



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ LILLE1

Discipline :

Molécules et matière condensée

Présentée et soutenue par :

Jean Michel Mamadou BERTHÉ

Soutenue le 8 novembre 2013 à 10 Heures.

Titre :

ECO-PVC : CATALYSE D'AMORÇAGE DE POLYMÉRISATION, UNE VOIE NOUVELLE
ECO-COMPATIBLE POUR LA SYNTHÈSE AUTO-ENERGETIQUE DU POLYCHLORURE DE
VINYLE

École doctorale :

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Unité de recherche :

Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), Lille

Encadrants de la thèse :

Marc VISSEAUX (Professeur, directeur de thèse)

André MORTREUX (Professeur, co-encadrant)

Fanny BONNET (Chargé de recherche, co-encadrant)

Rapporteurs :

Thierry HAMAIDE, Professeur, Université de Lyon

Laurent PRAT, Professeur, INP Toulouse

Membres du jury :

Thierry LASUYE, Manager R&D, INEOS Chlorvinyls, Mazingarbe

Bernard STASIK, Manager R&D, INEOS Chlorvinyls, Mazingarbe

Andréa VISENTINI, Manager R&D, INEOS Technology, Italie.

Remerciements

Nous remercions l'ADEME, la région Nord-Pas-Calais et la société INEOS pour leur soutien financier.

Merci à Thierry LASUYE et Bernard STASIK pour leur apport scientifique.

Merci également à tous les autres membres du service SAV d'INEOS notamment Julien LIONET, Didier BERLINET, David MILLES et Christophe DIEVART.

Merci à Nora DJELLAL et Aurélie MALFAIT (UCCS).

Merci à mes encadrants Fanny BONNET, Marc VISSEAU ; Et bien sûr André MORTREUX (vous avez été pendant ces 3 années un véritable mentor pour moi, je vous remercie de tout cœur).

Merci à Christophe STAVRAKAKIS (ADEME) pour son enthousiasme pour le projet et ses encouragements.

Merci à tous mes collègues de travail de l'UCCS.

Un grand merci à toute ma famille et à tous mes amis, vous m'avez été d'un grand soutien pendant toute cette thèse.

Un immense merci à toi qui dans l'ombre fait mon bonheur, tu comptes énormément pour moi.

Avant-propos

Dans ce manuscrit, nous avons voulu différencier les deux étapes de l'amorçage de la réaction de polymérisation :

- la décomposition thermique du peroxyde et
- la réaction du radical sur le monomère.

En conséquence, nous avons pris la liberté de considérer que l'**amorceur** réel est le radical, et le peroxyde peut être regardé comme un **pré-amorceur**, tandis que sa décomposition, catalysée ou non, est un **pré-amorçage**. Toutefois, d'un point de vue purement académique et en suivant les règles de l'IUPAC, le peroxyde représente l'**amorceur** et l'espèce qui réagit avec le monomère est le radical.

Certaines terminologies industrielles sont également utilisées dans ce manuscrit. Notamment le terme « kicker » pour désigner les catalyseurs redox.

Pour finir, concernant le titre, le terme « **Eco** » est employé ici pour les économies d'énergie réalisée lors de la production du PVC et le concept catalytique de l'amorçage de la réaction. Ce dernier point est largement discuté dans la suite du manuscrit.

Abstract

The purpose of this work, carried out in partnership with the INEOS company, is to develop a catalytic system able to improve the efficiency of the radical polymerization of vinyl chloride in industrial conditions. In this context, our objective was to develop and investigate a method to enable the decomposition of peroxides used for the initiation of the reaction. This activation is achieved by addition of organic or inorganic molecules called "kickers", which act in a catalytic manner. A preliminary study was performed on vinyl acetate as surrogate monomer, before transposing the results on vinyl chloride. The final characteristics of the polymer were evaluated by SEC, NMR, SEM, and thermal stability tests were performed in order to assess the impact of the process on the final polymer material.

The development of such a process could lead to substantial savings in terms of energy, either in the first stage of the polymerization where heat is required to decompose peroxides, or when the polymerization reaction, which is an exothermic phenomenon, has reached a stage where it is necessary to cool the reactor in order to control the process. This leads to substantial energy efficiency in a context of producing a polymer for convenience applications.

This thesis has been initiated within the Pôle de compétitivité MAUD (Materials and Applications for Sustainable Use), within its thematic "efficient processes," and has been financially supported by the ADEME focusing on two areas of activity : "the achievement of energy and raw materials savings," and "the development of clean and efficient technologies."

Résumé

Le but de ce travail de thèse, réalisé en partenariat avec la société INEOS, est de développer un système catalytique permettant de rendre plus efficace la polymérisation du chlorure de vinyle par voie radicalaire dans les conditions expérimentales industrielles. Dans cette optique, notre objectif a consisté à mettre en place et étudier une méthode permettant d'activer la décomposition des peroxydes utilisés pour l'amorçage de la réaction. Cette activation est obtenue au moyen de « kickers », constitués de combinaisons catalytiques appropriées. Une étape préalable de mise au point a été effectuée sur monomère modèle, l'acétate de vinyle, avant de transposer les résultats obtenus sur le chlorure de vinyle. Les caractéristiques finales du polymère obtenu ont été évaluées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), RMN, microscopie électronique à balayage (MEB), et par des tests de stabilité thermique, afin d'évaluer l'impact du procédé mis au point sur le matériau.

La mise au point d'un tel procédé pourrait permettre au final une économie très substantielle à la fois d'énergie dans la phase d'amorçage de la polymérisation où il faut apporter de l'énergie pour décomposer les peroxydes, et également lorsque la réaction a atteint son régime, où il est nécessaire de refroidir le réacteur. On aboutit à une efficacité énergétique substantielle, dans un contexte de production d'un polymère destiné à des applications de commodité.

Cette thèse se positionne dans le cadre du pôle de compétitivité MAUD (Matériaux et Application pour une Utilisation Durable, avec sa thématique affichée « procédés performants », et elle est également clairement centrée sur deux domaines d'activités relevant de la compétence de l'ADEME : « la réalisation d'économies d'énergie et de matières premières », et « le développement des technologies propres et économes ».

Table des matières

Liste des abréviations	5
Introduction générale.....	7
CHAPITRE I: Approche bibliographique	13
I.I. Polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle	15
I.I.A. Mécanisme général de la polymérisation radicalaire.....	16
I.I.B. Procédé de polymérisation du chlorure de vinyle.....	20
I.I.C. Caractéristiques du chlorure de vinyle.....	22
I.I.D. Aspects « génie chimique » du procédé de polymérisation en suspension du chlorure de vinyle.....	23
I.I.E. Paramètres influençant la polymérisation en suspension du VCM.....	26
I.II. Système d'amorçage	32
I.II.A. Génération de radicaux par rupture homolytique.....	32
I.II.B. Génération de radicaux par transfert d'électrons : amorceurs redox.....	37
I.III. Kickers utilisés pour la polymérisation.....	40
I.III.A. Kickers organiques.....	40
I.III.B. Kickers inorganiques.....	46
I.IV. Kickers dans la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle	50
I.IV.A. Kickers organiques	50
I.IV.B. Kickers inorganiques.....	52
I.V. Conclusion	55
CHAPITRE II: Étude préliminaire sur monomère modèle - Recherche de kickers pour la polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle en suspension.....	57
II.I. Acétate de vinyle	61
II.I.A. Synthèse de l'acétate de vinyle	61
II.I.B. Propriétés physiques de l'acétate de vinyle.....	62
II.II. Conditions expérimentales.....	64

II.II.A. Pré-amorceurs	64
II.II.B. Eau.....	65
II.II.C. Tensioactifs	65
II.II.D. Réacteur de polymérisation.....	65
II.II.E. Suivi de la cinétique de polymérisation.....	66
II.II.F. Réaction de référence en absence de kicker	67
II.III. Stratégie d’amorçage par kicker	73
II.III.A. Les kickers organiques	75
II.III.B. Les kickers inorganiques.....	82
II.III.C. Kickers bicomposants	93
II.IV. Variation de quelques paramètres expérimentaux.....	109
II.IV.A. Polymérisation de l’acétate de vinyle en masse	110
II.IV.B. Polymérisation en suspension du styrène et du MMA.	111
II.V. Conclusion	115
CHAPITRE III: Étude de l’effet kicker sur la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle - Approche mini-réacteur et réacteur pilote sur site industriel.....	117
III.I. Polymérisation dans les conditions industrielles	121
III.I.A. Synthèse du chlorure de vinyle	121
III.I.B. Dispositifs expérimentaux.....	122
III.I.C. Suivi de la cinétique par calorimétrie.....	126
III.I.D. Sécurité et procédure HAZOP	127
III.II. Résultats et discussion	127
III.II.A. Expériences sur TCPA.....	127
III.II.B. Utilisation du système kicker dans le réacteur pilote.....	142
III.II.C. Résolution des problèmes d’encroûtement au TCPA	146
III.II.D. Utilisation du décaméthylferrocène	166
III.III. Conclusion.....	175

CHAPITRE IV: Caractérisation du PVC synthétisé aux réacteurs TCPA et pilote	177
IV.I. Évolution du pH et de la quantité de chlorure dans le milieu réactionnel.....	179
IV.II. Analyse du polymère par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC).....	183
IV.III. Analyse de la morphologie du polymère par microscopie électronique à balayage (MEB).....	186
IV.IV. Test de stabilité thermique	191
IV.V. Conclusion.....	197
Conclusion générale et perspectives.....	199
Partie expérimentale	205
Partie expérimentale	207
Conditions générales de la polymérisation de l'acétate de vinyle	207
Conditions générales de la polymérisation du VCM	211
Synthèse des acides ascorbiques	212
Annexe I : Procédure HAZOP	215
Annexe II : Test TCPA hypromellose (courbe bleu, test 23) vs APV sans kicker (courbe noire, test 2).....	217
Références bibliographiques	219

Liste des abréviations

AcOEt	Acétate d'éthyle
ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie
APV	Alcool polyvinylique
AA	Acide ascorbique
BPO	Peroxyde de benzoyle
C.I.D	Continuous Initiator Dosage
CES	Chromatographie d'exclusion stérique
CO	Monoxyde de carbone
DH	Dégré d'hydrolyse
DMFc = Fc*	Décaméthylferrocène
EHP	di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate
Fc	Ferrocène
HAZOP	Hazard and operability
HCl	Acide chlorhydrique
hypromellose	Hydroxypropylmethylcellulose
IV	Indice de Viscosité
kickers	Catalyseur de décomposition de peroxydes
Log Kow	Coefficient de partage octanol / eau
LPO	Peroxyde de lauroyle
LTIS	Low Temperature Induction Switch
MMA	Méthacrylate de méthyle
Mw	Masse molaire moyenne en poids
PAA	Palmitate d'ascorbyle
PPCV	Polyperoxyde de chlorure de vinyle
PVAc	Poly(acétate de vinyle)
PVC	PolyVinyl Chloride
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
TCPA	Thermo Chemical Process Analysis
VAc	Acétate de Vinyle
VCM	VinylChloride Monomer

Introduction générale

Introduction générale

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère de grande diffusion obtenu à partir de ressources naturelles : le chlorure de sodium et le gaz ou le pétrole. L'électrolyse de l'eau salée conduit au chlore (en plus de la soude caustique et de l'hydrogène). L'éthylène peut être dérivé par craquage du naphta ou des gaz de schiste, mais aussi à partir du bioéthanol. Le chlore et l'éthylène sont combinés pour former le monomère chlorure de vinyle (VCM). Le PVC résulte de la polymérisation de ce dernier.

La polymérisation du chlorure de vinyle est réalisée industriellement par voie radicalaire en suspension et est amorcée par des composés générateurs de radicaux libres appelés amorceurs de polymérisation. La polymérisation en suspension représente aujourd'hui 80 % de la production mondiale de PVC.

Les composés générateurs de radicaux sont typiquement des peroxydes, dans ce cas solubles en milieu organique, et sont introduits par conséquent au sein du monomère VCM au chargement du réacteur.

Ces peroxydes nécessitent une activation thermique préalable pour être décomposés en radicaux amorceurs de la polymérisation, ce qui en soit peut paraître paradoxal, dans la mesure où la formation du polymère est elle-même exothermique, et ce dès le démarrage de la réaction. De ce fait, le procédé actuel de polymérisation consiste à chauffer au préalable le réacteur au travers d'un fluide caloporteur via une double enveloppe, puis de refroidir ensuite en continu avec de l'eau provenant de tours aéro-réfrigérantes en combinaison avec des groupes froids.

Cette procédure largement utilisée par les producteurs de PVC présente ainsi plusieurs inconvénients déclinés ci-après :

- la quantité de peroxydes introduite est dépendante des capacités de refroidissement
- la vitesse de polymérisation n'est pas constante durant la réaction compte tenu d'une température qui peut varier légèrement
- en corollaire de ceci découlent des critères de qualité du PVC, dont le degré de polymérisation est régi par la température : plus la température est basse, meilleur sera le contrôle de ce degré de polymérisation, aboutissant idéalement à une masse molaire moyenne

de 100 000 g/mole à 50 °C (ce qui correspond à un indice de viscosité KV 70, requis pour les applications porteuses : les profilés, le bâtiment...). Un contrôle parfait de la température de réaction est ainsi nécessaire pour optimiser le procédé dans son ensemble :

- en termes d'énergie, en évitant autant que possible à la fois la période de chauffe initiale (induction) et le refroidissement en cours de polymérisation, tous deux énergivores.
- en termes de qualité du produit final, critère essentiel de compétitivité dans un contexte industriel soumis à forte concurrence.

Les recherches en cours sur ce type de procédé de polymérisation s'orientent actuellement vers trois actions en parallèle, permettant de répondre à tout ou en partie aux défis présentés ci-dessus :

- a. la recherche d'amorceurs conventionnels moins onéreux que ceux actuellement utilisés : celle-ci se tourne vers des peroxydes issus de réactifs pétro-sourcés (ethylhexylperoxydicarbonate ou EHP), ou encore bio-sourcés (peroxyde de lauroyle ou LPO),
- b. le développement récent d'une technique d'introduction en continu de l'amorceur, conçu par la Société AkzoNobel (procédé C.I.D., *vide infra*),
- c. de façon plus innovante sur le plan de la chimie pure, l'amorçage peut être avantageusement amélioré sur le plan cinétique par l'adjonction de promoteurs-accélerateurs de décomposition de peroxyde, appelés « kickers », qui permettent en particulier un contrôle de la production des radicaux de façon continue tout au long du procédé de polymérisation.

Le but de ce travail de thèse, réalisé en partenariat avec l'ADEME et la société INEOS, est de développer un système catalytique permettant de rendre plus efficace la polymérisation du chlorure de vinyle par voie radicalaire dans les conditions expérimentales définies par l'entreprise. Dans cette optique, notre objectif a consisté à rechercher, mettre en place et étudier une méthode permettant d'activer la décomposition des peroxydes utilisés industriellement par l'ajout de molécules type « kickers ».

Ce manuscrit de thèse est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre se décline en deux parties : en premier lieu les grandes lignes sur le chlorure de vinyle et sa polymérisation

seront présentées, puis une étude bibliographique rassemblera les informations disponibles sur les kickers utilisés avec différents monomères et dans différents procédés de polymérisation.

Le second chapitre se réfère à la polymérisation de l'acétate de vinyle, choisi comme monomère modèle, en présence de différents systèmes kickers organiques ou inorganiques. Une brève étude de l'influence du kicker sur les propriétés du polymère final sera présentée.

Le troisième chapitre concernera la transposition au chlorure de vinyle du système kicker développé sur l'acétate de vinyle, en conditions mini-réacteur et à l'échelle réacteur pilote chez INEOS.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à l'analyse du polymère obtenu, au réacteur pilote et au mini-réacteur, au niveau physicochimique par chromatographie de perméation de gel et par microscopie électronique à balayage. Des tests thermiques seront également menés afin d'évaluer les propriétés du polymère avec ceux obtenus par voie traditionnelle.

Une partie expérimentale et des annexes seront positionnées en fin de manuscrit, qui se terminera par une conclusion.

**CHAPITRE I: Approche
bibliographique**

L'étude présentée ci-après qui a fait l'objet de notre travail de thèse a trait au développement d'un système catalytique capable d'accélérer la vitesse de la réaction de polymérisation du chlorure de vinyle par voie radicalaire en milieu dispersé.

Ce chapitre bibliographique se divise en deux parties : la première fournira des informations relatives aux différents aspects de la polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle des peroxydes. Les principaux procédés de polymérisation seront présentés dans leurs grandes lignes : en solution, en masse, en émulsion et en suspension. Ce dernier procédé sera étudié de manière plus complète, en insistant sur la composition des formulations ainsi que le rôle de chaque constituant utilisé. Une brève description des aspects cinétiques et thermodynamiques de la polymérisation du chlorure de vinyle sera également incluse à cette partie.

La seconde partie de ce chapitre sera dédiée aux activateurs de décomposition de peroxydes, avec en point de mire une application à la polymérisation radicalaire. Ce point particulier sera traité du point de vue industriel, en relation avec le cadre de la thèse. Les composés organiques ou inorganiques capables d'induire cette activation seront présentés ainsi que les aspects catalytiques associés.

Enfin en conclusion, une synthèse des informations fournies par l'étude bibliographique permettra de présenter la stratégie générale adoptée pour appréhender ce travail de thèse.

I.I. Polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle

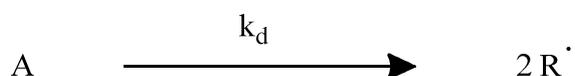
Le chlorure de vinyle est un composé chimique utilisé principalement pour la production du polychlorure de vinyle (IUPAC Polychoroethene PVC) par polymérisation radicalaire. En termes de revenus générés, le PVC représente un des produits phares de l'industrie des polymères si on écarte les deux ténors que sont le polyéthylène et le polypropylène. La production mondiale actuelle est de 35 millions de tonnes par an, avec une progression courante de 5 % (source : techniques-ingénieurs.fr, 2010). Au niveau mondial, plus de 50 % de la production de PVC est utilisée dans la construction parce qu'il est peu onéreux et facile à assembler. Au cours des dernières années, il a été utilisé pour remplacer différents matériaux de construction traditionnels tels que le bois, le béton et l'argile dans de nombreux domaines [1].

I.I.A. Mécanisme général de la polymérisation radicalaire radicalaire

La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques se déroule suivant une réaction en chaîne en 3 étapes : amorçage, propagation et terminaison [2].

I.I.A.1. Amorçage

Lorsqu'il est induit par la chaleur, l'amorçage a lieu en deux étapes. Dans la première étape, deux radicaux sont produits par la décomposition homolytique du pré-amorceur¹ sous l'effet de la chaleur.

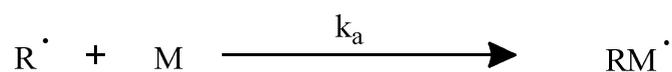


La vitesse de décomposition de l'amorceur, peut-être exprimée par l'équation suivante :

$$v_d = -\frac{d[A]}{dt} = k_d[A]$$

avec k_d : constante de décomposition de l'amorceur

La seconde étape du mécanisme consiste en l'addition du radical (R^\bullet) sur une première molécule de monomère (M) pour produire l'espèce active qui propagera la réaction.



De la même façon, la vitesse d'amorçage peut-être exprimée de la façon suivante :

$$v_a = -\frac{d[M_1]}{dt} = k_a[R^\bullet][M]$$

avec k_a : la constante d'amorçage

¹ Dans notre manuscrit, nous avons voulu différencier ces deux étapes, en considérant que l'amorçage était effectivement la réaction du radical sur le monomère. En conséquence, l'amorceur réel est le radical, et le peroxyde peut être considéré comme un pré-amorceur, tandis que sa décomposition, catalysée ou non, est un pré-amorçage.

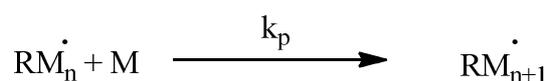
La vitesse d'addition du monomère sur le radical primaire est en général beaucoup plus rapide que la vitesse de décomposition de l'amorceur [2]. Cette dernière représente donc l'étape limitante. D'autre part, seule une fraction f des radicaux primaires est efficace pour l'amorçage de la polymérisation, d'où l'écriture de sa vitesse :

$$v_a = 2k_d f[A]$$

Cet amorçage est suivi par la phase de propagation. Au cours de la propagation, la chaîne de polymère croît par insertions successives de molécules de monomère (M).

I.I.A.2. Propagation

La propagation correspond à une réaction bimoléculaire qui consiste en addition du radical libre RM^\bullet formé lors de l'amorçage sur une autre molécule de monomère, et la répétition de cette étape conduite à la formation d'un macroradical de longueur de chaîne donnée, comme représenté ci-dessous.



La constante de propagation k_p est généralement considérée comme indépendante de la longueur de la chaîne du macroradical.

La vitesse de consommation du monomère ($-d[M]/dt$), qui correspond à la vitesse de polymérisation (v_p), peut être définie comme suit (hors transfert au monomère):

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M_n^\bullet][M] + k_i[R^\bullet][M]$$

Le terme $k_i[R^\bullet][M]$ peut être considéré comme négligeable, car la quantité de monomères consommés par l'étape d'amorçage apparaît très faible par rapport à celle consommée dans les étapes de propagation. L'équation de v_p peut donc être simplifiée de la façon suivante :

$$v_p = k_p[M_n^\bullet][M]$$

Interviennent ensuite les réactions bimoléculaires de terminaison.

I.I.A.3. Transfert

Dans le cas du chlorure de vinyle, la réaction de terminaison a lieu essentiellement par transfert sur le monomère. Le transfert a lieu entre une chaîne macromoléculaire en croissance et une molécule de chlorure de vinyle selon le schéma ci-dessous :

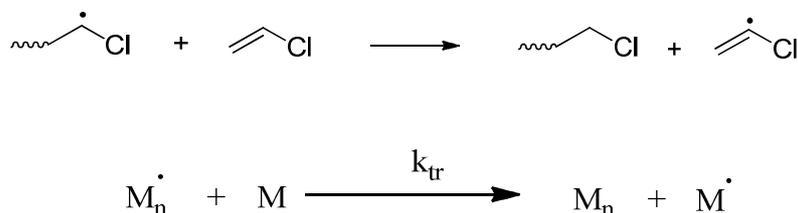


Schéma I-1 : Réaction de transfert au monomère.

La vitesse de terminaison par transfert est donnée par l'équation ci-dessous :

$$v_{tr} = k_{tr}[M_n\dot{}][M]$$

La constante de transfert de chaîne au monomère est très élevée dans le cas du VCM et la terminaison opère presque exclusivement par ce mode. Le Tableau I-1 montre quelques constantes de transfert de chaîne de différents monomères [1].

Monomère	Cm * 10 ⁴
Méthacrylate de méthyle	0,07 – 0,25
Styrène	0,3 – 0,6
Acétate de vinyle	1,75 – 2,8
Chlorure de vinyle	10,8 - 16

Tableau I-1 : Constante de transfert de chaîne au monomère.

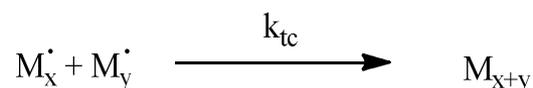
Tandis que le méthacrylate de méthyle à une faible constante de transfert de chaîne au monomère, le chlorure de vinyle est l'un des monomères qui la plus grande constante de transfert au monomère.

