10.1088/0957-0233/12/5/201.
 - [96] N. Laouti, « Diagnostic de défauts par les Machines à Vecteurs Supports: application à différents systèmes multivariés non linéaires », p. 271.
 - [97] F. Kaytez, M. C. Taplamacioglu, E. Cam, et F. Hardalac, « Forecasting electricity consumption: A comparison of regression analysis, neural networks and least squares support vector machines », *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, vol. 67, p. 431-438, mai 2015, doi: 10.1016/j.ijepes.2014.12.036.
 - [98] J. V. Tu, « Advantages and disadvantages of using artificial neural networks versus logistic regression for predicting medical outcomes », *Journal of Clinical Epidemiology*, vol. 49, n° 11, p. 1225-1231, nov. 1996, doi: 10.1016/S0895-4356(96)00002-9.
 - [99] R. Tauler, B. Kowalski, et S. Fleming, « Multivariate curve resolution applied to spectral data from multiple runs of an industrial process », *Anal. Chem.*, vol. 65, n° 15, p. 2040-2047, août 1993, doi: 10.1021/ac00063a019.
 - [100] S. Mas, R. Tauler, et A. de Juan, « Chromatographic and spectroscopic data fusion analysis for interpretation of photodegradation processes », *Journal of Chromatography A*, vol. 1218, n° 51, p. 9260-9268, déc. 2011, doi: 10.1016/j.chroma.2011.10.035.
 - [101] S. Mas, G. Fonrodona, R. Tauler, et J. Barbosa, « Determination of phenolic acids in strawberry samples by means of fast liquid chromatography and multivariate curve resolution methods », *Talanta*, vol. 71, n° 4, p. 1455-1463, mars 2007, doi: 10.1016/j.talanta.2006.07.030.