I.I.A.4. Terminaison

La réaction de propagation conduit rapidement à la formation de macroradicaux de haut degré de polymérisation DP. La terminaison peut se produire de différentes façons :

Couplage

La fin de croissance des chaînes de radicaux libres a lieu habituellement par couplage de deux macroradicaux. La réaction de terminaison par couplage correspond à l'addition de deux macroradicaux entre eux conduisant au polymère. Ainsi, la longueur de chaîne équivaut au double de la longueur cinétique.



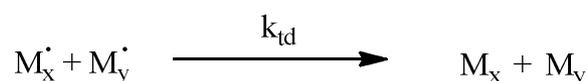
La réaction de terminaison par couplage est représentée sur le schéma ci-dessus, dont l'expression de vitesse s'écrit

$$v_{tc} = -\frac{d[M_x^\bullet]}{dt} = -\frac{d[M_y^\bullet]}{dt} = 2k_{tc}[M^\bullet]^2$$

Avec k_{tc} : la constante de la réaction de terminaison par couplage.

Dismutation

La terminaison par dismutation correspond à des transferts d'atomes entre les deux chaînes de polymère selon l'équation :



$$\text{avec } v_{td} = 2k_{td}[M^\bullet]^2$$

Où k_{td} représente la constante de terminaison par dismutation. De façon générale, les constantes de terminaison seront représentées par k_t :

$$k_t = k_{tc} + k_{td}$$

En cinétique de polymérisation, l'état stationnaire désigne l'hypothèse selon laquelle, la concentration des radicaux augmente au départ de la réaction, mais atteint presque instantanément une valeur constante. Ensuite, il n'y a pas de variation de la concentration en radicaux au cours de la polymérisation (les vitesses d'amorçage et de terminaison sont égales) :

$$2k_{df} [A] = 2k_t [M^\bullet]^2 \text{ d'où } [M^\bullet] = \sqrt{\frac{k_{df} [A]}{k_t}}$$

La vitesse de réaction de polymérisation s'écrira alors :

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \sqrt{\frac{k_{df} [A]}{k_t}} * [M]$$

La cinétique de polymérisation apparaît être du premier ordre par rapport au monomère et d'ordre 1/2 par rapport à l'amorceur. La vitesse de décomposition de l'amorceur est souvent relativement lente par rapport à la vitesse de disparition des monomères. Il est alors possible de négliger en première approximation la décomposition de l'amorceur et considérer que la concentration de celui-ci reste constante, égale à sa concentration initiale, pendant toute la durée de la réaction. Dans ce cas, la vitesse de polymérisation s'écrit :

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_{app} [M] \text{ avec } k_{app} = k_p \sqrt{\frac{k_{df} [A]}{k_t}}$$

Avec k_{app} : constante de vitesse de polymérisation

On aura donc théoriquement une cinétique du 1^{er} ordre apparent, mais valable pour réaction en milieu homogène. Les choses peuvent sensiblement varier en milieu hétérogène.

La structure finale du PVC est représentée ci-dessous, où n représente le degré de polymérisation du polymère et dont la valeur oscille entre 500 et 1500 ce qui correspond à une masse molaire moyenne en masse comprise entre 40 000 et 170 000 [3].

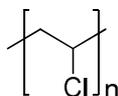


Schéma I-2 : Structure générale du PVC.

Il faut savoir que dans le cas de la polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle, le degré de polymérisation dépend uniquement de la température.

I.I.B. Procédé de polymérisation du chlorure de vinyle

Il existe plusieurs procédés de polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle (VCM) à l'échelle industrielle. Ces procédés peuvent être divisés en deux catégories : procédé en

milieu homogène (en masse et en solution) et en milieu hétérogène (émulsion et suspension). Les principales caractéristiques de ces différents procédés ont été décrites par Endo [4], et peuvent être résumées dans le tableau ci-dessous :

Facteurs	Procédé de polymérisation			
	Homogène		Hétérogène	
	Masse	Solution	Émulsion	Suspension
Solubilité de l'amorceur	Soluble dans le VCM	Soluble dans le VCM	Insoluble dans le VCM	Soluble dans le VCM
Additif	Aucun	Solvant	Eau, émulsifiant	Eau, agents de dispersion
Agitation	Pas nécessaire	Pas nécessaire	Nécessaire	Nécessaire
Contrôle de la température	Difficile	Possible	Facile	Facile
Isolement du PVC	Récupération du VCM	Élimination du solvant	Élimination de l'émulsifiant	Élimination de l'agent de dispersion
Tailles des particules de PVC (μm)	60-300	< 0,1	0,1	20 - 300

Tableau I-2 : Comparaison de différents procédés de polymérisation du chlorure de vinyle (VCM) selon Endo [4].

Le procédé de polymérisation en masse apparaît être la méthode la plus simple pour la synthèse du polychlorure de vinyle. Cependant, le procédé en suspension est préféré à ce dernier industriellement afin d'éviter les risques d'emballement liés au procédé en masse (problème de dissipation de chaleur).

I.I.C. Caractéristiques du chlorure de vinyle

Dans le tableau ci-dessous sont consignées quelques caractéristiques du chlorure de vinyle (VCM) :

Caractéristiques	 Cl	VCM
Aspect		Gaz incolore
Viscosité (mPa.s) à 0 °C		0,23
Solubilité dans l'eau (%/poids) à 25 °C		0,276
Tension interfaciale/H ₂ O (mN/m)		32
Indice de réfraction		1,370
Température d'ébullition (°C)		-13,4
Masse molaire (g.mol ⁻¹)		62,5
Masse volumique (kg.m ⁻³)		0,911

Tableau I-3 : Caractéristiques du chlorure de vinyle

À température ambiante et pression atmosphérique, le chlorure de vinyle (VCM) est un gaz incolore qui a une température d'ébullition de -13,8 °C. Le VCM est hautement inflammable et forme des mélanges explosifs avec l'oxygène de l'air. Sa solubilité dans l'eau est de 0,276 % en masse, ce qui en fait un composé faiblement aquasoluble.

Le VCM est nocif pour la santé à cause notamment de sa capacité à provoquer des cancers comme l'ont montré Viola et Bigotti [5] en exposant des rats à des vapeurs de chlorure de vinyle pendant 1 an. Il est donc à manipuler avec précaution.

La masse volumique du VCM à 25 °C est de 0,911 kg/m³ et celle du PVC résultant est d'environ 1,400 g/cm³. Le polymère formé aura donc tendance à précipiter dans un milieu biphasique organique/eau. Le polymère est d'ailleurs insoluble dans son monomère. La quantité de chaleur (ΔH_p) dégagée lors de la polymérisation d'une mole de chlorure de vinyle est de 97,6 kJ/mole soit 23,3 kcal/mole.

I.I.D. Aspects « génie chimique » du procédé de polymérisation en suspension du chlorure de vinyle

Le procédé de polymérisation en suspension du chlorure de vinyle (S-PVC) peut être assimilé à une polymérisation en masse dans laquelle chaque gouttelette de monomère représenterait un microréacteur [4].

Cependant, le terme polymérisation en suspension est impropre en ce sens où elle désigne l'état du système à la fin de la réaction de polymérisation. Avant et pendant la majeure partie du procédé et jusqu'à la formation des grains de PVC, le milieu réactionnel est essentiellement une dispersion liquide – liquide.

Ci-dessous les réactifs généralement employés pour la polymérisation du chlorure de vinyle en suspension chez INEOS, partenaire industriel de ce travail, et les paramètres qui seront étudiés plus en détail par la suite.

Réactifs	Quantité (proportions relatives massiques)
VCM	100
Eau	120-200
Amorceur (peroxyde, etc.)	0,03 – 0,16
Agents de suspension (APV)	0,05 – 0,10

Température de polymérisation : 53 °C ; conversion : 85-90 % après 8 h de réaction.

Tableau I-4 : Conditions classiques utilisées chez INEOS Chlorvinyls pour la polymérisation en suspension du VCM.

Dans la préparation du S-PVC, le chlorure de vinyle liquide, sous pression autogène, est dispersé dans la phase continue aqueuse et divisé en gouttelettes de 30 – 50 µm par agitation vigoureuse [6] (Figure I-1). Des colloïdes protecteurs sont ajoutés pour empêcher les gouttelettes de coalescer. La polymérisation est amorcée par des radicaux issus d'amorceurs organiques provenant de la décomposition de peroxydes ou de composés azotés.

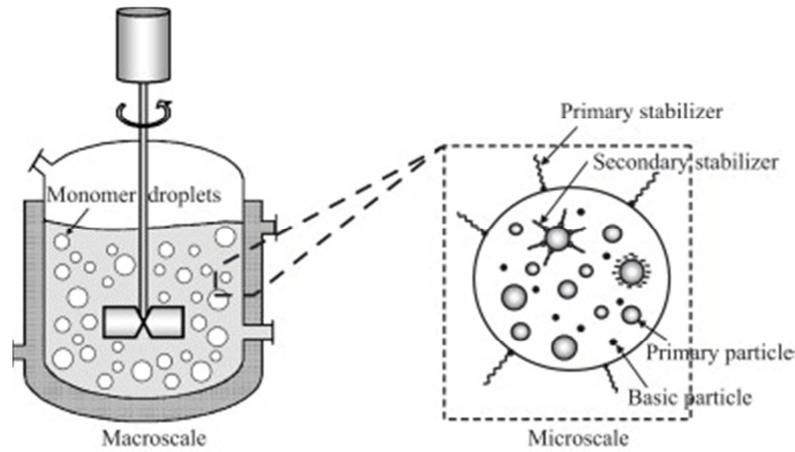


Figure I-1 : Représentation des particules à l'échelle macro et microscopique (Alexopoulos et Kiparissides [6]).

La réaction est menée généralement entre 40 et 70 °C sous pression de vapeur saturante en VCM. La pression dans l'autoclave reste relativement constante avec un équilibre liquide-gaz permanent jusqu'à la consommation totale du VCM liquide. À ce stade, une conversion critique nommée X_f est atteinte et la polymérisation se déroule alors uniquement dans la phase monomère en solution. Ainsi, avec l'augmentation de la conversion, la pression baisse progressivement après avoir atteint la conversion critique X_f comme représenté sur la Figure I-2 ci-dessous :

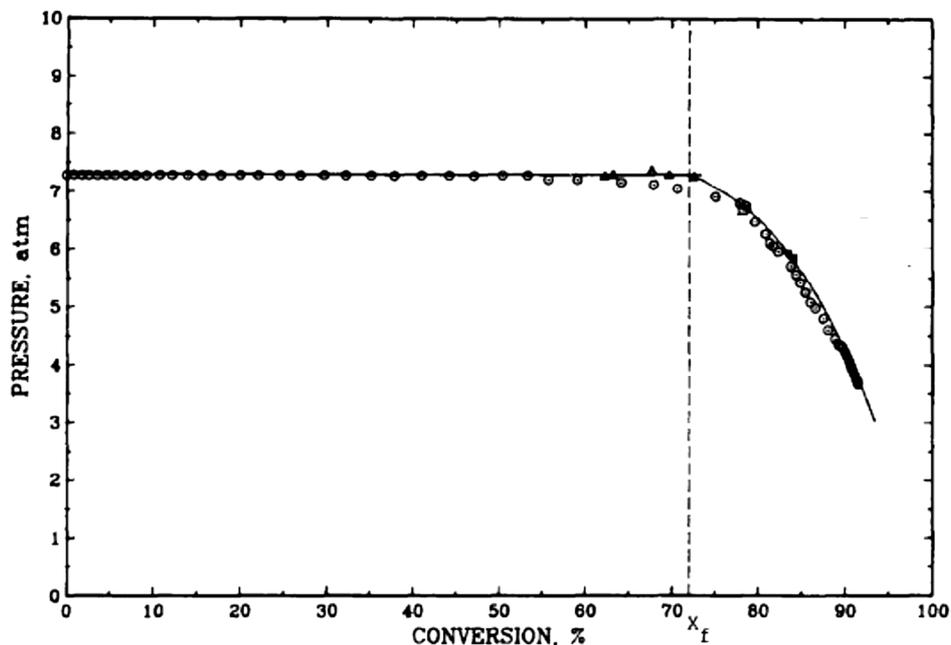


Figure I-2 : Relation conversion / pression dans un procédé de polymérisation en batch à 50°C selon Xie et al. [7].

Cette chute de pression, mesurée comme étant la différence entre la pression de vapeur saturante et la pression due au VCM gaz restant dans le réacteur en fin de polymérisation, est

un bon indicateur du fait que la réaction arrive à son terme, comme mentionné par Xie *et al.* [8].

Avant la baisse de pression dans le réacteur, les phases monomère et aqueuse sont en équilibre. Ainsi, jusqu'à la consommation de tout le VCM liquide, il n'y a pas de diffusion du monomère de la phase vapeur vers la phase polymère. La quantité de VCM en phase vapeur ne devrait donc pas diminuer. Son volume augmente suite à la constriction de volume du milieu réactionnel dû à la différence de densité entre le VCM et le PVC. Afin de maintenir une pression constante tout le long du procédé de polymérisation, le monomère en phase liquide doit diffuser de l'interphase et de la phase aqueuse vers la phase vapeur. Lorsque la conversion augmente et atteint sa valeur critique, le monomère en phase liquide se raréfie. Ainsi, le monomère en phase vapeur commence à diffuser dans la phase aqueuse et dans la phase polymère. Il en résulte la chute de pression à partir de conversions de l'ordre de 70 à 80%. Le mécanisme de diffusion du monomère entre les différentes phases est représenté sur la Figure I-3 ci-dessous :

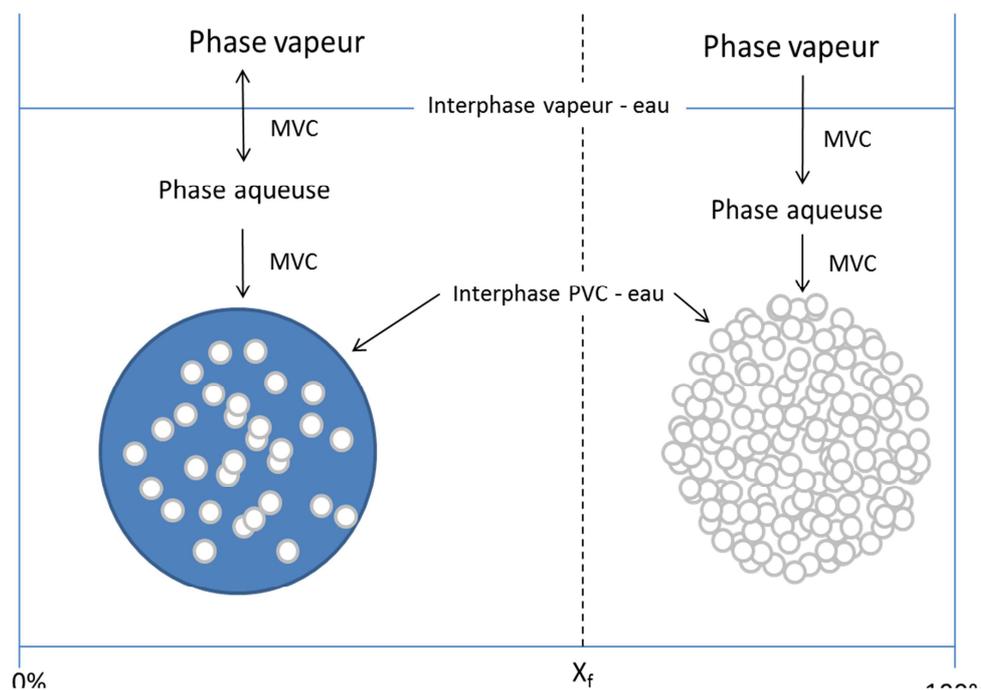


Figure I-3 : Transfert du monomère avant et après la conversion critique X_f selon Xie *et al.* [8].

La polymérisation se poursuit alors en phase hétérogène dans le monomère contenu dans les grains de PVC.

I.I.E. Paramètres influençant la polymérisation en suspension du VCM

I.I.E.1. Agitation

L'agitation joue un rôle clé dans la fabrication du S-PVC. Elle permet un contrôle de la morphologie des grains de polymère en aidant à la dispersion du monomère chlorure de vinyle dans l'eau sous forme de gouttelettes. Elle favorise également le transfert de chaleur entre le milieu réactionnel, chaud, et les parois du réacteur à une température contrôlée par l'asservissement du système. Plus l'agitation est importante, plus les gouttelettes de VCM seront petites et plus la surface de contact sera grande. À une certaine vitesse d'agitation, les gouttelettes deviennent trop petites et auront du mal à être stabilisées, ce qui entraîne leur agglomération et la formation de particules plus grosses.

La vitesse minimum d'agitation est définie comme la vitesse minimale à laquelle une dispersion complète de la phase organique dans l'eau peut être obtenue. Cependant, à de hautes conversions, elle peut devenir insuffisante, à cause de l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel, ce qui peut conduire à la formation d'un gros bloc de polymère. Par conséquent, la vitesse minimale d'agitation est également définie par la vitesse à laquelle la suspension est maintenue au cours de la polymérisation, en particulier pendant la phase de chute de pression.

I.I.E.2. Amorceurs

La polymérisation démarre en ajoutant des pré-amorceurs organo-solubles, comme les peroxydes organiques ou les composés azotés. Leur propension à se décomposer à une température donnée est estimée par le $t_{1/2}$, temps nécessaire pour que la moitié de pré-amorceur se décompose en radicaux. La vitesse de polymérisation est dépendante de la nature du pré-amorceur, en particulier par sa vitesse de décomposition (puisque c'est l'étape lente de l'amorçage, cf p. 4) ou par sa répartition entre les phases polymère et monomère comme mis en évidence par Titova *et al.* [9] dans la polymérisation du VCM. Nous reviendrons plus en détail sur les pré-amorceurs et amorceurs dans la section I.II.

I.I.E.3. Les agents de suspension

La suspension du PVC dans l'eau étant thermodynamiquement défavorable, le polymère est donc maintenu dans cet état par l'agitation et l'utilisation d'agents de suspension, qui sont

aussi utilisés pour prévenir la coalescence des gouttelettes de VCM et le contrôle de leur morphologie.

Un des premiers agents de suspension utilisés pour la polymérisation en suspension du VCM a d'abord été la gélatine, qui a ensuite été largement remplacée par des dérivés de cellulose tels que l'hydroxypropylméthylcellulose (ou hypromellose : HPMC, Schéma I-3) [10]. Ce tensioactif est toujours utilisé dans certaines unités de production d'INEOS.

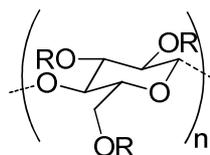


Schéma I-3 : Structure de l'hypromellose.

De nos jours, ce sont les poly(acétate de vinyle) partiellement hydrolysés, couramment appelés APV qui sont utilisés. Ils sont caractérisés par le degré d'hydrolyse des groupements acétate (DH).

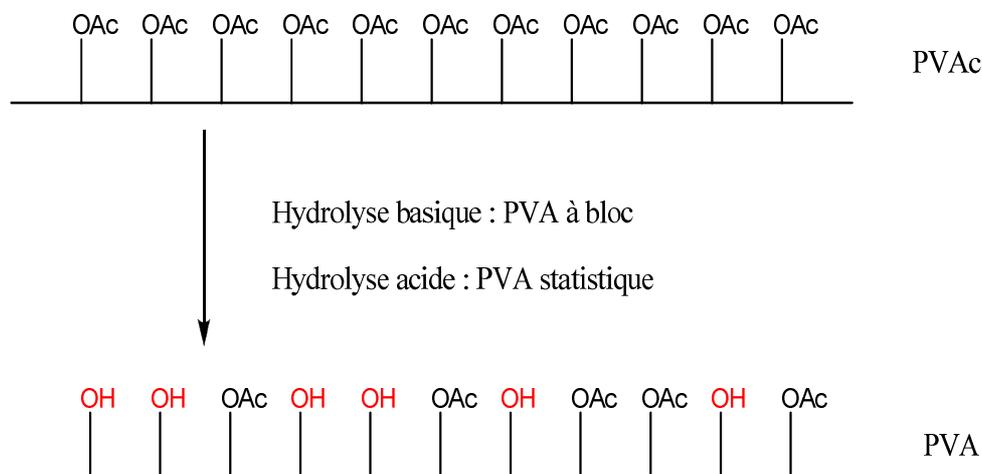


Schéma I-4 : Synthèse et structure du APV.

Le degré d'hydrolyse et la masse molaire des APV déterminent leur pouvoir protecteur, la taille finale, la forme et la porosité (morphologie) des particules de polymère. Cela détermine également la situation de l'APV à la surface des gouttelettes de VCM, comme indiqué sur la figure ci-dessous :

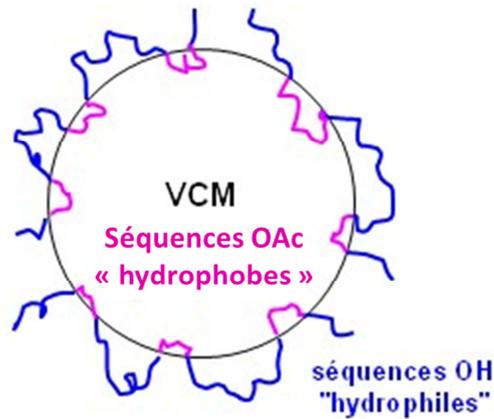


Figure I-4 : Positionnement des groupements OH et OAc des APV à l'interface eau/monomère.

Des agents de suspension dits primaire (APV I) sont utilisés pour réguler la taille des particules de polymère. Ce sont des copolymères à blocs ou statistiques ayant un degré d'hydrolyse supérieur à 70 %. De par leur caractère hydrophile prononcé, ils sont localisés principalement à l'extérieur de la gouttelette monomère, dans la phase aqueuse. Ils contrôlent l'agglomération des gouttelettes de monomère par interaction stérique. Les particules de PVC finales obtenues avec ces APV sont de la même taille que la gouttelette de VCM initiale.

Les agents de suspension secondaire (APV II) agissent eux sur la porosité des particules de polymère. Les APV II sont des copolymères à degré d'hydrolyse moyen, généralement compris entre 20 et 60 %. Ils sont souvent insolubles dans l'eau et se situent à l'interface eau/VCM du côté VCM, ce qui les rend moins aptes à stabiliser les gouttelettes initiales. Ainsi, les gouttes de monomère se décomposeront en plusieurs gouttelettes, qui se regrouperont à nouveau durant la polymérisation car elles ne sont pas assez bien stabilisées contre la floculation. Les particules finales ainsi formées sont plus volumineuses que les gouttelettes initiales, mais présentent une plus grande porosité. La Figure I-5 montre l'influence du degré d'hydrolyse (DH) des APV sur la taille et la porosité des grains de PVC.

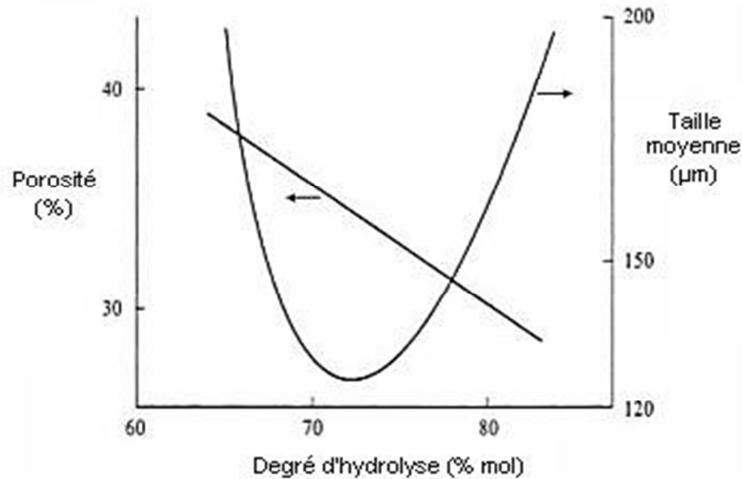


Figure I-5 : Influence du \overline{DH} du APV sur la taille et la porosité des grains de PVC selon Lennart Marten [11].

Lorsqu'une combinaison d'agents de suspension primaires et secondaires est utilisée, il est possible d'obtenir des conditions intermédiaires. Les gouttelettes initiales pourront toujours se diviser, mais dans une moindre mesure conduisant, après ré-agglomération, à une structure multicellulaire composée de plusieurs gouttelettes.

I.I.E.4. Tampon

Les tampons tels que le bicarbonate de sodium sont en général utilisés pour compenser l'abaissement du pH de la phase aqueuse, due à une élimination de HCl issu du PVC en croissance, lors de la réaction de polymérisation [4]. La neutralisation de l'acide HCl permet de protéger les installations contre les attaques acides au cours de la réaction (paroi du réacteur) et à la fin (tuyauteries). En outre, cette neutralisation empêche les réactions indésirables comme l'hydrolyse des groupements ester des APV et la formation de polyperoxydes comme nous le verrons plus loin. L'hydrolyse des APV en cours de réaction à cause d'un pH non régulé ou d'impuretés peut induire de grandes modifications au niveau de la distribution de taille des grains de PVC.

Il n'existe aucun moyen facile de mesurer la valeur exacte du pH au cours de la réaction. Il est supposé que la quantité de tampon introduite au chargement du réacteur, généralement de l'ordre de 300 ppm en poids de bicarbonate de sodium par rapport à l'eau, suffit pour que le milieu réactionnel ne soit pas trop acide en fin de réaction (pH voisin de 5 - 6).

I.I.E.5. Température

La température de polymérisation a un impact important sur la porosité des particules de PVC. Une température de polymérisation élevée provoque une porosité plus faible, car les particules internes ont plus tendance à davantage coalescer, ce qui se traduit par une structure interne plus compacte. L'augmentation de la température influe également sur les constantes de vitesse de réaction.

Toutefois, les variations de température peuvent avoir une incidence négative sur la qualité du polymère produit car elles peuvent provoquer une augmentation de la dispersité (élargissement de la distribution des masses molaires du polymère).

Le S-PVC commercial est produit à des températures entre 50 à 70 °C sur le site industriel d'INEOS Chlorvinyls à Mazingarbe. Les différents grades de polymère ainsi obtenus diffèrent par leur masse molaire et leur morphologie, et seront utilisés pour différents types d'applications. Pour notre étude, nous travaillerons à la température de 53 °C qui conduit à l'obtention après les étapes de transformation de matériaux rigides (feuilles calandrées).

I.I.E.6. Inhibiteur de polymérisation

La réaction de polymérisation du VCM est une réaction fortement exothermique, et dans des situations d'urgence provoquées par exemple par les pannes de courant, des températures incontrôlées ou des problèmes de système d'agitation peuvent se produire. Un emballement de la température pourrait entraîner une augmentation de la vitesse de réaction et de la pression pouvant conduire à une explosion. Il est donc indispensable d'anticiper ces situations d'urgences en utilisant par exemple des inhibiteurs de polymérisation. Les composés comme les quinones ou des radicaux nitroxyde (TEMPO) [12] sont capables de réagir rapidement avec les radicaux libres présents dans le milieu réactionnel (Schéma I-5). La quantité d'inhibiteur utilisée doit être stœchiométriquement proportionnelle à la quantité d'amorceur.

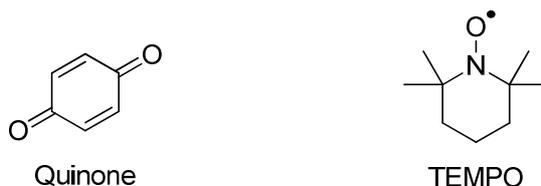


Schéma I-5 : Structure de l'hydroquinone et du Tempo.

I.I.E.7.Oxygène

La présence d'oxygène induit une période d'induction dans le procédé de polymérisation du VCM. Cette période d'induction permet au milieu réactionnel de se stabiliser avant le démarrage effectif de la réaction de polymérisation [13]. Toutefois, la vitesse ultérieure de la réaction de polymérisation du VCM est indépendante de la quantité d'oxygène introduite.

Le chlorure de vinyle peut en effet se copolymériser avec l'oxygène pour former des *polyperoxydes de chlorure de vinyle* (PPCV) dans la chaîne de polymère. L'oxygène capte les radicaux libres formés initialement et ce plus rapidement qu'ils ne réagissent avec le VCM. Ceci est à l'origine de la période d'induction lors du procédé de polymérisation.

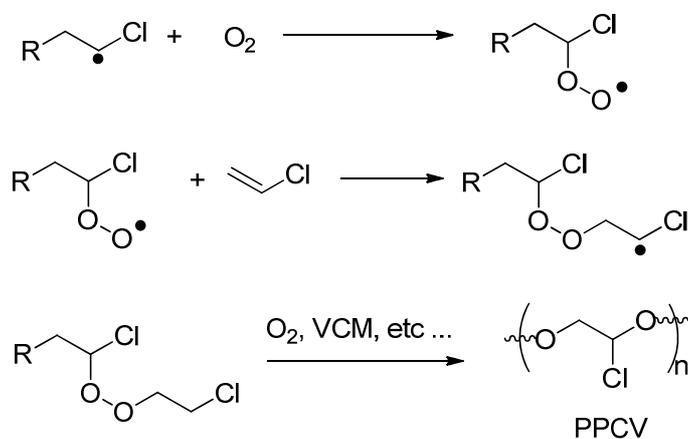


Schéma I-6 : Mécanisme de formation des PPCV.

Par ailleurs, ces PPCV sont susceptibles de se décomposer dans les conditions de polymérisation conduisant à la formation d'acide chlorhydrique (HCl), de monoxyde de carbone (CO) et de formaldéhyde (Garton et George [14]).

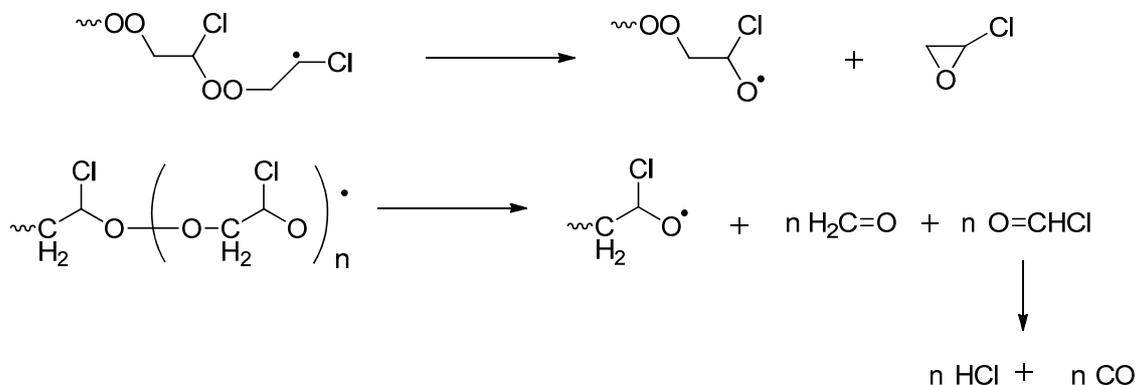


Schéma I-7 : Mécanisme de décomposition des PPCV.

Certains composés chimiques, notamment le fer (III), sont capables de catalyser la réaction de formation des PPCV. Nous y reviendrons dans le chapitre portant sur le chlorure de vinyle. Pour l'heure, nous allons nous intéresser plus en détail au système d'amorçage.

I.II. Système d'amorçage

I.II.A. Génération de radicaux par rupture homolytique

La réaction de polymérisation est amorcée par l'intermédiaire de radicaux, qui compte tenu de leur réactivité et de leur durée de vie très courte, sont généralement générés en présence du monomère à polymériser avec lequel ils réagissent très rapidement. Lors de l'étape d'amorçage, la vitesse de consommation des radicaux libres par le monomère est élevée par rapport à la vitesse de formation des radicaux, par conséquent, cette dernière étape est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction.

Trois grandes catégories de réactions conduisent à la production de radicaux libres :

- La rupture homolytique des liaisons sous l'effet de la chaleur
- Leur rupture sous l'influence de la lumière
- Le transfert d'électrons à partir d'ions ou d'atomes d'une molécule accepteuse, conduisant à la rupture de la liaison peroxydique.

Les composés produisant des radicaux sont appelés des pré-amorceurs. Par la suite, nous nous intéresserons uniquement aux amorçages thermiques.

Dans le cas de l'amorçage thermique, l'énergie de rupture de la liaison atomique est apportée sous forme d'énergie thermique. Cet apport d'énergie est une condition indispensable pour mener à bien la coupure homolytique de la liaison. Les amorceurs thermolabiles sont généralement utilisés dans une gamme de température comprise entre 50 et 140 °C. Pour avoir une bonne vitesse d'amorçage, l'énergie d'activation de l'amorceur thermique doit être de l'ordre de 120 à 170 kJ.mol⁻¹. Cette énergie d'activation provoque une forte dépendance à la température, ce qui est préférable afin que l'amorceur ait une bonne stabilité à température ambiante, mais puisse produire des radicaux à des températures légèrement élevées. Seuls quelques groupes fonctionnels répondent à ces exigences, notamment les composés azotés et les peroxydes [1].

Par la suite, nous nous focaliserons sur les peroxydes, dans la mesure où seuls ces amorceurs sont utilisés sur le site industriel d'INEOS Chlorvinyls à Mazingarbe, France.

Dans l'industrie, les peroxydes sont utilisés comme comburants, agents de blanchiment, agents de durcissement, mais surtout comme pré-amorceurs de réaction de polymérisation radicalaire. La formation des radicaux est considérablement influencée par la nature des substituants présents dans la structure moléculaire des peroxydes comme indiqué dans le tableau ci-dessous.

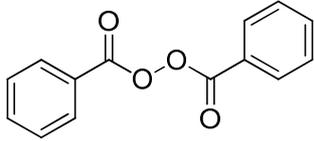
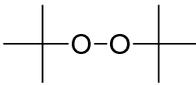
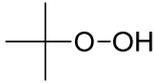
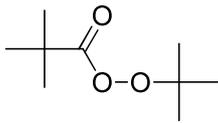
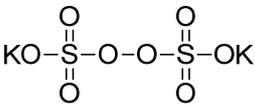
Peroxyde	Solvant	E_a (kJ.mol ⁻¹)	k_d *10 ⁻⁵ (s ⁻¹)	T°C	Référence
	Benzène	135,85	19,6	90	[15]
	N-butanol	—	61,0	80	[16]
	Cyclohexane	—	7,7	80	[16]
	Benzène	142	7,8*10 ⁻³	80	[17]
			2,7	130	
	Dodécane	128	0,13	80	[18]
	Benzène	145	1	100	[19]
	Eau	-	6,9	80	[20]

Tableau I-5 : Différents types de peroxydes utilisés comme pré-amorceurs. E_a représente l'énergie d'activation et k_d la constante de décomposition à la température indiquée

Pour des raisons pratiques, notamment parce qu'ils sont généralement sous forme solide et facilement manipulables, les peroxydes de diacyles sont les plus utilisés. Les hydroperoxydes d'alkyle et leurs esters, les peroxyesters et les sels de peracides sont également importants.

La décomposition des amorceurs peroxydiques, souvent déclenchée par chauffage, impliquent la rupture de la faible liaison O – O, comme illustré ci-dessous dans l'exemple du peroxyde de benzoyle (BPO).

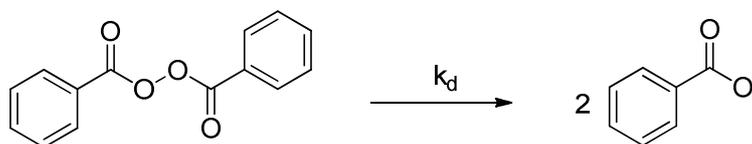


Schéma I-8 : Décomposition du peroxyde de benzoyle

De façon générale, les radicaux formés dans cette réaction seront impliqués dans l'amorçage de la réaction de polymérisation. Cependant, ils sont parfois susceptibles de subir une nouvelle fragmentation pour donner d'autres radicaux :

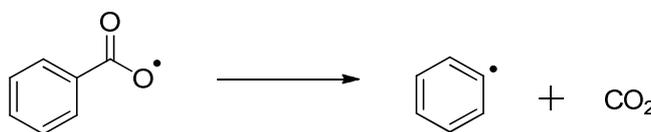


Schéma I-9 : Décomposition du radical benzoyloxy

Dans le cas du BPO, la fragmentation avec formation de radicaux phényles se produit uniquement en l'absence de monomère. En présence de monomère, les radicaux oxy-benzoyloxy réagissent avec le monomère avant leur décarboxylation [1].

Le solvant a une influence non négligeable sur la cinétique de décomposition des peroxydes comme indiqué dans le Tableau I-5. La décomposition du peroxyde de benzoyle (BPO) est par exemple 8 fois plus rapide dans le n-butanol que dans le cyclohexane. Ceci s'explique par les réactions secondaires qui se produisent entre le peroxyde et le solvant, conduisant parfois à des réactions de décomposition induites. Cette dernière peut diminuer l'efficacité du peroxyde en produisant par exemple un seul radical au lieu de deux, l'un des radicaux étant piégé par le solvant. Mais elle peut également augmenter la vitesse de décomposition du peroxyde en affaiblissant la force de la liaison O-O.

La décomposition du peroxyde de benzoyle dans la diméthylaniline est extrêmement rapide en raison justement des réactions de décomposition induites. Le mécanisme de la réaction implique la formation d'un cation radical puis une transformation ultérieure de ce dernier en espèce radicalaire stable. En polymérisation, de petites quantités de diméthylaniline sont ainsi parfois ajoutées au BPO pour promouvoir la production de radicaux [1]:

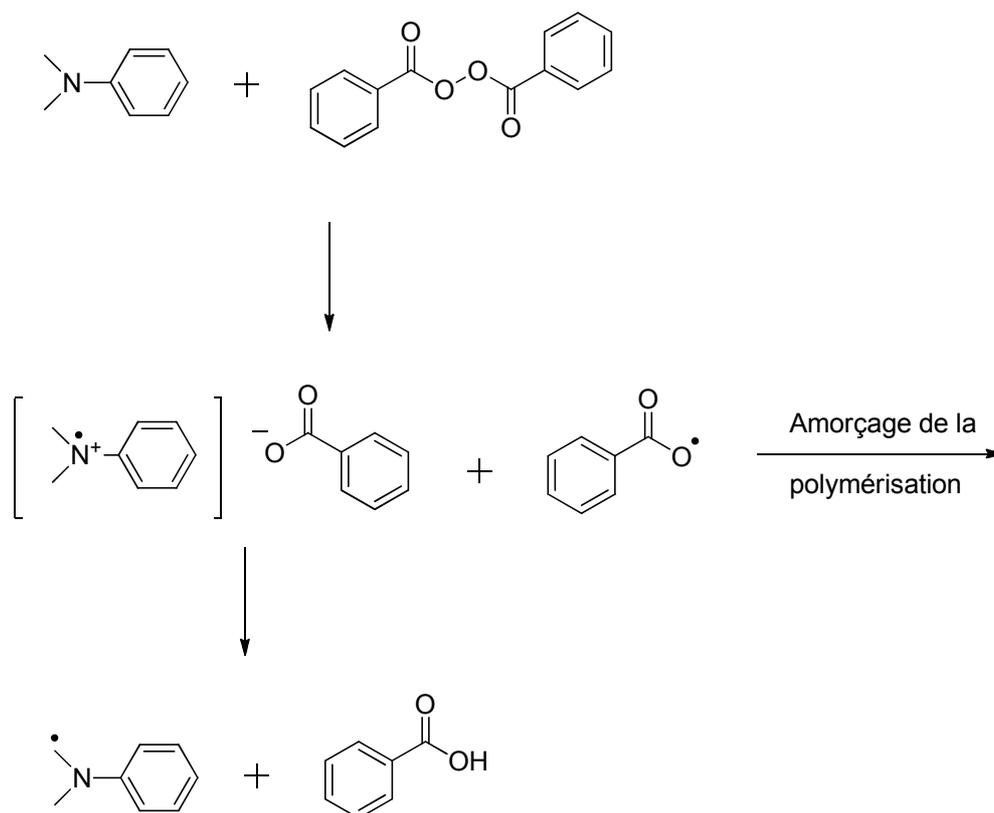


Schéma I-10 : Décomposition du peroxyde de benzoyle en présence d'aniline.

Généralement, dans le cas de la décomposition induite, une molécule de pré-amorceur ne produit pas deux radicaux contrairement à la décomposition purement thermique. En d'autres termes, le nombre total de radicaux est plus faible pour la décomposition induite. La consommation de l'amorceur est, dans le même temps, plus rapide que pour une décomposition normale. En fait, la décomposition de du pré-amorceur est plus rapide que celle suivant une cinétique d'ordre 1 :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_d[A] + k_{ind}[A]^x$$

Comme indiqué sur le Schéma I-10, le mécanisme de la décomposition induite, que nous appellerons par la suite décomposition en présence de kickers, dépend énormément du solvant. En outre, la façon dont cette décomposition se produit peut changer en fonction du type de peroxyde et de monomères utilisés.

Le choix de l'amorceur peroxydique approprié dépend de sa vitesse de décomposition à la température de la réaction de polymérisation. Pour la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle (température de réaction entre 45 et 70 °C pour l'homopolymère), des

peroxydes très thermolabiles tels que le peroxyde de lauroyle et le peroxydicarbonate de di(2-ethylhexyl) sont utilisés.

Il est à noter ici que lors de l'amorçage, les peroxydes peuvent exploser sous l'effet de la chaleur s'il y a emballement. Des précautions particulières doivent être prises avec les peroxydes contenant une faible teneur en carbone, le peroxyde de diacétyle par exemple, car ils sont très souvent explosifs. De plus, à l'état pur, les peroxydes doivent être manipulés seulement en très petites quantités et avec grand soin. Les solutions à forte teneur en peroxyde sont également très dangereuses.

Pour pallier ces problèmes de sécurité, sur le site industriel d'INEOS à Mazingarbe, ces derniers sont mis en suspension ou en émulsion dans l'eau. L'eau contenue dans ces préparations permet d'absorber la chaleur en cas de décomposition et empêche ainsi leur explosion. Les principaux peroxydes utilisés à INEOS Chlorvinyls sont représentés dans le tableau ci-dessous.

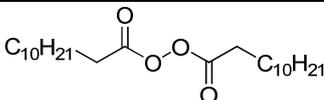
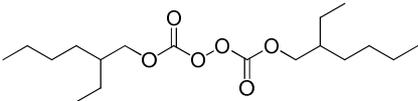
Nom	Formule chimique	Forme physique	M (g/mol)	t _{1/2} (h)	k _d *10 ⁻⁶ (s ⁻¹)
Laurox W40 (LPO)	 Lauroyl peroxide	Suspension à 40 % en poids dans l'eau	398,6	28,2	6,8
Trigonox EHP-w60 (EHP)	 di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonate	Émulsion à 60 % en poids dans l'eau	346,5	4,3	45

Tableau I-6 : Caractéristiques des principaux peroxydes utilisés dans notre étude. Le temps de demi-vie et la constante de dissociation sont donnés à la température de 53 °C (température de travail du partenaire industriel).

Il est à noter ici qu'à la température de 53 °C, température de travail de référence, l'EHP se décompose 7 fois plus rapidement que le LPO.

I.II.B. Génération de radicaux par transfert d'électrons : amorceurs redox

Les agents d'oxydation tels que les peroxydes d'hydrogène, couplés à des donneurs d'électrons, comme des ions métalliques, peuvent former des radicaux via un mécanisme par transfert d'électrons :

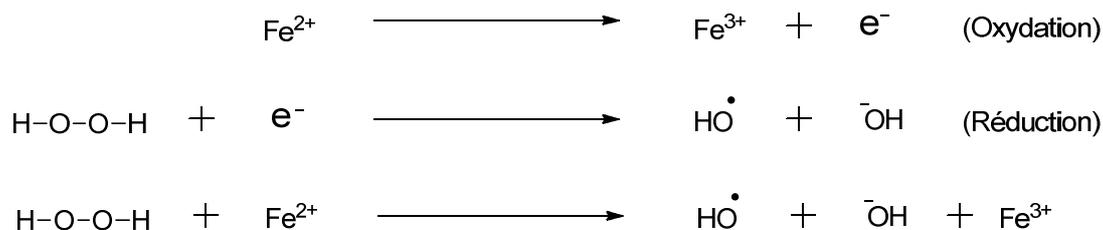


Schéma I-11 : Décomposition redox du peroxyde d'hydrogène en présence de fer

Le système d'amorçage utilisé dans ce type de polymérisation est constitué de deux composants : un oxydant (le peroxyde) et un agent réducteur. Si le peroxyde d'hydrogène est utilisé en tant qu'oxydant, un ion hydroxyle et un seul radical hydroxyle sont formés, contrairement à l'amorçage purement thermique, où deux radicaux hydroxyles sont générés (cf section I.I.A). L'ion hydroxyle formé dans le système redox est stabilisé par solvation. En conséquence, l'énergie d'activation thermique est relativement faible, de 60 à 80 kJ.mol⁻¹ plus faibles que pour l'activation purement thermique. Ainsi, l'utilisation des systèmes d'oxydoréduction peut permettre la polymérisation à plus basse température, ceci est avantageux en termes d'économies d'énergie et permet ainsi la prévention des réactions de terminaison ou de dépolymérisation induite par la chaleur. Le tableau ci-dessous donne une idée de la variété des systèmes d'amorçage utilisés.

Agent oxydant	Agent réducteur	Radical amorceur	Références
	Fe ²⁺		[21-23]
H-O-O-H	NO ₃ ⁻	HO [•]	[24]
	NO ₂ ⁻		[24]
	NH ₃		[23]

Agent oxydant	Agent réducteur	Radical amorceur	Références
R-O-O-R	Fe ²⁺	RO·	[25-27]
R-O-O-H	Fe ²⁺	RO·	[28]
	BR' ₃	R·	[29]

Tableau I-7 : Quelques systèmes redox activateurs de décomposition de peroxydes

Si des ions métalliques sont utilisés comme agent réducteur, le risque de contamination du polymère avec des métaux lourds existe, car ceci peut faciliter l'oxydation du polymère conduisant à une tenue au vieillissement altérée. En outre, des concentrations élevées d'ions métalliques, tel que l'ion ferrique par exemple, peuvent sous leur forme oxydée conduire à des réactions de terminaison prématurées selon le schéma ci-dessous :

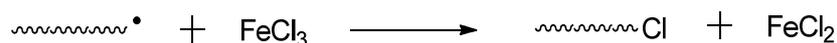


Schéma I-12 : Réaction de terminaison induite par le chlorure ferrique.

Afin de minimiser la concentration de sel de fer, des agents réducteurs supplémentaires peuvent être ajoutés, du persulfate de potassium par exemple, comme représenté ci-dessous :

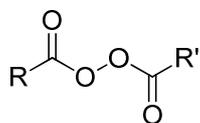


Schéma I-13 : Régénération du métal par un autre réducteur.

La vitesse de la réaction de régénération du fer étant très élevée (réaction 2, Schéma I-13) par rapport à celle de la réaction (1), les ions Fe³⁺ sont instantanément réduits en Fe²⁺, ce qui permet l'utilisation de quantités catalytiques de sels de fer pour l'amorçage. Le système représenté sur les réactions redox (1) et (2) est utilisé pour la polymérisation de l'acrylonitrile. Pour la production de caoutchouc à froid, des systèmes constitués d'hydroperoxyde, de sels ferreux et de rongalite (hydroxymethanesulfinate de sodium) sont aussi utilisés [1].

I.II.B.1. Peroxydes d'acyles

Les peroxydes d'acyles correspondent à la formule générale suivante :



R et R' : groupements alkyles

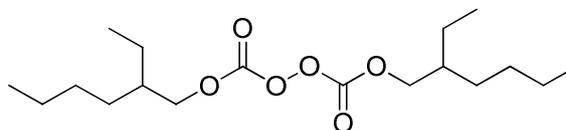
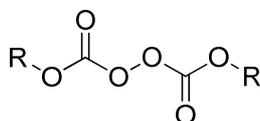
R=R' : peroxyde d'acyle symétrique

Schéma I-14 : Formule générale des peroxydes d'acyles.

Où R et R' représentent un groupement alkyle ou bien aryle. Les peroxydes d'acyles comme le peroxyde de benzoyle (BPO) et le peroxyde de lauroyle (LPO) ont été largement utilisés comme pré-amorceurs, sources de radicaux libres, pour la polymérisation en suspension du styrène [30, 31], du chlorure de vinyle [9, 32, 33] et de l'acétate de vinyle [34, 35]. La formation des radicaux est obtenue par thermolyse du peroxyde, avec une énergie d'activation de $135,85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Classiquement la température est de l'ordre de 80 à 90 °C.

I.II.B.2. Peroxyesters de l'acide carbonique : peroxydicarbonates

Les peroxydicarbonates ont la formule générale suivante :



bis(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate (EHP)

Schéma I-15 : Formule générale des peroxydicarbonates, exemple de l'EHP.

Les peroxydicarbonates sont utilisés comme amorceurs pour la polymérisation de monomères vinyliques à basse température [36]. Ils sont connus pour être particulièrement sensibles aux décompositions induites par les radicaux [36-38]. Ceci est particulièrement vrai pour les peroxydicarbonates à l'état pur [36, 37].

Les peroxydicarbonates sont très efficaces pour la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle [39-42], du styrène [43] et la copolymérisation de l'acétate de vinyle avec d'autres monomères [44, 45].

I.III. Kickers utilisés pour la polymérisation

Dans cette partie, nous sélectionnerons quelques molécules décrites dans la littérature comme étant efficace pour la polymérisation et mettant en jeu comme pré-amorceurs les peresters et les peracides. Leurs applications directes sur le chlorure de vinyle seront étudiées en section I.IV. Ce choix a été guidé par le cahier des charges défini avec l'industriel et pour une étude plus large portant sur d'autres types d'amorceurs (azotés ou d'autres types de peroxydes que ceux cités), on se reportera aux données répertoriées dans le Handbook (Mishra et Yagci [1]).

Les réactions de polymérisation radicalaires peuvent être menées dans un milieu hétérogène ou homogène. Cette dénomination repose sur l'état du milieu au démarrage de la réaction, et son évolution fait que certains systèmes initialement homogènes peuvent devenir hétérogènes au cours de la polymérisation en raison de l'insolubilité du polymère dans le milieu réactionnel, c'est le cas par exemple du chlorure de vinyle. La polymérisation en milieu hétérogène est largement utilisée afin de contrôler les problèmes de dissipation thermique et de viscosité. On distingue parmi ceux-ci trois types : la précipitation, la suspension et la dispersion.

Les kickers efficaces pour les procédés en masse seront considérés comme potentiellement utilisables en suspension. Les exemples suivants décrivent les différents types de kickers mis en jeu pour différents monomères. Sont également listés des cas concernant la seule décomposition de préamorceurs de type peroxyde, sans qu'une expérience de polymérisation n'y soit associée. Dans ces conditions, la comparaison de l'efficacité des différents kickers n'est pas aisée. Par conséquent, nous avons préféré nous focaliser davantage sur les aspects mécanistiques de cette décomposition, afin de pouvoir nous en inspirer pour proposer d'autres kickers fonctionnant sur le même principe, mais qui eux seraient potentiellement efficaces dans des conditions biphasiques. Des exemples concrets, provenant le plus souvent de brevets, sur l'utilisation de kickers redox seront présentés en section I.IV.

I.III.A. Kickers organiques

I.III.A.1. Kickers à base de sulfure et dithionate

Les composés à base de soufre tel que les sulfites, les bisulfites, les bisulfates, les thiosulfates, les métabisulfites et les dithionates ont été utilisés comme kickers efficaces pour la polymérisation de monomères vinyliques. Palit et Guha [46] ont publié la polymérisation de

monomères vinyliques en utilisant le système kicker persulfate-dithionate. Ghosh *et al.* [47] ont quant à eux étudié le système d'amorçage composé de persulfate et de sulfure. Tadasa et Kakitani [48] se sont penchés sur la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle par le dioctyl peroxydicarbonate en présence de sulfure de sodium (NaSx), et de dithionate de sodium (Na₂S₃O₆) [48]. Le mécanisme général de décomposition des peroxydicarbonates, par les sulfures et les dithionates, est représenté sur le schéma ci-dessous :

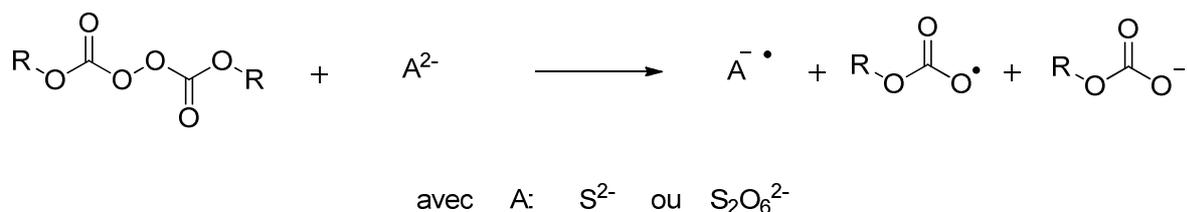


Schéma I-16 : Décomposition des peroxydicarbonates par les sulfures et dithionates.

Les mercaptans (RSH) sont également de bons kickers en association avec le BPO pour la polymérisation en émulsion de monomères vinyliques [49]. L'activation de persulfate par des agents réducteurs tels que les thiols [50, 51] a été largement étudiée dans ce cadre.

I.III.A.2. Kickers à base de nitrites

La réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le nitrite de sodium (NaNO₂) a été étudiée en détails par Halfpenny et Robinson [23] en 1952. Les auteurs ont démontré qu'il s'agissait d'un mécanisme radicalaire en étudiant la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) en présence de ce système kicker. Au début des années 1960, Schulz *et al.* [24] ont rapporté la polymérisation de l'acroléine par le couple kicker H₂O₂-NaNO₂. Les publications sur l'utilisation des nitrites comme kickers dans la polymérisation sont très rares. Le mécanisme de la réaction peut s'écrire, d'après Halfpenny et Robinson [23], en une seule étape suivant le schéma ci-dessous :



Schéma I-17 : Décomposition des peroxydes d'acyles par les nitrites.

I.III.A.3. Les amines tertiaires comme kickers

Les amines tertiaires ont été largement étudiées dans la littérature comme kickers pour la polymérisation, en association avec les peroxydes d'acyles [52-56].

La polymérisation en solution du chlorure de vinyle [57], du styrène et du méthacrylate de méthyle [58], ainsi que la polymérisation en masse du styrène [59], ont été effectuées en présence d'un système kicker peroxyde de benzoyle-diméthylaniline. Imoto et Takemoto [60] ont rapporté la polymérisation en solution de l'acrylonitrile en présence de ce même kicker. Lal et Green [61] ont étudié l'effet de divers kickers à base d'amines sur la polymérisation en masse du méthacrylate de méthyle en présence du peroxyde de benzoyle. Dans une autre publication, Takemoto *et al.* [62] ont étudié la polymérisation en solution du styrène en présence du peroxyde de benzoyle et diverses n-dialkyl anilines. Le Tableau I-8 montre la décomposition du BPO dans différents solvants en présence de quelques kickers à base d'amine.

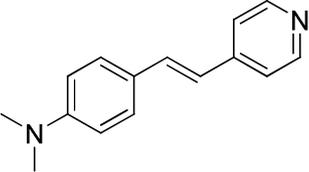
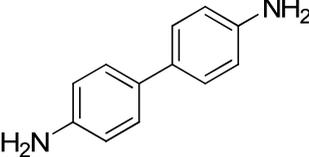
Kicker	E_a (kJ.mol ⁻¹)	Solvant	Réf
/	135,85	Benzène	[15]
 4-[4-(diméthylamino)styryl]pyridine	67,9	Chlorobenzène	[63]
 benzidine	36,6	Benzène	[64]
Ph ₂ NH	57,6		

Tableau I-8 : Énergie d'activation de la décomposition du BPO en présence de quelques amines.

Dans une série d'articles, O'Driscoll et McArdle décrivent également la polymérisation en masse du styrène à 0 °C [65] et à des températures plus élevées [66] en utilisant du peroxyde de benzoyle et la diméthylaniline, et la polymérisation en masse de styrène [67] avec la diéthylaniline et le peroxyde de benzoyle. L'efficacité de la production de radicaux libres par différents peroxydes de benzoyle substitués et n-di-alkylanilines substituées a également été étudiée [65-68].

La présence de radicaux libres dans la réaction des amines tertiaires avec le peroxyde de benzoyle a été observée par résonance paramagnétique électronique (RPE) [69]. Bartlett et Nozaki [70] ont montré que la réaction des amines sur les peroxydes d'acyles est beaucoup plus rapide que la décomposition purement thermique du peroxyde.

Dans les années 80, Morsi *et al.* [56] ont étudié les interactions de types transfert de charge lors de la décomposition des peroxydes organiques. O'Driscoll et Richezza [71] ont également publié des études réalisées par spectroscopie UV rendant compte de l'interaction entre le peroxyde de benzoyle et la diméthylaniline. Horner et Schwenk [72] ont proposé le mécanisme ci-dessous qui rationaliserait la décomposition du BPO en présence d'aniline :

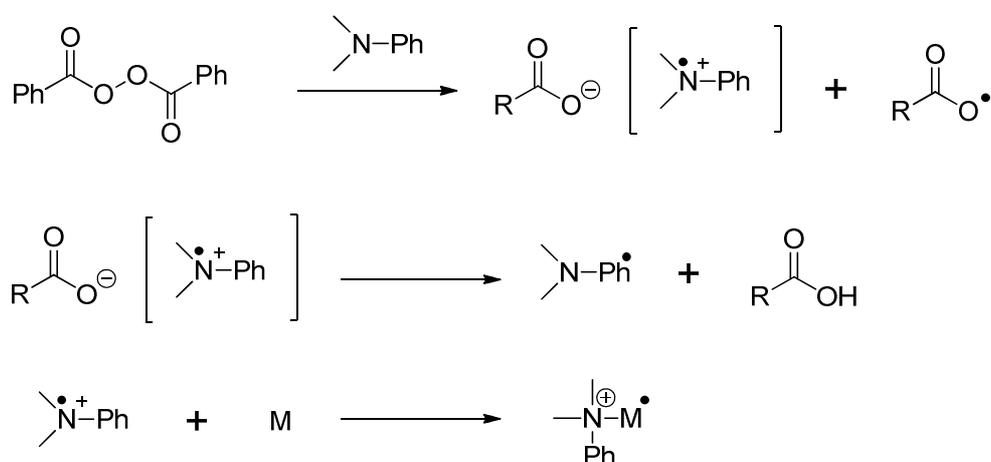


Tableau I-9 : Mécanisme d'activation du peroxyde de benzoyle par la diméthyl aniline proposé par Horner et Schwenk [72].

Ce mécanisme suggère que le radical diméthyl aniline (DMA) serait l'amorceur de la réaction de polymérisation. Toutefois, ce mécanisme a été remis en question par Imoto *et al.* [57]. Ces derniers suggèrent que l'espèce active serait le radical benzoyle formé lors de la première étape et non le radical diméthyl aniline.

I.III.A.4. Kickers du type sels d'ammonium quaternaires

L'équipe de Turovskii a beaucoup travaillé sur les halogénures d'alkyle ammonium comme kickers vis-à-vis de la décomposition de peroxydes d'acyle [73-76]. Le Tableau I-10 montre la décomposition du BPO dans l'acétonitrile en présence de divers kickers à base de chlorure d'ammonium.

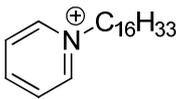
Kicker	E_a (kJ.mol ⁻¹)	Réf
/	136	
(Et) ₄ N ⁺	73	
PhCH ₂ (Et) ₃ N ⁺	80,8	[75]
 Cétylpyridinium	88,8	

Tableau I-10 : Décomposition du BPO en présence de divers chlorures d'ammonium selon Turovskii et al. [75].

D'après les auteurs, le contre-ion de l'ammonium n'a pas d'influence sur les énergies d'activation de la réaction de décomposition du peroxyde.

Ces sels d'ammoniums quaternaires, associés au peroxyde de benzoyle, sont connus pour activer la polymérisation en émulsion de monomères vinyliques tels que le styrène et le MMA [77], le méthacrylate de méthyle, en masse ou en solution [78, 79].

La polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence du système kicker bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB, C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr) [79] ou bromure de cétylpyridinium (CPB) associés au BPO [78] est fortement inhibée par l'hydroquinone, tandis que l'effet inhibiteur de l'air ou de l'oxygène est marginal. Ceci indique selon les auteurs un mécanisme radicalaire. L'analyse du polymère indique clairement la présence de groupements aminés en bout de chaîne du polymère [80].

I.III.A.5.Kickers à base de monosaccharides

Les monosaccharides utilisés comme kickers ont une structure à 5 (pentoses) ou 6 carbones (hexoses) [81, 82]. Le groupement carbonyle peut quant à lui être sous forme d'aldéhyde (aldoses) ou de cétones (cétoses).

Parmi ces kickers à base de sucre, on trouve aussi l'acide ascorbique, qui a été largement utilisé, seul, ou en association avec des sels de métaux, cuivreux, ferreux ou ferrique, pour la polymérisation du chlorure de vinyle en présence d'amorceurs hydrosolubles comme le peroxyde d'hydrogène [83, 84] ou le persulfate de potassium [85].

Da Cunha *et al.* [86] ont proposé le mécanisme représenté Schéma I-18 rendant compte de la décomposition des peroxydes d'hydrogène par l'acide ascorbique :

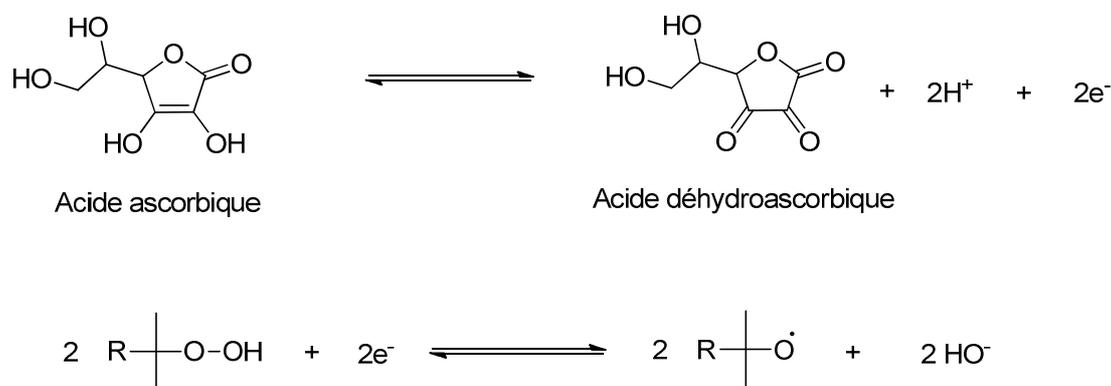


Schéma I-18 : Décomposition des hydroperoxydes en présence d'acide ascorbique.

Ainsi, il faut seulement une molécule d'acide ascorbique pour induire la décomposition de deux peroxydes. Les auteurs ont employés l'acide ascorbique avec des hydroperoxydes (ratio 1 / 2) pour la polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle. Ils ont trouvés que la consommation du monomère était plus rapide en présence d'acide ascorbique.

L'acide L-ascorbique a été utilisé spécifiquement comme agent réducteur pour la polymérisation du chlorure de vinyle [87], en présence d'un peroxyde de diacycle et de divers sels métalliques hydrosolubles. De même, son dérivé palmitate a été utilisé comme kicker pour la polymérisation du chlorure de vinyle en présence du peroxyde de méthyléthylcétone [88].

I.III.B. Kickers inorganiques

I.III.B.1. Kickers à base de cuivre Cu^{2+}

Le cuivre (II) est souvent utilisé pour la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) notamment par transfert d'atomes (ATRP) [89, 90]. Ce dernier peut également être utilisé comme kicker en association avec des peroxydes d'acyle comme le peroxyde de lauroyle [91, 92].

Lin et Wu [93] ont proposé le mécanisme représenté Schéma I-19 rendant compte de l'activation du peroxyde d'hydrogène par du cuivre (II).

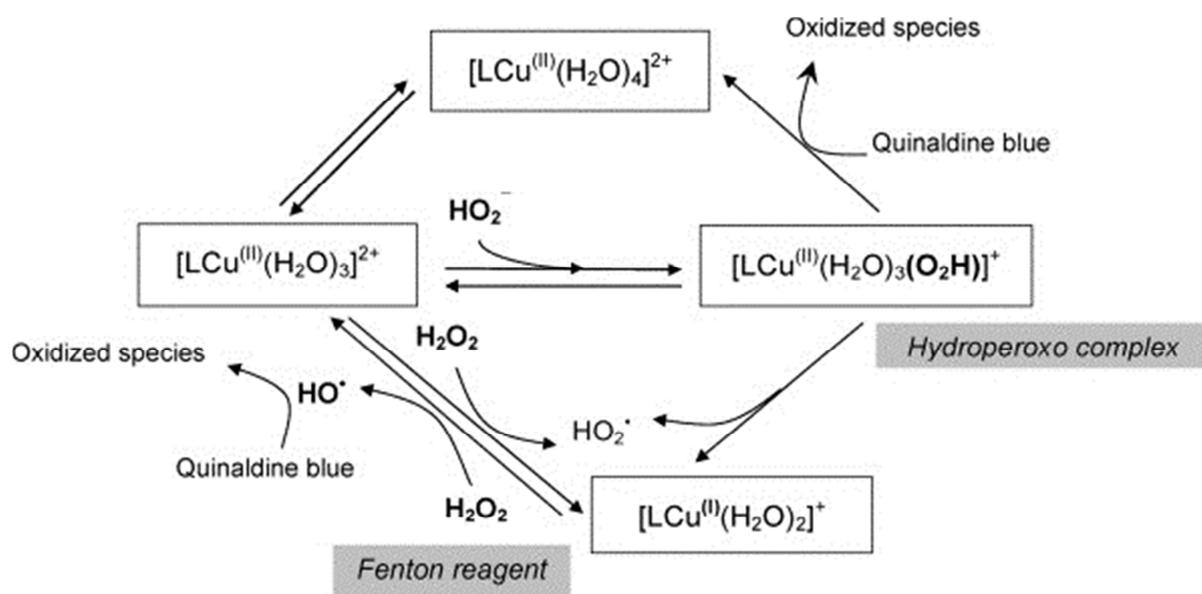


Schéma I-19 : Activation du peroxyde d'hydrogène selon Lin et Wu [93].

Les auteurs décrivent la capacité du cuivre sous forme (II) ou (I) à décomposer le peroxyde d'hydrogène. Afin de confirmer le mécanisme radicalaire, ils ont utilisé un indicateur coloré, le bleu de quinaldine qui change de couleur lorsqu'il est oxydé.

Nous reviendrons sur la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle en présence de cuivre (II) dans la section I.IV.A.

I.III.B.2. Kickers à base d'alkyles boranes

Les publications sur les systèmes kickers combinant les alkyles boranes et les peroxycarbonates pour la polymérisation de monomère vinyliques sont peu nombreuses. Ryabov *et al.* [94] ont rapporté dans la littérature la polymérisation à basse température du

chlorure de vinyle en présence du système dicyclohexyl peroxydicarbonate associé au n-tributylborane. Contreras *et al.* [95] ont proposé le mécanisme ci-dessous rendant compte de la décomposition :

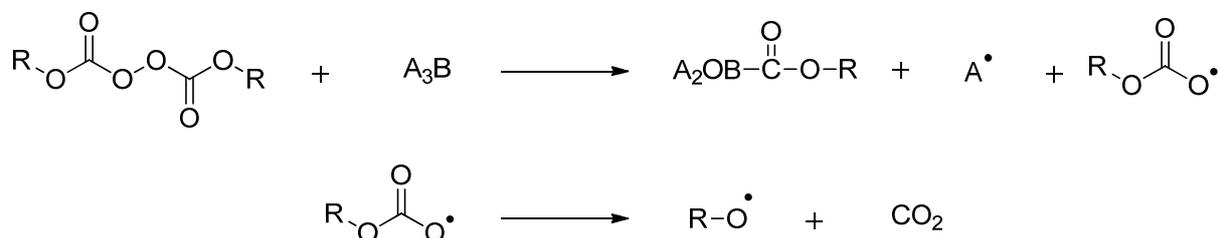


Schéma I-20 : Mécanisme de décomposition des peroxydicarbonates par les boranes.

Les alkyles boranes sont le plus souvent utilisés comme kickers pour la polymérisation en masse du chlorure de vinyle.

I.III.B.3. Les composés kicker à base d'étain Sn²⁺

Les kickers à base d'étain peuvent induire la décomposition de peroxydes, le Schéma I-21 montre le mécanisme général de la réaction [96]. Les auteurs ont décrit la polymérisation du chlorure de vinyle en présence du système kicker peroxyester/SnCl₂.

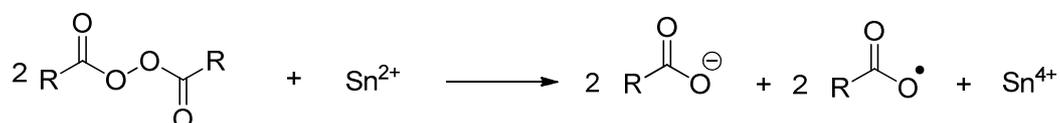


Schéma I-21 : Mécanisme radicalaire impliquant l'étain.

Le mécanisme de cette réaction passe par un intermédiaire Sn³⁺ qui étant instable évolue jusqu'à la forme oxydée finale de l'étain Sn⁴⁺.

I.III.B.4. Les composés kickers à base de fer divalent

Kern ainsi que d'autres chercheurs [25, 27] ont montré que le BPO était très efficace aussi bien en milieu aqueux que non aqueux, en présence de composés métalliques comme kickers. Kern [25] a basé sa théorie sur celle de Haber et Weiss [22] qui suggérait que la production de radicaux, en présence de métaux tels que le fer, s'opérait par un transfert mono-électronique du cation métallique vers le peroxyde. Il proposa un mécanisme de type Haber-Weiss à deux composants :



Schéma I-22 : Mécanisme de production de radicaux par transfert d'électron.

Dans cette équation (RCOO^\bullet) représente l'espèce amorçant la réaction. En présence d'un réducteur de type (YH_2), le fer II peut être régénéré et engendrer à nouveau la formation du radical amorceur de polymérisation (Schéma I-23). Ce processus pourra se perpétuer de manière récurrente tant que la quantité de réducteur introduite le permettra, induisant ainsi une décomposition catalysée par le fer, le nombre de cycles dépendant de la proportion relative Fer/ réducteur. Le rapport peroxyester / YH_2 est généralement de 2 : 1 [81].

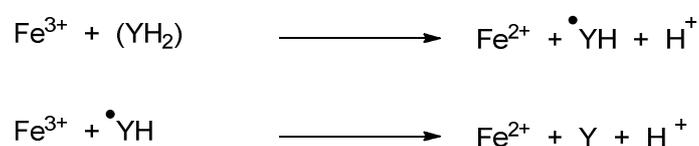


Schéma I-23 : Régénération du fer en présence de réducteur.

La polymérisation en suspension du chlorure de vinyle en présence du peroxyde de lauroyle (LPO) et de sel de Fe^{2+} hydrosoluble [43, 97] et organo-soluble [44, 45, 98] comme kicker a été étudiée. Lorsque celui-ci est soluble dans la phase monomère, comme le caproate de fer par exemple, le mécanisme d'amorçage de la polymérisation est similaire à une réaction de type Haber-Weiss en phase monomère comme représenté sur le schéma ci-dessous :

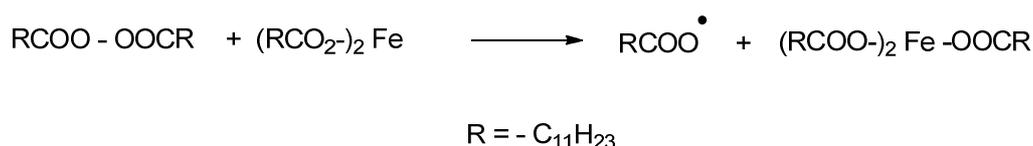
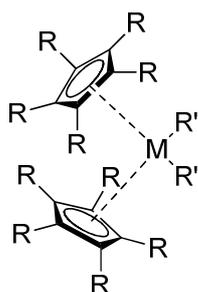


Schéma I-24 : Décomposition du peroxyde de lauroyle en présence du caproate de fer.

Par ailleurs, les complexes de fer organo-solubles, notamment les métallocènes, ont été utilisés pour la polymérisation en masse du méthacrylate de méthyle (MMA) et du styrène [99-106]. Des exemples de polymérisation impliquant du ferrocène et du zirconocène ont été décrits par Monakov *et al.* [100]. Puzin *et al.* [107] décrivent l'accélération de la réaction de polymérisation du MMA lorsqu'elle est menée en présence de ferrocène. Ainsi, en associant 1 équivalent molaire de ferrocène au BPO ou au LPO à la température de 60 °C, la vitesse de la réaction de polymérisation augmente respectivement d'un facteur 7 et 4 par rapport aux réactions respectives sans kicker. Le Schéma I-25 montre la structure de quelques métallocènes.



R et R' = H ; M = Fe => Ferrocène (FeCp₂ ou Fc)

R = Me et R' = H ; M = Fe => Décaméthylferrocène (DMFc ou Fc*)

R = H et R' = Cl ;

M = Zr => Zirconocène (Cp₂ZrCl₂)

M = Ti => Titanocène (Cp₂TiCl₂)

R = Me et R' = Cl ; M = Zr => Décaméthylzirconocène (C₅Me₅ZrCl₂)

Schéma I-25 : Structure de quelques métallocènes.

Sigaeva *et al.* [108] ont aussi réalisé une étude comparative de différents métallocènes toujours pour la polymérisation en masse du MMA (Tableau I-11). Les métallocènes sont utilisés en quantité équimolaire par rapport au BPO.

Système d'amorçage	E _{a,p} , kJ/mol
BPO	81,9
Fc	37,5
DMFc	48,0
(CH ₃ CO)Fc	47,5
Cp ₂ ZrCl ₂	76,1
(C ₅ Me ₅) ₂ ZrCl ₂	65,0
Cp ₂ TiCl ₂	57,5

Tableau I-11 : Énergie d'activation de la polymérisation du MMA en présence de BPO et différents métallocènes.

Le ferrocène s'est avéré être le kicker le plus efficace dans cette étude, en comparaison avec le zirconocène, titanocène, acétylferrocène (CH₃CO)Fc et décaméthylferrocène DMFc. Il est à noter qu'à notre connaissance, aucun exemple de polymérisation en suspension impliquant des métallocènes n'a été publié malgré, comme nous l'avons vu précédemment, leur forte activité en tant que kickers.

I.IV. Kickers dans la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle

Dans la partie précédente nous avons sélectionné un large panel de kickers efficace dans différentes conditions expérimentales, en présence ou en absence de monomère. Dans cette partie, nous allons nous intéresser exclusivement à la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle.

I.IV.A. Kickers organiques

I.IV.A.1. Cas des composés soufré

On trouve dans la littérature des brevets relatifs à l'utilisation du système kicker 2-mercaptoéthanol / peroxydicarbonate pour la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle [109]. Au cours de la réaction d'oxydoréduction, une rupture homolytique de la liaison S-H provoque la formation d'un radical soufré et d'un autre de type carbonate, selon le schéma suivant :

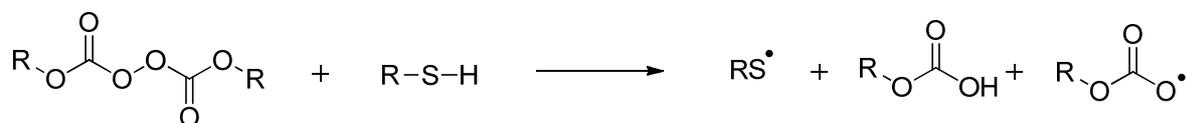


Schéma I-26 : Décomposition des peroxydicarbonates par les mercaptans.

Les auteurs obtiennent du PVC ayant de très bonnes caractéristiques notamment au niveau de la porosité des grains et de la stabilité à la chaleur.

Il a été observé en particulier que la présence d'un sulfure ou d'un dithionate empêche l'encroûtement pendant la polymérisation. Ainsi, le système kicker dioctyle peroxydicarbonate - sulfure de sodium [48] a été utilisé pour la polymérisation du chlorure de vinyle, avec ou sans co-monomère. Les caractéristiques de cette réaction figurent dans le Tableau I-12 ci-dessous :

Réactifs	Quantité (% massiques relatifs)
Eau	150
Chlorure de vinyle	100
PVAc partiellement hydrolysé	0,1

Réactifs	Quantité (% massiques relatifs)
Dioctyle peroxydicarbonate	0,05
Na ₂ Sx	0,001

Tableau I-12 : Réaction de polymérisation du VCM en présence de sulfure de sodium

Le PVC obtenu présente une bonne stabilité thermique et il a alors très peu d'encroûtement sur les parois du réacteur comparé à la réaction sans Na₂Sx (5g/m² vs 500 g/m²). Ce point particulier est à souligner au regard de nos propres résultats qui seront décrits dans la suite du manuscrit.

I.IV.A.2.Cas des monosaccharides

La polymérisation en suspension du chlorure de vinyle en présence d'un monosaccharide et de peroxyesters d'acide carbonique a été décrite par Gaylord [81]. Les auteurs réalisent leur expérience à 50 °C pendant 7 heures en présence du peroxyoctoate de tert-butyle et de tensioactif cellulosiques. Les proportions des réactifs sont consignées dans le Tableau I-13 ci-dessous :

Réactif	Sans kicker	Avec kicker
Eau		21 g
Méthylcellulose		2 ml d'une solution à 1%
glucose		0,041 g (0,23 mmol)
Peroxyoctoate de tert-butyle	0,055 ml (0,23 mmole), 0,5% en poids / VCM	
Rendement	0%	41%

Tableau I-13 : Polymérisation du VCM en présence de glucose.

Dans leur condition de travail, aucune polymérisation n'est observée à la température de 50°C (test 1). En revanche, en additionnant du glucose (74% molaire / peroxyde), ils obtiennent un rendement de 41 %. Ce résultat est intéressant du point de vue économie d'énergie dans la mesure où au lieu d'augmenter la température, les auteurs parviennent à induire la polymérisation en ajoutant des kickers.

Marshall *et al.* [32] ont décrit dans un brevet la polymérisation en microsuspension du chlorure de vinyle en présence d'un système kicker composé de LPO et d'acide ascorbique ou de palmitate d'ascorbyle. Les auteurs ont conclu que ce dernier était 2 à 3 fois plus réactif que l'acide ascorbique pour la polymérisation du VCM.

I.IV.B. Kickers inorganiques

Les publications relatives à la polymérisation en suspension du VCM des kickers inorganiques couplés à des pré-amorceurs organosolubles sont quasi-inexistantes. On retrouve dans la littérature quelques brevets datant la plupart du temps des années 80. Shen [110] a décrit dans son brevet de 1972, la copolymérisation en suspension du chlorure de vinyle et de l'acrylate de 2-ethyl-hexyl à la température de seulement 16 °C. Les tests ont été réalisés sur le t-Butyl peroxyvalate (luporol 11) en présence de chlorure cuivriques (CuCl_2) comme kicker et du bisulfite de sodium comme agent réducteur (Schéma I-27).

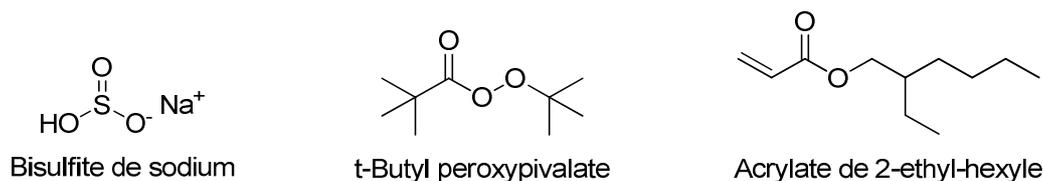


Schéma I-27 : Structure des composés utilisés par Shen [110] dans son étude.

Les auteurs ont cherchés à identifier le rôle de chaque composant dans la polymérisation. Chaque test a été réalisé avec 70 g d'eau, 28,5 g de VCM, 1,5 g d'acrylate de 2-ethyl-hexyle, 0,3% de tensioactif non-ionique et 0,06% de luporol 11. Le temps de polymérisation est de 18 h à 16 °C. Le résultat de ces tests est représenté dans le Tableau I-14.

Réactifs (% massique / monomères ⁱ)	1	2	3	4	5
Bisulfite de sodium	-	0,5	-	0,05	0,5
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-	0,00039	0,00039	0,00039
Eau (g)	70				
VCM (g)	28,5				

Réactifs (% massique / monomères ⁱ)	1	2	3	4	5
Acrylate de 2-ethyl-hexyle	1,5				
Tensioactif non ionique	0,3				
Luperol 11	0,06				
Rendement	0	10	0	30	100

Tableau I-14 : Copolymérisation du VCM dans différentes configurations. ⁱ : sauf précision.

De ces expériences, on observe :

Test 1 : Le luperol 11 seul ne peut induire la polymérisation à cette température (16°C).

Test 2 : Le luperol 11 et le bisulfite de sodium induisent une lente polymérisation.

Test 3 : Le luperol 11 et chlorure cuivrique n'induisent pas de polymérisation.

Test 4 : Le luperol 11 et le chlorure cuivrique associés à une faible quantité de bisulfite de sodium permettent d'accélérer la réaction.

Test 5 : Le Luperol 11 et le chlorure cuivrique associés à une quantité suffisante de bisulfite de sodium permet d'obtenir une conversion de 100% là où il y avait 0 % pour le peroxyde seul.

Le CuCl_2 s'avère donc être un très bon kicker pour la polymérisation du VCM en suspension. Shen [110] a ensuite comparé le cuivre (II) à d'autres métaux à 38°C en présence de 70 g d'eau, 24 g de de VCM, 1 g d'acrylate de 2-ethyl-hexyle, 0,15% massique / VCM de tensioactif non-ionique, 0,2% massique / VCM de luperol 11 et 25% massique /VCM de bisulfite de sodium. Le temps de polymérisation est de 19 h à la température de 38 °C. Le résultat de ces tests est représenté dans Tableau I-15.

Kickers	% massique / monomer	Rendement
CuCl_2	0,00044	100%
HgCl_2	0,00056	45%
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,0006	26%

Kickers	% massique / monomer	Rendement
NiCl ₂ .4H ₂ O	0,0052	26%
CdCl ₂	0,0052	25%
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,0011	23%
ZnCl ₂ (in HCl)	0,0052	22%
SnCl ₂	0,005	8%

Tableau I-15 : Copolymérisation du VCM en présence de différents métaux.

On observe que CuCl₂ est le kicker le plus actif puis HgCl₂, suivent loin derrière les chlorures de fer (II), nickel (II), cadmium (II), cobalt (II) et zinc (II). L'étain (II) finit dernier avec une conversion de seulement 8% au bout de 19 h contre 100% pour le cuivre (II).

Les auteurs mentionnent également la possibilité d'utiliser d'autres réducteur aqua-soluble comme l'acide ascorbique, les bisulfites de potassium ou d'ammonium, le sulfure de sodium ou encore le dithionite de sodium.

I.V. Conclusion

Depuis sa découverte au 18^e siècle, le PVC a fait l'objet de très nombreuses études visant à améliorer les performances de ce matériau ainsi que les moyens de le synthétiser. Son utilisation s'est vraiment développée dans les années 1930 avec l'addition de plastifiants et de stabilisants thermiques. De nos jours, le PVC est produit presque exclusivement par polymérisation radicalaire en suspension du VCM (85% de production mondiale). Ce mode de production est surtout utile pour les applications classiques du PVC (tuyaux, profilés). Pour les applications requérant du PVC de très haute pureté, c'est le procédé radicalaire en masse qui est utilisé même si de nos jours les industriels sont capables de produire du PVC de très haute qualité par polymérisation en suspension. De plus, ce dernier procédé est beaucoup plus sûr industriellement que la polymérisation en masse du VCM.

Différents paramètres influencent la polymérisation en suspension du VCM, parmi lesquels l'agitation, la nature des agents de suspension et des pré-amorceurs ainsi que la température. Dans les années 50, la tendance était d'utiliser des pré-amorceurs hydrosolubles combinés à des kickers eux-mêmes hydrosolubles. À la même époque, les amines aromatiques, comme l'aniline et ses dérivés, ont également pris une place prépondérante comme kickers dans le système d'amorçage de polymérisation du VCM.

Récemment, dans le but de diminuer la consommation énergétique des procédés industriels (et donc de réduire en équivalent les émissions de gaz carbonique), les kickers redeviennent un sujet d'actualité. Compte tenu de leur bénéfice dans l'amorçage des réactions de polymérisation, on peut présager que tout développement dans ce domaine peut intéresser les industriels du domaine.

Le but de ce travail de thèse, réalisé en partenariat avec la société INEOS, est de mettre au point et de développer un système kicker permettant de rendre plus efficace la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle par voie radicalaire en suspension, et bien évidemment dans les conditions expérimentales définies par l'entreprise. Dans cette optique, notre objectif consistera à mettre en place et à étudier une méthode permettant d'activer la décomposition des peroxydes à l'aide de kickers.

Outre le gain de temps, la mise au point d'un tel procédé pourrait en effet permettre une économie d'énergie dans la phase d'amorçage de la polymérisation où il faut apporter de

l'énergie pour décomposer les peroxydes, et également lorsque la réaction a atteint son régime, où il est nécessaire de refroidir le réacteur.

De la recherche bibliographique qui précède, nous avons retenu essentiellement que l'association du ferrocène au BPO ou au LPO permet l'augmentation de la vitesse de la réaction de polymérisation d'un facteur 7 et 4 respectivement. De même, l'utilisation de monosaccharide, comme l'ester palmitate de l'acide ascorbique, permet également d'accroître la vitesse de la réaction d'un facteur 2 au minimum pour la production du PVC par micro-suspension en présence de LPO. Ces deux éléments seront à la base de nos travaux, sachant que nous gardons également à l'esprit que les systèmes redox présentent un intérêt tout particulier, du fait qu'ils permettent l'utilisation d'une faible quantité de sel métallique, celui-ci étant régénérable sous l'action d'un réducteur adapté.

**CHAPITRE II: Étude préliminaire sur
monomère modèle - Recherche de kickers
pour la polymérisation radicalaire de
l'acétate de vinyle en suspension.**

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, l'activation d'un pré-amorceur par un kicker a été très peu étudiée dans le cas d'un procédé hétérogène. Dans ce contexte, la difficulté est de déterminer la nature chimique, mais aussi physicochimique du kicker, sachant qu'il faut prendre en compte sa capacité à pouvoir réagir en phase organique ou bien aqueuse le cas échéant.

Une fois le kicker choisi, un défi est de rendre le système amorceur catalytique en associant le kicker à un réducteur dont le rôle serait de régénérer ce dernier au fur à mesure de sa formation.

D'une manière générale, les facteurs qui influencent la décomposition du peroxyde et les propriétés du polymère final dans ces conditions seront détaillés dans l'étude.

Le monomère chlorure de vinyle (VCM) présentant un caractère CMR et étant gazeux à température ambiante, sa polymérisation nécessite des précautions spécifiques lors de sa manipulation. Afin d'éviter le recours à la mise en place d'un poste de travail spécifique à ce monomère, dans des conditions de sécurité réglementaires, et puisque les installations existaient déjà chez le partenaire industriel, nous avons fait le choix d'un monomère modèle.

Nous avons opté au laboratoire de l'école de chimie pour l'acétate de vinyle (VAc), dont la principale caractéristique est qu'il se prête également à des réactions de polymérisation radicalaires utilisant en conséquence des principes généraux dont la mise en évidence pourra être transposée au VCM.

II.I. Acétate de vinyle

Le monomère acétate de vinyle (VAc : $\text{CH}_2 = \text{CH-OCO-CH}_3$) constitue la matière première du polyacétate de vinyle (PVAc). Le VAc est un réactif chimique insaturé qui peut être polymérisé par la lumière, la chaleur et les pré-amorceurs chimiques. Un grand nombre de revues ont été publiées sur la synthèse et la chimie du VAc [86, 111-115].

II.I.A. Synthèse de l'acétate de vinyle

La première production commerciale de l'acétate de vinyle basée sur la réaction de l'acétylène et de l'acide acétique a été présentée par Herrmann au Consortium Wacker-Chemie en 1924. Ce succès a conduit à la première production commerciale du PVAc en 1928 par Wacker-Chemie.

À l'heure actuelle, trois principaux procédés sont utilisés pour la production commerciale de l'acétate de vinyle. Dans le premier procédé (procédé de Wacker), de l'éthylène gazeux et de l'air sous pression sont passés dans l'acide acétique glacial en présence d'un système catalytique à base de chlorure cuivreux et de chlorure de palladium [112]. Les réactions principales sont représentées Schéma II-1 :

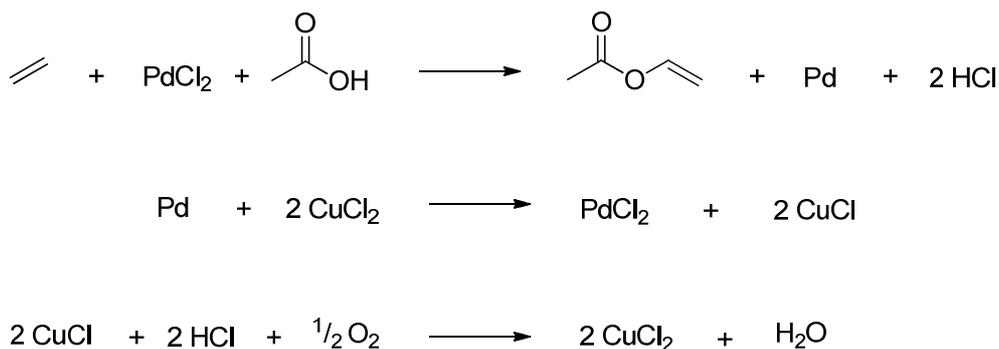


Schéma II-1 : Production du VAc selon le procédé Wacker.

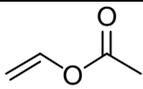
Le chlorure de palladium est régénéré à partir du palladium métallique sous l'action du chlorure de cuivre qui est lui-même régénéré à partir de l'acide chlorhydrique en présence d'air. Les produits, l'acétate de vinyle et l'acétaldéhyde sont séparés par une série de distillation sur colonne [112].

Dans le second procédé, l'acétylène est ajouté directement à l'acide acétique soit en phase liquide soit en phase vapeur. Le troisième procédé se déroule sur plusieurs étapes au cours desquelles de l'anhydride acétique est associé avec de l'acétaldéhyde pour former le diacétate d'éthylidène, qui produit ensuite de l'acétate de vinyle et de l'acide acétique par pyrolyse [112].

Depuis les années 1980, la quasi-totalité de la capacité de production du VAc est basée sur le procédé Wacker utilisant de l'éthylène comme substrat.

II.I.B. Propriétés physiques de l'acétate de vinyle

Quelques caractéristiques de l'acétate de vinyle [112] sont consignées dans le Tableau II-2 ci-dessous :

Caractéristiques	 VAc
Aspect	Liquide incolore
Solubilité dans l'eau (%/poids) à 25 °C	2,3
Tension interfaciale / H ₂ O (mN/m)	23,6

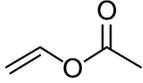
Caractéristiques	 VAc
Température d'ébullition (°C)	72,7
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	86,1
Densité (g.cm ⁻³)	0,934

Tableau II-1: Caractéristiques physicochimiques du VAc.

La température d'ébullition de l'acétate de vinyle est de 72,7 °C, permettant ainsi de mettre en œuvre la réaction de polymérisation dans des conditions classiques, sous pression atmosphérique à la différence du chlorure de vinyle qui a une température d'ébullition de -13,4 °C à pression atmosphérique.

L'acétate de vinyle est moyennement soluble dans l'eau (2,3 % en poids) et la présence de tensioactifs dans l'eau permet d'augmenter cette solubilité. L'usage de kickers organosolubles aussi bien qu'hydrosolubles peut donc être envisagé avec ce monomère même si les amorceurs utilisés dans notre étude seront particulièrement organosolubles, de manière à amorcer en phase organique (vide infra).

D'un point de vue thermodynamique, les quantités de chaleur dégagée lors de la polymérisation sont comparables pour les deux monomères : 23 kcal/mole pour le VCM et 21 kcal/mole pour le VAc [112].

Les réactivités analogues font donc de l'acétate de vinyle un excellent choix pour remplacer le chlorure de vinyle en première approche lors de la phase de développement du système kicker.

La solubilité du PVAc dans son monomère est un avantage supplémentaire dans le choix de ce dernier. Ainsi, tout au long de la réaction, les échanges entre les différentes phases devraient être maintenus permettant une action continue du système amorceur sans problème de diffusion dû à la formation du polymère.

A contrario, autant l'effet kicker pourra être évalué compte tenu de cette solubilité, autant une transposition directe au VCM se devra d'être prise avec précautions étant donné la différence de comportement du système PVC / VCM.

II.II. Conditions expérimentales

Le but de la thèse étant l'amélioration du procédé d'amorçage existant, les études ont été menées dans des conditions les plus similaires possible à celle de la production du PVC chez INEOS ChlorVinyls. Sur les unités de production, les quantités de monomères utilisées sont de l'ordre de la tonne. Dans la phase préliminaire de notre étude, la quantité du monomère modèle, l'acétate de vinyle, sera de l'ordre du gramme tout en conservant les proportions des différents constituants du mélange (pré-amorceur, tensioactif, température de la réaction).

II.II.A. Pré-amorceurs

Dans les procédés industriels de polymérisation en milieu dispersé, les peroxydes sont largement utilisés comme amorceurs de la réaction par décomposition thermique (cf partie bibliographique).

Le procédé de polymérisation en suspension utilisé à INEOS Chlorvinyls sur le site de Mazingarbe implique principalement deux peroxydes. Le premier est un diacylperoxyde : le peroxyde de lauroyle (LPO) et le second est un peroxydicarbonate : le di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate (EHP) (cf. Tableau II-2).

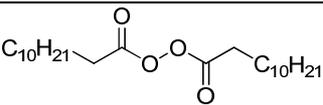
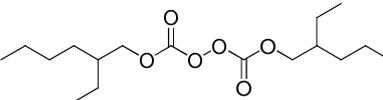
Nom	Formule chimique	Forme physique	M (g/mol)	t _{1/2} (h)	k _d *10 ⁻⁶ (s ⁻¹)
Laurox LPO W40	 Lauroyl peroxide	Suspension aqueuse à 40 % en poids dans l'eau	398,6	28,2	6,8
Trigonox EHP-W60	 di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonate	Émulsion aqueuse à 60 % en poids dans l'eau	346,5	4,3	45

Tableau II-2: Caractéristiques des deux peroxydes utilisés dans notre étude (53 °C).

Une première comparaison entre ces deux peroxydes montre que le peroxyde de lauroyle se décompose sept fois moins rapidement que le di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate à la température de 53 °C (température de travail du partenaire industriel).

II.II.B. Eau

L'eau sert à la dispersion du monomère, à la solubilisation des tensioactifs et des tampons, et éventuellement de l'amorceur et du kicker (s'il est utilisé) permettant d'obtenir l'émulsion finale. Plus important encore, elle permet la dissipation rapide de la chaleur produite lors de la réaction de polymérisation.

Le ratio monomère / eau est également un facteur qui doit être pris en compte dans la cinétique de la polymérisation. Dans la pratique, le ratio monomère / eau est choisi pour offrir les meilleurs taux de conversion et une faible viscosité pour permettre une bonne dissipation de la chaleur et un meilleur transfert de masse.

II.II.C. Tensioactifs

Les tensioactifs sont utilisés pour augmenter la stabilité des particules et ainsi éviter le phénomène de coagulation. Dans notre étude, les tensioactifs utilisés seront non-ioniques de type Alcool PolyVinyliques (APV).

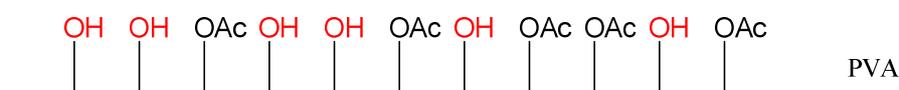


Schéma II-2 : Structure des APV.

Les APV sont amplement utilisés pour la polymérisation du chlorure de vinyle en milieu dispersé. Ils sont obtenus par hydrolyse partielle du polyacétate de vinyle et sont caractérisés par leur degré d'hydrolyse (DH). Ceux qui ont un haut degré d'hydrolyse (supérieur à 60 %) sont appelés APV I^{aires} et ceux qui ont un bas degré d'hydrolyse (proche de 40 – 50 %) sont appelés II^{aires}. Habituellement, les APV sont utilisés à hauteur de 500 – 1000 ppm en poids par rapport au monomère.

II.II.D. Réacteur de polymérisation

Il doit être étanche, pour éviter les pollutions extérieures, et permettre un suivi cinétique efficace de la réaction par prélèvement à différents temps.

Le réacteur retenu pour nos expériences au laboratoire est un tube de Schlenk auquel est ajoutée une deuxième partie en verre équipée d'un sas de prélèvement, d'une vanne et d'un septum. La vanne permet d'isoler complètement le tube de Schlenk, il est ainsi possible de

purger les seringues dans la partie haute du montage (sas de prélèvement) et de faire des prélèvements sans risque de contamination du milieu réactionnel (Schéma II-3).

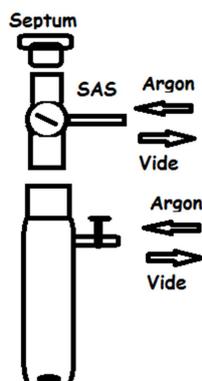


Schéma II-3 : Réacteur de polymérisation utilisé au laboratoire de l'UCCS.

II.II.E. Suivi de la cinétique de polymérisation

La mise au point d'une méthode d'analyse permettant de suivre l'évolution de la réaction au cours du temps est indispensable pour la suite de l'étude.

Les analyses sont faites par chromatographie en phase gazeuse (CPG). La phase analysée ici sera liquide, nous utiliserons donc un étalon interne, en l'occurrence l'acétate d'éthyle, afin de suivre l'évolution de la conversion en fonction du temps.

Des informations cinétiques de qualité sont ainsi obtenues sans interférence des autres constituants du mélange réactionnel.

Une fois que les pics des produits sont identifiés, le rapport des aires entre le monomère et l'étalon interne, R, obtenu par CPG, permet d'estimer la quantité de monomères résiduelle à chaque instant :

$$\% \text{ monomère résiduel } (t) = \frac{R(t)}{R(t=0)} * 100$$

$$\text{avec } R = \frac{\text{aire monomère}}{\text{aire de l'étalon interne}}$$

La conversion du monomère est alors exprimée par la formule ci-dessous :

$$\% \text{ conversion } (t) = 100\% - \% \text{ monomère résiduel } (t)$$

L'effet des kickers sera évalué en comparant le temps à 20% ou 50% de conversion du monomère.

II.II.F. Réaction de référence en absence de kicker

Une série de tests avec différents rapports monomère/peroxyde a été menée afin d'optimiser les conditions expérimentales.

II.II.F.1. LPO

Les expériences ont débuté avec le peroxyde de lauroyle (LPO). Les proportions des réactifs sont consignées dans le Tableau II-3. Le LPO et l'eau sont introduits en premier dans le réacteur puis le VAc et l'acétate d'éthyle. Les quantités de LPO sont choisies de manière à avoir une réaction rapide et se rapprochant le plus possible des conditions de polymérisation du VCM (cf chapitre III).

Réactifs	Essai	n (mmol)	Fraction utilisée / monomère	LPO / VAc (% mol)
VAc		16,2	1	
AcOEt		4,09	0,25	
	L1	1	0,06	6 %
LPO (Laurox-W40)	L2	0,5	0,03	3%
	L3	0,16	0,01	1%

Tableau II-3 : Proportions en réactifs en présence de différentes quantités de LPO. L= essai avec le LPO.

Les expériences ont été menées à 53 °C en présence de 6%, 3% ou 1% molaires de LPO par rapport au VAc et suivies en fonction du temps par prélèvements ; les analyses chromatographiques ont permis de calculer les conversions reportées dans la Figure II-1 :

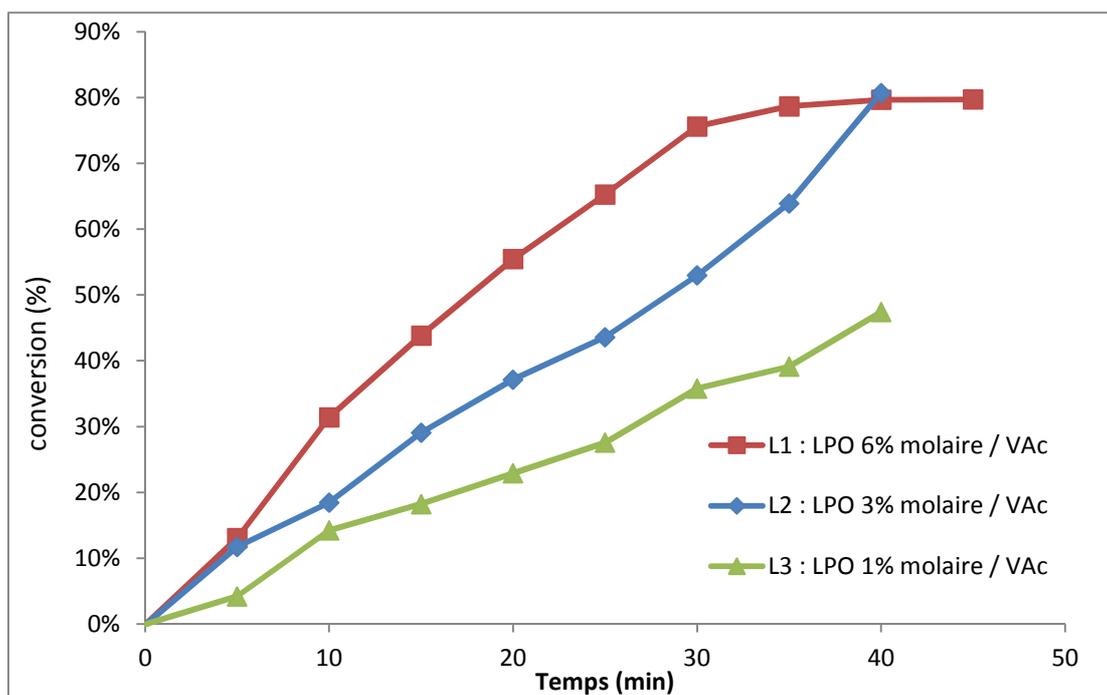


Figure II-1 : Polymérisation du VAc en présence de différentes quantités de LPO.

La réaction avec 6% molaire de peroxyde par rapport au VAc conduit à une conversion de 80% en seulement 30 minutes. Il faut 10 minutes de plus pour atteindre la même conversion avec 3% de pré-amorceur. En revanche, la conversion est pratiquement divisée par 2 dans le cas de l'essai avec 1% molaire de pré-amorceur. La répétabilité des tests a été vérifiée en réalisant trois fois la réaction.

La réaction est très rapide avec 6% de pré-amorceur. Or pour évaluer l'effet des systèmes kicker sur le peroxyde, il était impératif de diminuer la vitesse de la réaction de polymérisation. Une trop forte concentration de radicaux conduirait à des réactions de terminaison faussant ainsi la mesure de l'efficacité du kicker, d'où la nécessité de réduire la quantité du pré-amorceur.

En diminuant la quantité de peroxyde à 3% puis 1% molaire par rapport au VAc, la conversion passe de 76% pour 6% de pré-amorceur à respectivement 53% et 36% pour le même temps de réaction (30 minutes, Figure II-1).

La réaction avec 1% molaire de pré-amorceur (L3) aurait pu être retenue, mais nous avons souhaité tester une quantité plus faible, 0,1%, car ces quantités se rapprocheraient plus de celle utilisée dans la polymérisation du VCM (cf chapitre III).

La quantité de LPO a été encore diminuée afin qu'in fine l'évaluation du kicker soit sans ambiguïté. Les nouvelles proportions des réactifs sont consignées dans le Tableau II-4 ci-dessous :

Réactifs	m (g) / V (mL)	n (mmol)	Éq.	LPO/VAc (% mol)
VAc	1,395 g / 1,5 mL	16,2	1	
LPO	$6,457 \times 10^{-3}$ g	$16,2 \times 10^{-3}$	0,001	0,1 %
AcOEt	0,36 g / 0,4 mL	4,09	0,25	
H ₂ O	1,6 g / 1,6 mL	88,9	5	

Tableau II-4 : Proportions en réactifs sur une réaction type avec 0,1 % molaire de LPO comme amorceur

La quantité de LPO à peser est désormais de l'ordre du milligramme (6,457 mg de LPO soit 16,1 mg de suspension aqueuse, les peroxydes fournis par l'entreprise étant déjà en suspension). Pour des questions de reproductibilité, une solution mélange mère de 100 mL a été préparée, qui sera diluée ensuite selon les quantités de réactifs à mettre en œuvre (acétate de vinyle, suspension de LPO, étalon interne, eau). Mais nous avons noté une hétérogénéité du mélange, qui s'est avérée être un frein à la réalisation de réactions reproductibles. De plus, on observe un début de polymérisation, dans le flacon contenant le mélange, bien avant la mise en chauffe. Le mélange contenant tous les réactifs a donc été remplacé par la préparation d'un mélange dilué « homogène » de peroxyde. Ci-dessous, le tableau contenant les proportions des réactifs :

	m LPO/test	m LPO / 100 mL mélange
Quantité de matière (mmol)	0,0162	0,81
M (g/mol)	398,6	
Masse (mg)	6,46	322,86
Masse dans H ₂ O (mg)	16,14	807,15

Tableau II-5 : Quantité de matière nécessaire pour réaliser le mélange de LPO.

Des expériences ont été menées avec 2 mL d'une préparation diluée contenant 0,1 % molaire de LPO (Tableau II-5) et 1000 ppm de tensioactifs de types APV pré-dispersés dans l'eau. L'acétate de vinyle et l'étalon interne (AcOEt) sont rajoutés dans un deuxième temps avant la mise en route de la réaction.

Pour une meilleure reproductibilité, nous avons ajouté en plus de l'alcool isopropylique, ceci permettant de pallier les problèmes de démixtion et d'hétérogénéité observés. Le mélange devient ainsi plus homogène et les réactions sont alors reproductibles (L4 – L7) (Figure II-2).

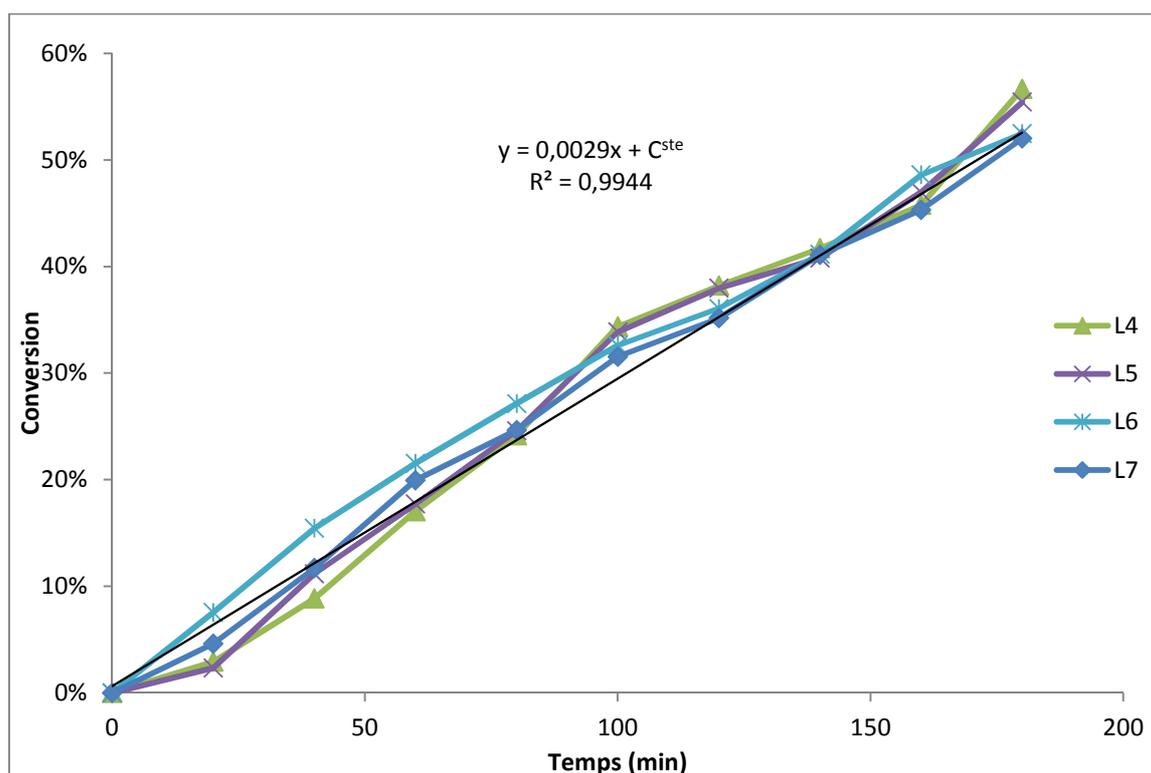


Figure II-2 : Conversion de l'acétate de vinyle en fonction du temps à 0,1 % molaire de LPO.

Il est intéressant de noter ici que le temps de demi-réaction (temps au bout duquel 50 % du monomère est consommé) est d'environ 3 h. Les courbes ont l'allure d'une réaction d'ordre 0, la constante de vitesse apparente a été déterminée graphiquement (Figure II-2). Elle est de $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$. L'incertitude dans les mesures est d'environ 3-5%. On ne peut néanmoins pas exclure un ordre 1 comme représenté sur la Figure II-3.

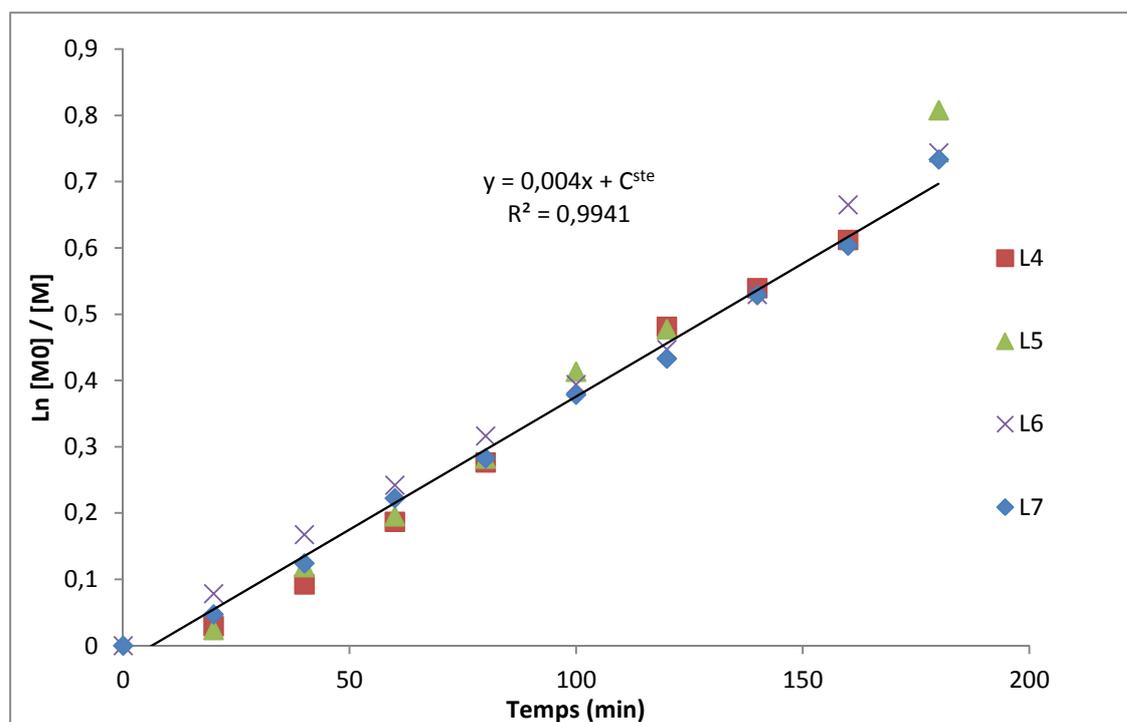


Figure II-3 : Détermination graphique de k_{app} selon l'hypothèse ordre apparent 1.

Pour l'ordre 1, la constante de vitesse de polymérisation k_{app} est de $4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Par la suite, nous comparerons les réactions en déterminant la conversion à 30 minutes et 60 minutes de réaction.

II.II.F.2. EHP

Nous avons procédé de la même manière avec le second peroxyde : le di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate (EHP). La quantité d'EHP choisie est de 0,1% molaire par rapport au VAc. Les proportions des réactifs sont consignées dans le Tableau II-6.

	m EHP/test	m EHP / 100mL mélange
Quantité de matière (mmol)	0,0162	0,81
M (g/mol)	346,5	
Masse (mg)	5,6133	280,66
Masse dans H ₂ O (mg)	9,3555 (5,6133/0,6)	467,775

Tableau II-6 : Quantité de matière nécessaire pour réaliser le mélange d'EHP.

Les résultats des expériences sont représentés ci-dessous (cf. Figure II-4).

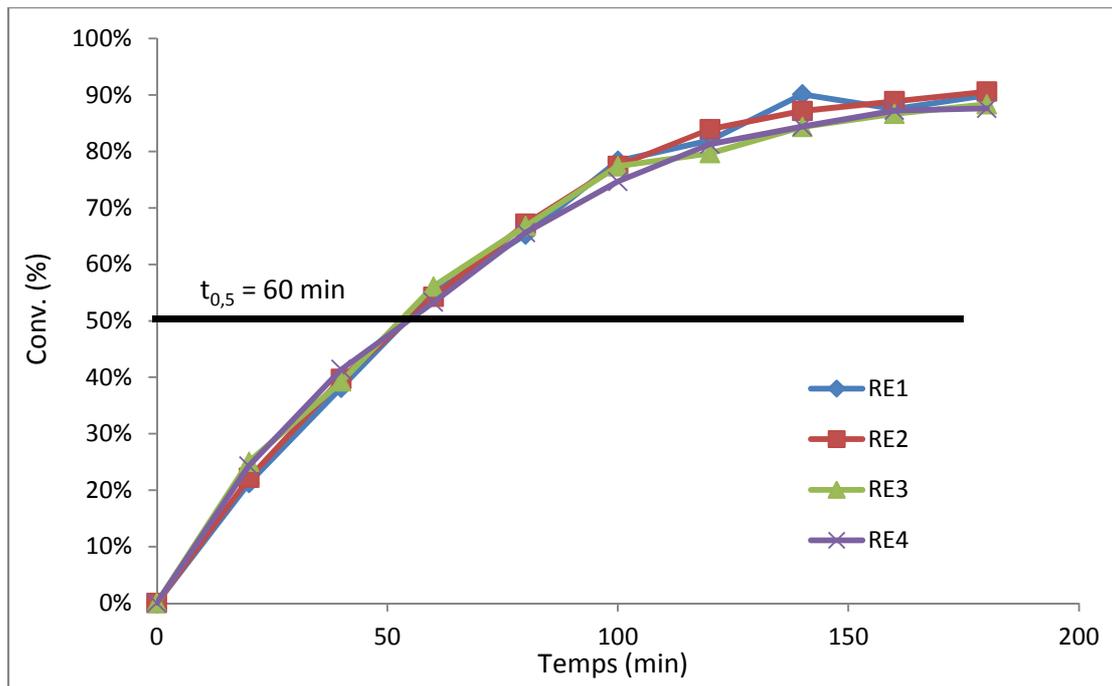


Figure II-4 : Conversion de l'acétate de vinyle en fonction du temps avec 0,1 % molaire d'EHP

La conversion du monomère est presque totale au bout de 3 h de réaction, le temps de demi-réaction étant de 1h contre 3 h dans le cas du LPO. L'incertitude dans les mesures est d'environ 2-3%. La constante de vitesse apparente pour un ordre 1 a été déterminée graphiquement. Le tracé cinétique est représenté sur la Figure II-5.

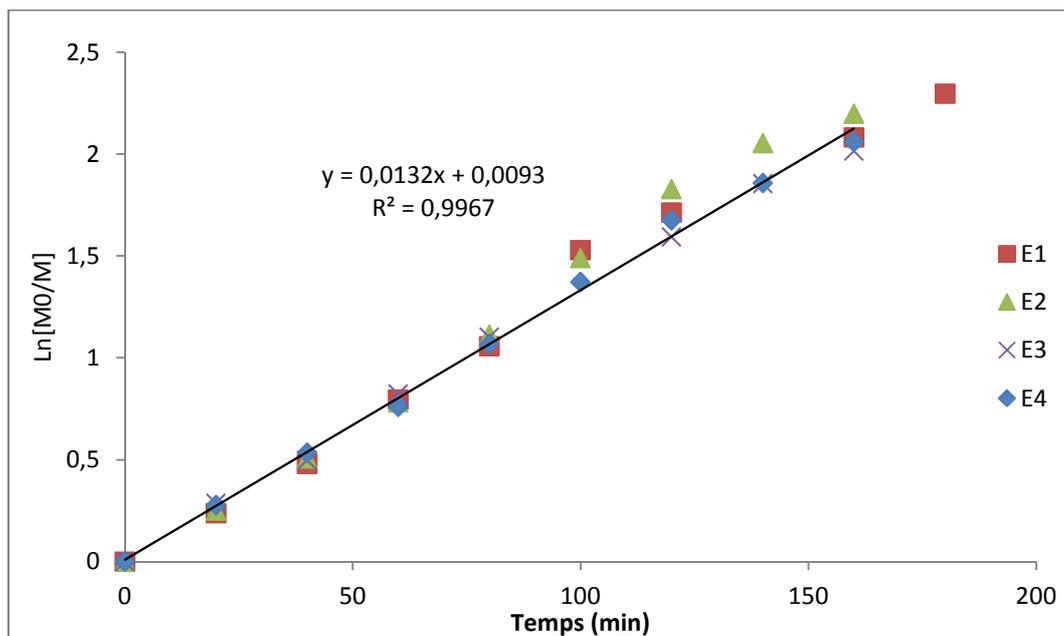


Figure II-5 : Détermination graphique de k_{app} dans le cas de l'EHP.

Ici, la réaction semble effectivement suivre une loi d'ordre 1 et la constante de vitesse apparente est de $13 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Au vu de ces résultats, on peut émettre l'hypothèse que concernant le LPO, il est possible que le fait que la réaction n'est pas allée à son terme (conversion quasi-totale), on n'observe pas le plafonnement caractéristique d'une réaction d'ordre différent de 0.

Le temps au bout duquel 50% du VAc est convertie ($t_{0,5}$) en utilisant le LPO est trois fois inférieur à celui de l'EHP (3h vs 1h). On aurait pu s'attendre à une différence plus importante dans la mesure où l'EHP se décompose 6,6 fois plus rapidement que le LPO. Le facteur d'efficacité du peroxyde ainsi que les phénomènes de diffusion pourrait expliquer cette différence entre les $t_{0,5}$ des deux peroxydes.

Lors de cette première phase, le protocole de polymérisation avec suivi cinétique a pu être mis en place pour le monomère modèle VAc, dans des conditions transposées de celles mises en œuvre chez l'industriel.

Par la suite, l'efficacité des réactions avec kickers sera visualisée en comparant les $t_{0,2}$ ou le $t_{0,5}$ par rapport à la réaction sans kicker. Les réactions seront doublées afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

II.III. Stratégie d'amorçage par kicker

La deuxième partie de ce travail de thèse a été consacrée à la recherche de catalyseurs de décomposition de pré-amorceurs, ou « kickers » dans la terminologie industrielle, qui seraient efficaces pour la polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle. Un cahier des charges précis concernant le choix des kickers a été établi. Ces critères sont explicités ci-dessous :

- Le premier critère de choix portera sur la toxicité, compte tenu des applications visées, un des objectifs de cette thèse est d'aboutir à un procédé « vert » tout du moins concernant le système d'amorçage. Les molécules classées CMR seront donc à proscrire.
- Le deuxième critère portera sur la solubilité relative du kicker dans le mélange réactionnel, qui est au départ une suspension de monomère organique dans l'eau stabilisée par des tensioactifs, et contenant le peroxyde qui est lui organo-soluble. À cet égard, LPO ou EHP (de même que les tensioactifs) seront privilégiés, puisqu'ils sont déjà utilisés en polymérisation du chlorure de vinyle au stade industriel.

➤ Le troisième et dernier critère portera sur la facilité de manipulation du kicker. La finalité du projet étant de l'utiliser en milieu industriel, les kickers présentant des problèmes majeurs de stockage et/ou des risques d'explosion seront bien évidemment à proscrire. Il est à noter que le kicker devra également avoir un faible coût dans le cadre d'une chimie de commodité qu'est la production du PVC.

Après la mise en place d'un procédé reproductible pour la polymérisation de l'acétate de vinyle, nous avons procédé à l'évaluation de l'effet potentiellement kicker de différentes molécules candidates sur la réaction de polymérisation.

L'intérêt de diminuer au maximum la quantité de peroxyde prend ici tout son sens, l'objectif étant d'induire une décomposition plus rapide du peroxyde, le fait d'avoir réduit la quantité de ce dernier permet d'éviter les risques d'emballement liés à ces types de procédure. Il est à rappeler que si la réaction de décomposition des peroxydes est endothermique [1], la réaction dans sa globalité est exothermique, car générant des radicaux qui à leur tour amorcent la réaction de polymérisation. Cette dernière étant exothermique, l'augmentation de la température lors de la polymérisation provoque une accélération de la décomposition du peroxyde d'où un emballement potentiel. Il faut donc pouvoir dissiper la chaleur générée lors de la réaction et la diminution de la quantité d'amorceurs à un niveau très faible permet de mener les réactions dans des conditions de sécurité satisfaisantes.

Pour garder la bonne maîtrise que nous avons sur les conditions expérimentales, le mode d'introduction du kicker est tout aussi important.

La première stratégie envisagée serait de diluer le kicker dans de l'acétate d'éthyle, l'étalon interne, avant de l'ajouter au dernier moment quand le réacteur est dégazé et le mélange de peroxyde et le monomère déjà introduits. Ainsi, le kicker n'est pas directement en contact avec le peroxyde en l'absence de monomère. Le chargement du réacteur se fait à température ambiante afin d'éviter que la réaction ne démarre inopinément et que le premier point de prélèvement ne soit erroné.

À l'issue de notre approche bibliographique (cf. Chapitre I), un certain nombre de kickers ont été sélectionnés. Ils peuvent être regroupés en deux grandes catégories : les dérivés inorganiques et associés (FeCl_2 , Al_2O_3 , AlCl_3 ...) [26, 116] et les composés organiques ($\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$, R_3N , acide ascorbique...) [73, 117, 118]. À ces deux grandes catégories, nous

pouvons ajouter une troisième catégorie concernant les kickers bi-composants redox, qui sont constitués de l'association d'un kicker et d'un agent de régénération.

Certains de ces composés semblent mieux adaptés à nos conditions expérimentales (FeX_2 , $\text{R}_4\text{N}\dots$) tandis que d'autres sont incompatibles en milieu aqueux à cause de leur violente réaction avec l'eau (AlEt_3 , Al_2M avec M : Sc, Y, La, Nd, Sm). Il faut aussi garder à l'esprit la nature hydrophile ou lipophile même de nos amorceurs. En effet, le LPO est un solide en suspension dans l'eau tandis que l'EHP est une huile en émulsion dans l'eau, mais dans les deux cas l'amorçage de la polymérisation se fera à priori en phase organique contrairement à d'autres peroxydes hydrosolubles (eau oxygénée, persulfate...) qui conduiront plutôt à un amorçage en phase aqueuse.

La nature organique ou aqueuse de la phase où aura lieu l'amorçage de la réaction risque d'influencer grandement l'efficacité du kicker. Il faudra donc se poser la question de savoir dans quelle phase le kicker et le pré-amorceur auront la plus grande probabilité de se rencontrer pour une meilleure efficacité lors de l'amorçage, voire aussi dans quelle mesure ce couple pourra se trouver dans la phase contenant le monomère.

Par la suite, nous commencerons par présenter les résultats obtenus avec les composés organiques, puis inorganiques, pour terminer par les kickers bi-composants.

II.III.A. Les kickers organiques

La chimie organique offre un large panel de molécules pouvant servir de kickers. Parmi ces molécules, nous pouvons citer les amines, les sels d'ammonium, les sucres et leurs dérivés.

II.III.A.1. Amines et sels d'ammonium

Les amines et les sels d'ammonium sont connus dans la littérature pour être d'excellents kickers de décomposition de peroxydes [74, 114].

De façon générale, les amines et les phosphines catalysent la décomposition des peroxydes grâce à leurs propriétés nucléophiles tandis que les sels d'ammonium y parviennent grâce à la nucléophilie du contre-ion et à l'électrophilie de l'ammonium qui sert à l'activation des oxygènes du peroxyde.

Ces composés ont été expérimentés sur le LPO, les résultats des tests sont représentés dans la Figure II-6 (L7 étant la référence sans kicker).

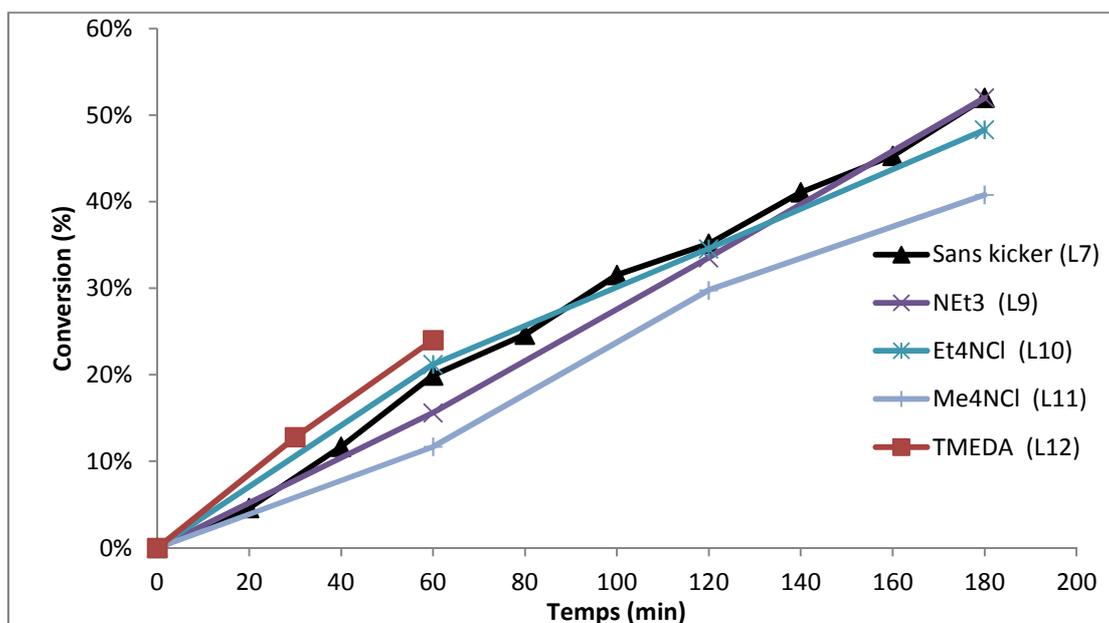


Figure II-6 : Conversion du VAc en présence de LPO et de kickers azotés.

L'incertitude dans les mesures est de l'ordre de 3 à 5%. On procède de la même manière avec l'EHP, les résultats sont représentés dans la Figure II-7 :

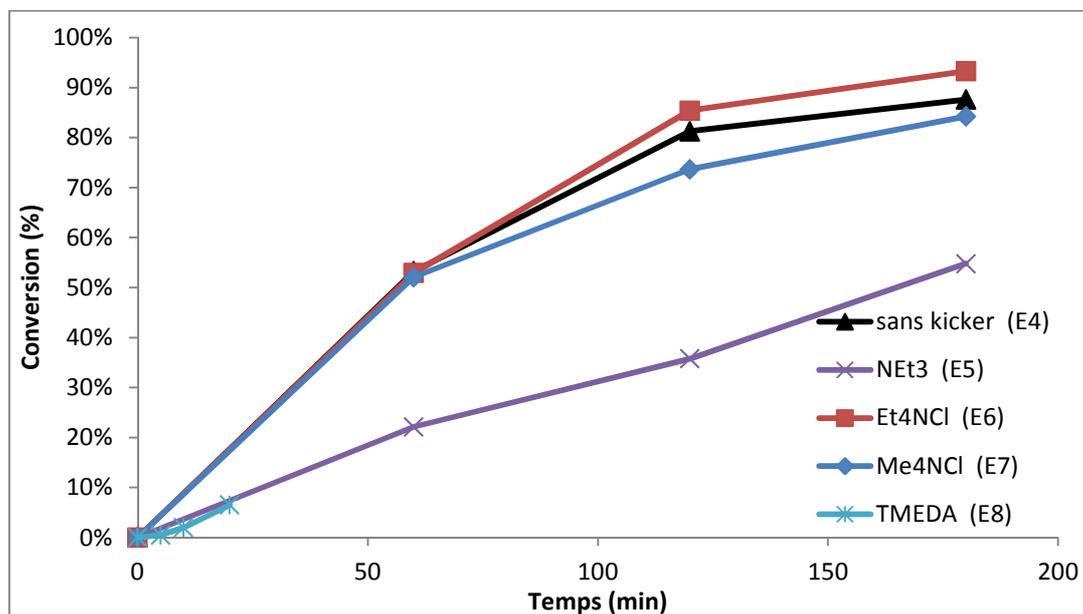


Figure II-7 : Conversion du VAc en présence d'EHP et de kickers azotés.

Les sels d'ammonium induisent une légère baisse de la vitesse globale de la réaction de polymérisation que ce soit avec le LPO (L10, L11) ou l'EHP (E6, E7). En comparant ces résultats à ceux de Turovskii *et al.* [75], il apparaît que l'utilisation du même sel d'ammonium

conduit à des résultats bien en dessous de l'effet kicker attendu. Néanmoins, plusieurs différences sont à considérer par rapport à nos conditions expérimentales :

- l'auteur a décrit uniquement la décomposition du peroxyde sans réaction de polymérisation.
- La température de la réaction n'est pas la même (30°C contre 53°C)
- nous sommes dans des conditions biphasiques contrairement à leur étude menée en milieu homogène (acétonitrile). L'usage de sels dans des conditions biphasiques peut s'avérer problématique du fait de la difficulté que pourrait avoir le peroxyde et le kicker à se retrouver dans la même phase.

La triméthylamine (NEt_3) ne semble pas avoir d'effet sur la réaction de polymérisation avec le LPO (L9), mais induit une forte baisse de la vitesse avec le peroxyde EHP (E5, Figure II-7). Ces résultats sont en contradiction avec les travaux de Semsarzadeh *et al.* [114] qui montrent que la conversion est doublée par rapport à la réaction sans kicker (68% contre 34%) en rajoutant de la triéthylamine lors de la polymérisation en solution de l'acétate de vinyle dans l'acide acétique en présence de peroxyde de benzoyle. Cette réaction dépend beaucoup du solvant, aussi, il n'est pas étonnant de constater qu'il n'y a pas d'activation dans nos conditions réactionnelles qui sont très différentes.

La tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) possédant 2 fonctions amines, seulement 0,5 équivalent par rapport au peroxyde a été ajouté pour tenter d'activer la totalité du peroxyde (L12 et E8). On constate que ce kicker a un effet globalement positif sur le LPO et négatif sur l'EHP.

Au bilan, cette famille de molécule ne convient pas à notre système. Une conclusion importante serait donc de constater que l'on ne peut pas facilement transposer un comportement de kicker d'un milieu homogène à un milieu dispersé.

II.III.A.2.Sucres et dérivés

Dans cette catégorie de kickers organiques, de nombreux auteurs ont travaillé sur les dérivés de sucre notamment l'acide ascorbique [81, 86, 119]. Ce dernier est peu onéreux et soluble dans l'eau. Un autre de ses dérivés le palmitate d'ascorbyle répond à ces critères

économiques, tout en étant soluble en phase organique. Ci-dessous la formule semi-développée de l'acide ascorbique (AA) et de son ester, le palmitate d'ascorbyle (PAA) :

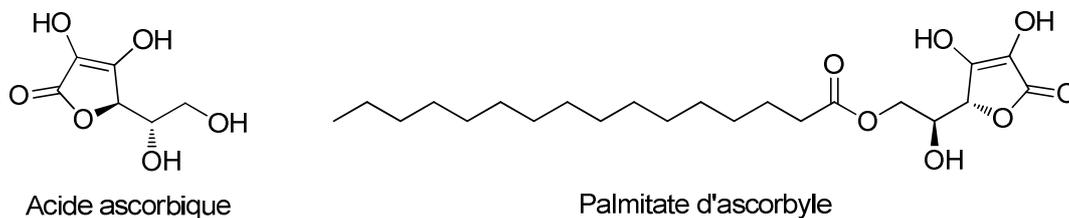


Schéma II-4 : Formule de l'acide ascorbique et de son dérivé palmitate

Ces deux kickers sont des réducteurs : ils fournissent 2 électrons qui agissent sur la paire d'oxygène de deux peroxydes (cf chapitre I).

L'utilisation de ces deux sucres sur le LPO conduit aux résultats représentés Figure II-8:

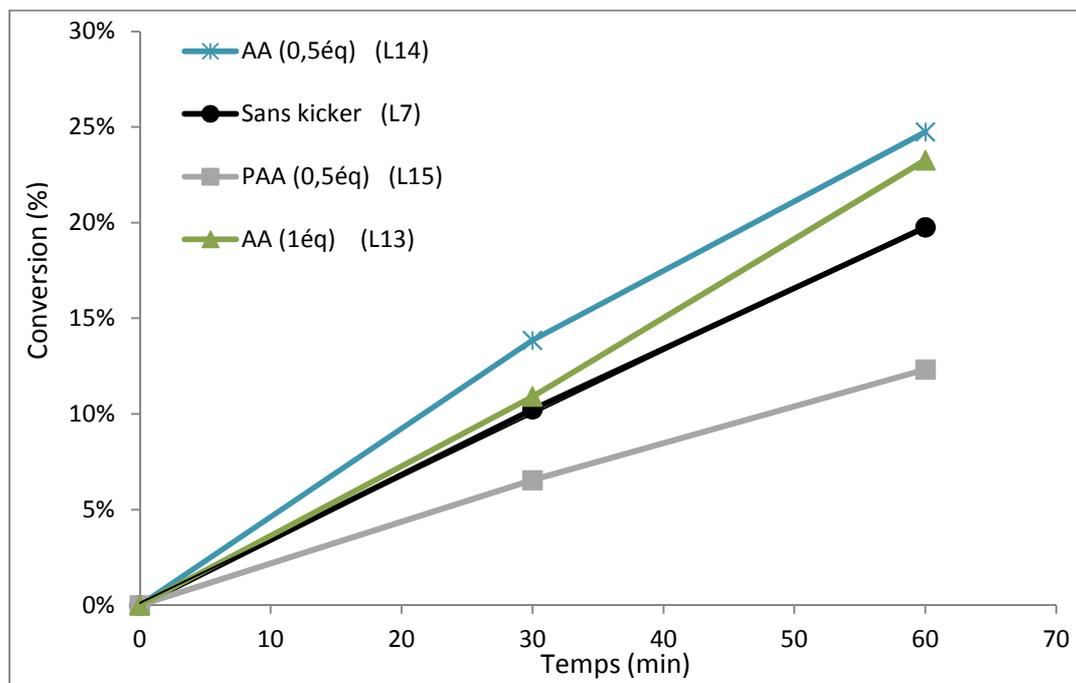


Figure II-8 : Réaction de l'AA et du PAA sur le LPO.

Les mêmes expériences ont été réalisées sur l'EHP, les résultats sont représentés sur la Figure II-9 :

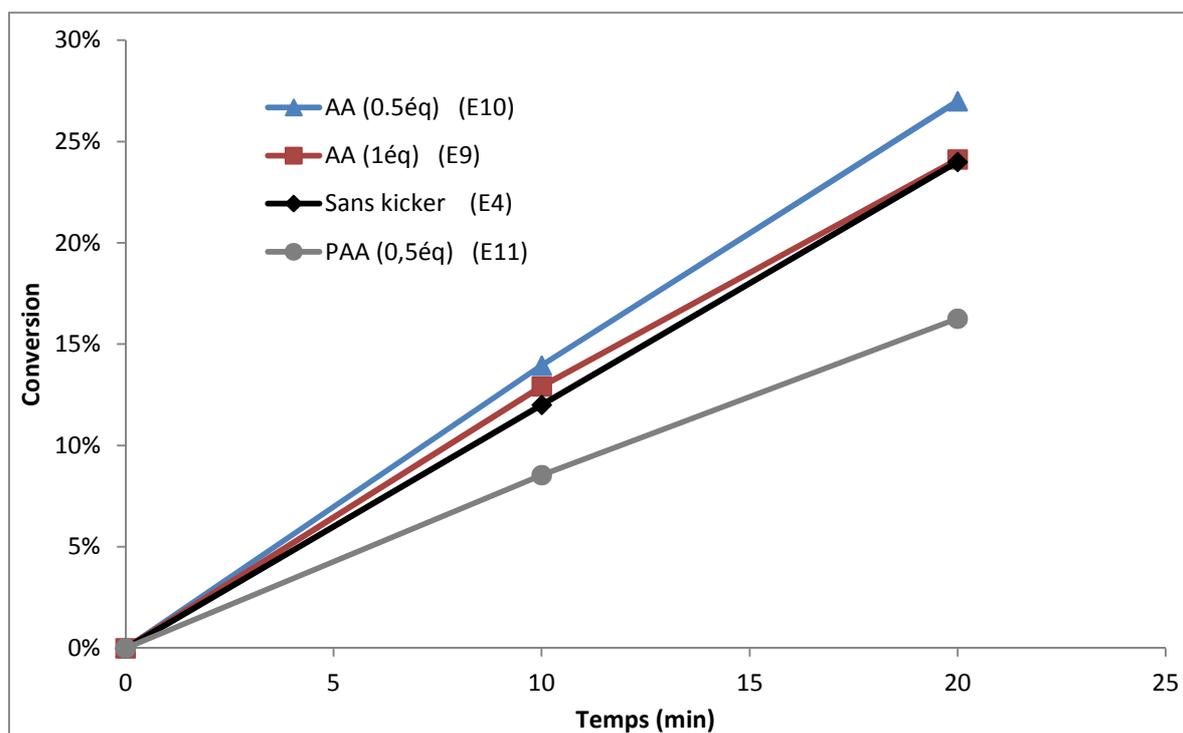


Figure II-9 : Réaction de l'AA et du PAA sur l'EHP.

L'acide ascorbique a un effet accélérateur que ce soit avec le LPO (L13, L14) ou l'EHP (E10) et induit une augmentation de la conversion d'un facteur 1,4 avec le LPO après 60 minutes et 1,13 avec l'EHP après 20 minutes par rapport aux réactions respectives sans kicker. Il apparaît que la réaction avec 0,5 équivalent molaire d'AA / peroxyde est beaucoup plus rapide que celle avec 1 équivalent probablement à cause des réactions de terminaison plus rapides dans ce dernier cas.

On constate que le dérivé organosoluble de l'acide ascorbique (PAA) induit une diminution de la vitesse de la réaction de polymérisation (L15, E11). Ce résultat interpelle d'autant plus que du point de vue de la chimie, au niveau de la réaction d'oxydoréduction en elle-même, ces deux réducteurs devraient donner des résultats similaires, car ayant des potentiels redox identiques (-0,29V). La différence de réactivité entre ces deux acides pourrait donc s'expliquer par leur solubilité relative en phase aqueuse ou organique. Le coefficient de partage de ces deux acides ascorbiques dans un mélange octanol / eau, Log Kow [120] aussi appelé log P, donne des indications sur leur solubilité relative. L'acide ascorbique présente une valeur négative du log P de -2,779, il est ainsi 600 fois plus soluble dans l'eau qu'en phase organique et le palmitate d'ascorbyle à un log P positif de 3,96 ce qui le rend 9000 fois plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse.

Ce résultat pourrait s'avérer en contradiction avec ceux de Marshall *et al.* [32] qui montrent que pour la polymérisation du chlorure de vinyle (VCM) en micro-suspension avec le LPO en présence d'acide ascorbique ou du palmitate d'ascorbyle, ce dernier présente une activité 2 à 3 fois supérieures à celle de l'acide ascorbique. Cette comparaison nous enseigne en conséquence que toute généralisation ou transposition des résultats acquis sur l'acétate de vinyle à un autre monomère est à considérer avec distance, compte tenu des problèmes de solubilité relatifs des divers constituants du système en ces milieux biphasiques.

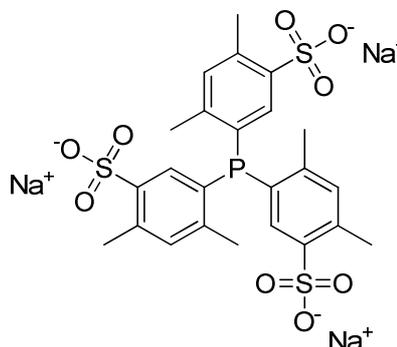
Il est à noter que l'acide ascorbique peut aussi être associé à un métal de transition. Cet aspect sera développé dans la section II.III.C concernant les kickers bicomposants.

II.III.A.3. Autres dérivés

Le sel de sodium de la tris (2,4-diméthyl-5-sulfophényl) phosphine (TXPTS) et la tris (diméthylamino) phosphine (Me₂N)₃P (TDAP) peuvent éventuellement jouer le rôle de kicker en exploitant la propriété nucléophile du doublet du phosphore. La formule de ces dérivés phosphorés est représentée ci-dessous :



Tris(diméthylamino)phosphine



Sel de sodium de la tris(2,4-diméthyl-5-sulfophényl)phosphine

Schéma II-5 : Formule générale de TDAP et TXPTS.

Nous avons observé que la [(Me₂N)₃P], organo-soluble, et la TXPTS, aquasoluble, induisent une légère accélération de la réaction de polymérisation avec le LPO (Figure II-10) :

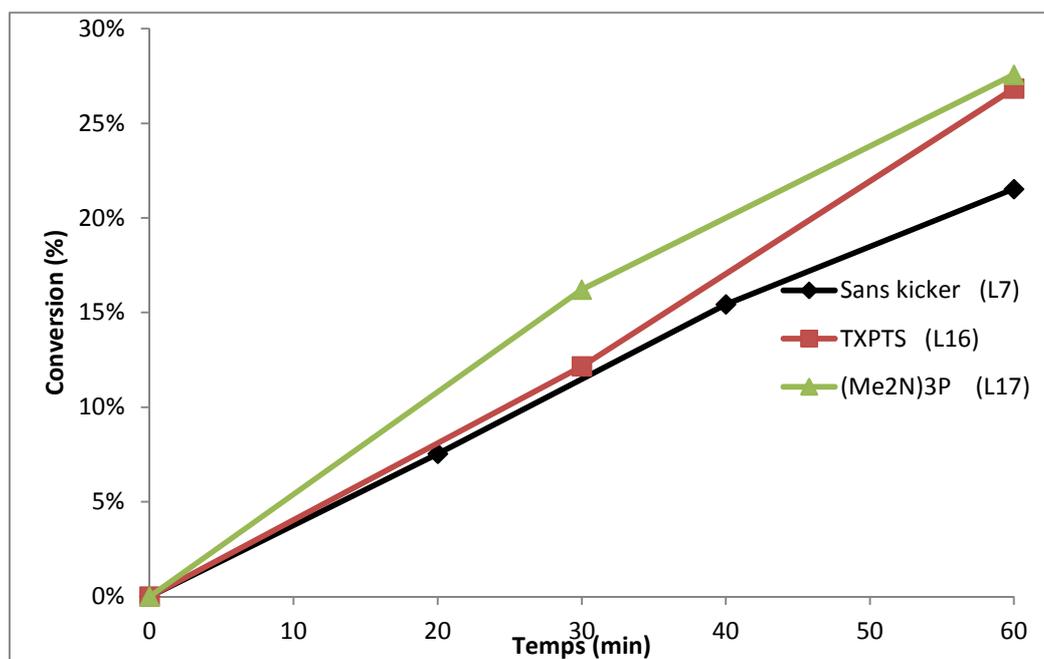


Figure II-10 : Polymérisation du VAc avec le LPO en présence de TDAP et TXPTS.

Les mêmes composés avec l'EHP donnent les résultats sur la Figure II-11 :

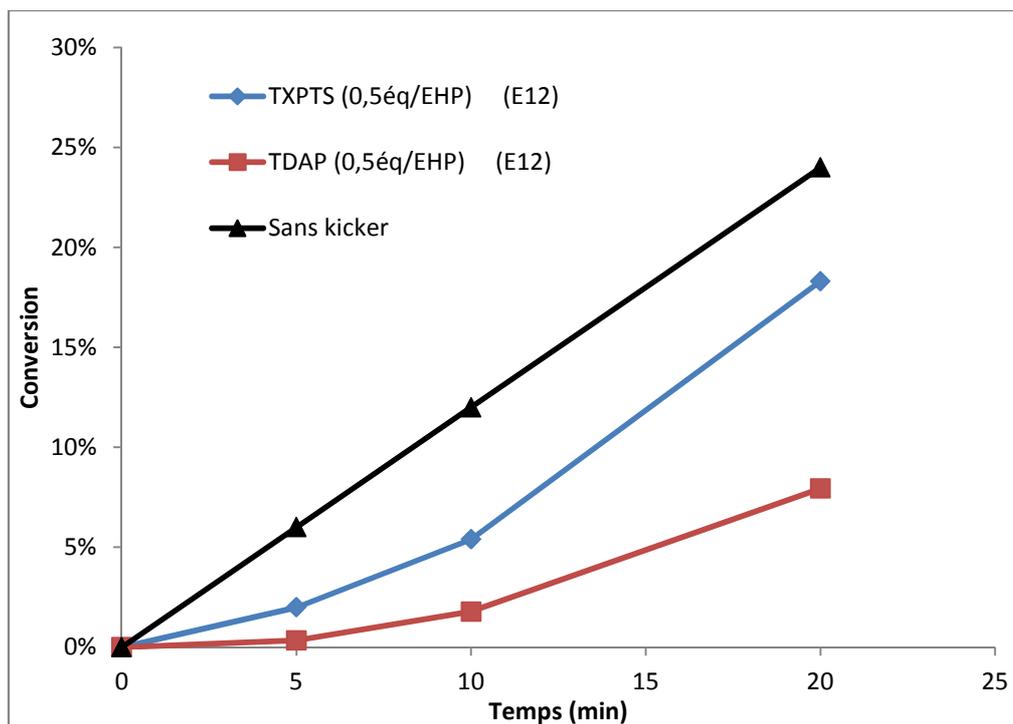


Figure II-11 : Polymérisation du VAc avec l'EHP en présence de TDAP et de TXPTS.

En pratique, avec ces kickers dans le cas du LPO la conversion est augmentée d'un facteur 1,35 au bout d'une heure par rapport à la réaction sans kicker (L16 et L17 vs L7, Figure II-10). En revanche, ces molécules induisent une baisse globale de la conversion dans le cas

l'EHP et ne sont donc pas des kickers avec ce peroxyde (Figure II-12). La nature du pré-amorceur semble donc jouer également un rôle dans l'efficacité du kicker.

En parallèle de ces kickers organiques, nous avons aussi expérimenté quelques kickers inorganiques.

II.III.B. Les kickers inorganiques

Les sels de métaux de transition (fer, cobalt, platine, aluminium, chrome, manganèse, zinc, molybdène) [121-124] et les terres rares (scandium, yttrium, néodyme) [125] sont les membres les plus importants de la famille des kickers inorganiques. De façon générale, nous choisirons un métal réducteur qui par une réaction d'oxydoréduction conduirait à la décomposition du peroxyde ().

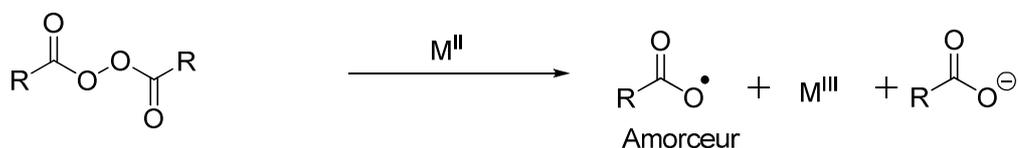


Schéma II-6: Réaction de décomposition des peroxydes par les métaux de transition.

Avec ces types de kickers, la réaction est régie par un mécanisme de type Haber-Weiss [126]. Il s'agit d'un transfert monoélectronique entre le métal et le peroxyde conduisant à un métal oxydé et un radical qui amorcera la réaction de polymérisation. À l'image de l'activation des peroxydes par l'acide ascorbique, ici aussi, un seul radical est généré au lieu de deux habituellement par la voie purement thermique impliquant uniquement le peroxyde. Ceci ne constitue pas en soi un handicap majeur dans la mesure où dans le procédé industriel, tout le peroxyde ne réagit pas lors de la polymérisation par voie purement thermique.

Plusieurs sels métalliques peuvent être utilisés dans ce cadre. Ainsi, nous en avons sélectionné quelques dérivés à base de fer, de cuivre, de cérium ou de cobalt pour les tester dans nos conditions expérimentales de polymérisation du VAc (Figure II-12).

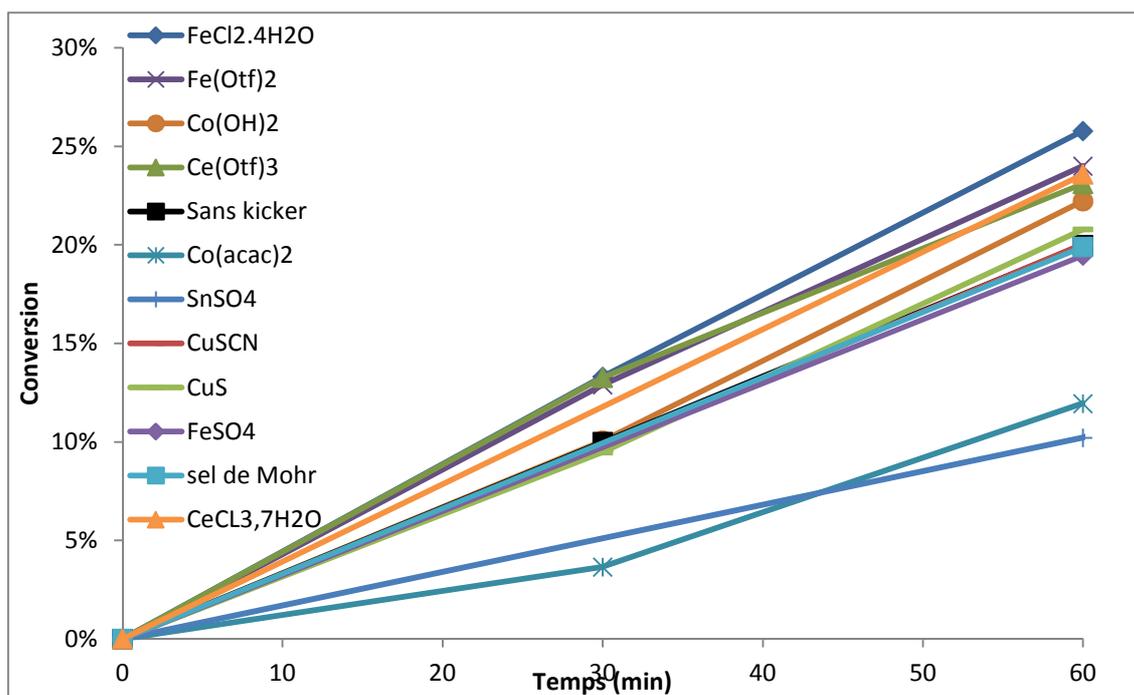


Figure II-12 : Polymérisation du VAc en présence de kickers inorganiques et de LPO.

Toutes les réactions sont doublées afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les prélèvements sont réalisés à 0, 30 et 60 minutes pour tous les kickers exceptés SnSO₄, FeSO₄, et le sel de Mohr [(NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O], sur lesquels les prélèvements ont été effectués à 0, 60, 120 et 180 minutes. Il a été fait de même avec l'EHP, les résultats sont représentés sur la Figure II-13 :

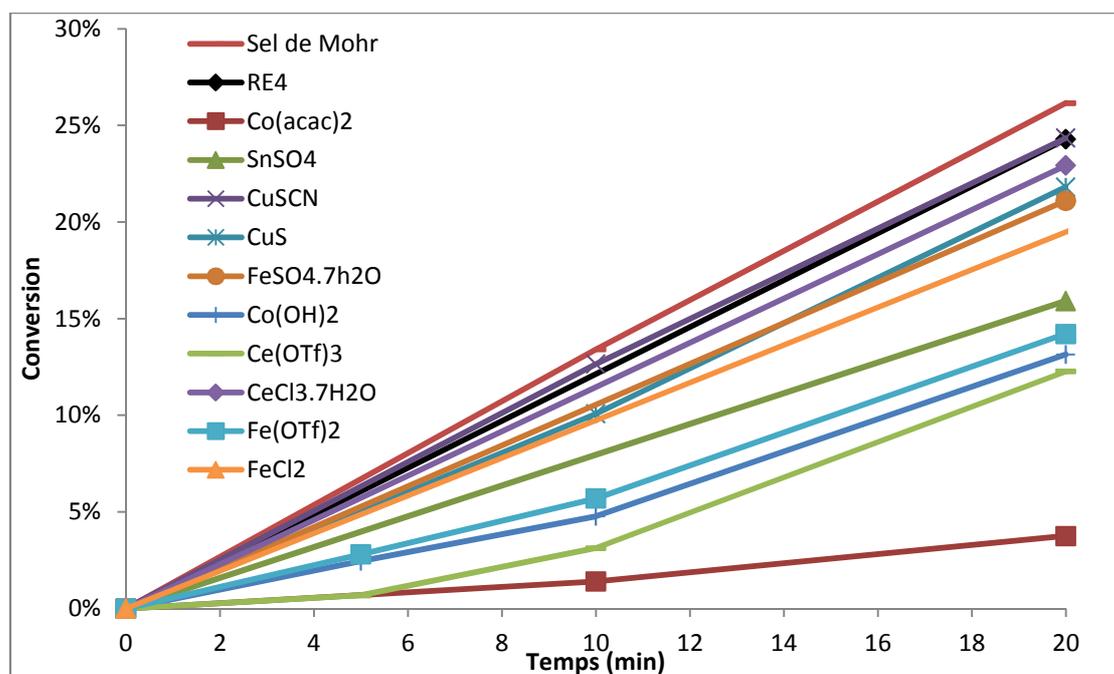


Figure II-13 : Polymérisation du VAc en présence de kickers inorganiques et d'EHP.

Les conversions à 60 minutes pour le LPO (t_{60}) et 20 minutes pour l'EHP (t_{20}) sont récapitulées dans le Tableau II-7.

Kicker	Éq. /EHP	t_{60} LPO	t_{20} EHP
Sans kicker	-	20	24
SnSO ₄	1	10	16
Co (acac) ₂	1	12	4
FeSO ₄	1	19	21
CuSCN	1	20	24
Sel de Mohr	1	20	26
CuS	1	21	22
Co (OH) ₂	0,5	22	13
Ce (OTf) ₃	0,5	23	12
CeCl ₃ .7H ₂ O	1	24	23
Fe (OTf) ₂	0,5	24	14
FeCl ₂	1	26	26

Tableau II-7 : Kickers inorganiques en présence de LPO ou d'EHP.

L'acétyl acétonate de cobalt [Co (acac)₂] et le sulfate d'étain [Sn (SO₄)] induisent une baisse d'un facteur 1,6 à 2 de la conversion dans le cas du LPO et jusqu'à un facteur 7 avec l'EHP par rapport à la réaction sans kicker. Ces résultats ne vont pas dans le sens de la littérature surtout au niveau du cobalt, mais pour un monomère différent du VAc. En effet, Mortamet et Pethrick [122] décrivent l'activation de la réaction de polymérisation du 4-méthylstyrene avec le peroxyde de lauroyle en présence de Co (acac)₂ seul ou associé à différents ligands. Cette activation est fonction de la température, le meilleur résultat étant obtenu à 90°C. Leur système amorceur est basé sur la formation d'un complexe entre le cobalt et le peroxyde (Schéma II-7), ce complexe se dissociant à une haute température. Nos résultats pourraient

s'expliquer justement par la formation de complexe de ce type, mais qui ne se décomposeraient pas en radicaux à notre température de travail (53°C).

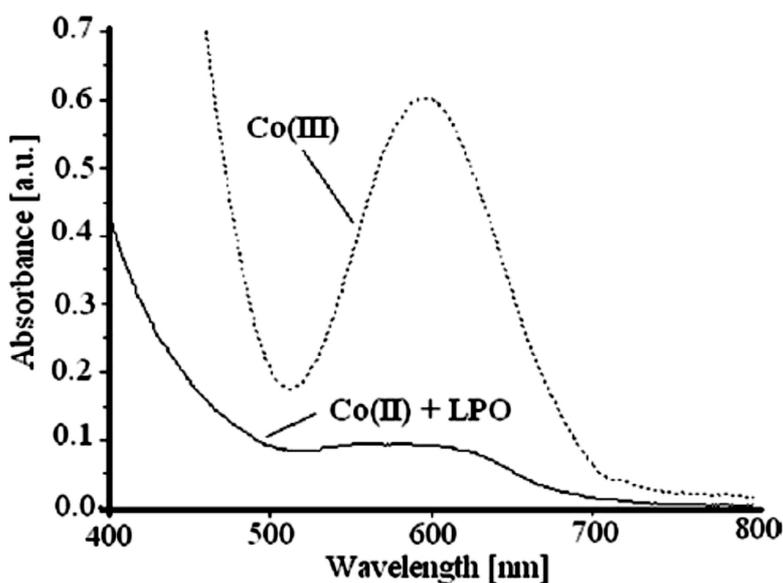


Schéma II-7 : Visualisation du complexe LPO – Co (II) par spectroscopie UV.

Le thiocyanate de cuivre (CuSCN) et le sulfure de cuivre (CuS) ont très peu d'influence sur la vitesse de la réaction de polymérisation comme le sulfate de fer (FeSO_4) avec le peroxyde de lauroyle. En revanche avec l'EHP, le premier a un léger effet kicker et les deux derniers ont un effet modérément inhibiteur.

Avec le LPO, l'hydroxyde de cobalt [$\text{Co}(\text{OH})_2$], le sulfure de cuivre (CuS), le triflate de cérium $\text{Ce}(\text{Otf})_3$ et le chlorure de cérium (CeCl_3) accélèrent légèrement la conversion du VAc d'un facteur 1,05 à 1,2. D'une manière générale, les dérivés à base de fer semblent les plus performants. Le triflate de fer [$\text{Fe}(\text{Otf})_2$] et le chlorure de fer (FeCl_2) ont un effet kicker légèrement plus marqué sur la réaction de polymérisation avec une augmentation de la conversion d'un facteur 1,3. Ces résultats sont les meilleurs obtenus avec les kickers inorganiques et se situent dans les mêmes ordres de grandeur que ceux obtenus avec les kickers organiques.

Toutefois, tous ces composés kickers semblent plutôt inefficaces avec l'EHP à l'exception du sel de Mohr [$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]. Ce dernier associé à l'EHP conduit à un meilleur effet kicker que le FeSO_4 dans la réaction de polymérisation de l'acétate de vinyle. Ceci peut s'expliquer par l'apport de l'ammonium (NH_4^+) présent dans ce dernier. En effet, les ammoniums peuvent aussi être utilisés comme kickers (Cf chapitre bibliographique).

Nous n'avons pas évoqué ici le cas des enzymes. Il faut savoir que les enzymes sont tout à fait capables d'activer la décomposition des peroxydes. Le plus connu d'entre tous est probablement la catalase [127]. Cet enzyme à base de fer pourrait se montrer digne d'intérêt puisqu'elle a un mode de fonctionnement similaire aux sels de fer inorganiques, mais en milieu biologique.

De façon générale, les sels de métaux sont souvent utilisés dans la littérature pour la polymérisation en émulsion en tant que kickers hydrophiles [128]. Dans nos conditions, nous observons également un effet kicker avec un certain nombre d'entre eux, mais nous sommes loin des très bons résultats décrits dans la littérature, ceci étant le système est totalement différent, car hétérogène.

Cette section a fait état d'expériences réalisées avec des kickers hydrophiles. Compte tenu des caractéristiques particulières des polymérisations réalisées pour la synthèse du PVC, à savoir des réactions en suspension, nous nous sommes tournés vers des kickers de nature plus organosolubles, et à base de fer, ce qui fait l'objet de l'étude qui suit.

II.III.B.1. Utilisation de kickers organosolubles : ferrocène / LPO

Notre choix s'est porté sur le ferrocène ($\text{Fe} [\text{C}_5\text{H}_5]_2$; noté Fc) qui a l'avantage d'être un composé stable à l'air et résistant à l'humidité en plus d'être peu onéreux. Concernant la toxicité du ferrocène, Acevedo-Morantes *et al.* [129] ont montré que le ferrocène n'était pas cytotoxique vis-à-vis des cellules humaines à faible dose. Néanmoins, la dose létale médiane (DL_{50}) du ferrocène, mesurée sur des rats, est de 1320 mg / kg, ce qui en fait un composé légèrement toxique. À titre de comparaison, la vitamine C (acide ascorbique), à une DL_{50} de 3367 mg.kg^{-1} [129].

Du point de vue de la chimie, le ferrocène est un composé organométallique constitué de fer à l'état d'oxydation +2 et de deux ligands cyclopentadiényle. Le ferrocène a été étudié de manière approfondie par des groupes russes, en tant que kicker pour la polymérisation, en solution ou en masse, du méthacrylate de méthyle et du styrène [100, 104, 130, 131]. Il a été montré que le Fc induit la décomposition des peroxydes suivant une réaction d'oxydoréduction conduisant à l'oxydation du fer ^(II) en fer ^(III). Les formules semi-développées du ferrocène et de l'ion ferricinium sont représentées Schéma II-8.

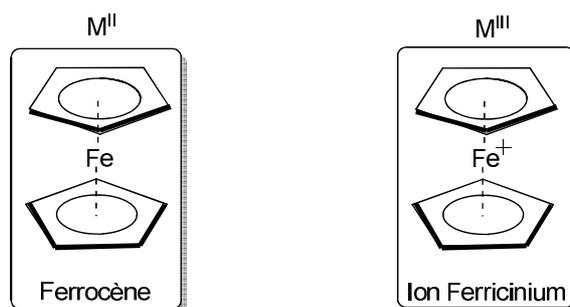


Schéma II-8 : Formules semi-développées du ferrocène (Fc) et de l'ion ferricinium (Fc⁺).

Puzin *et al.* [107] décrivent les propriétés activantes exceptionnelles du ferrocène lorsqu'il est associé à différents peroxydes. En outre, sa constante de partage alcool /eau (Log P) est de 3,5, ce qui en fait un bon candidat pour l'objectif qui est le nôtre d'avoir un complexe kicker fortement soluble en phase organique.

Les premiers tests de la polymérisation de l'acétate de vinyle en présence de ferrocène (Fc) et du peroxyde de lauroyle (LPO) en quantités équimolaires sont représentés Figure II-14.

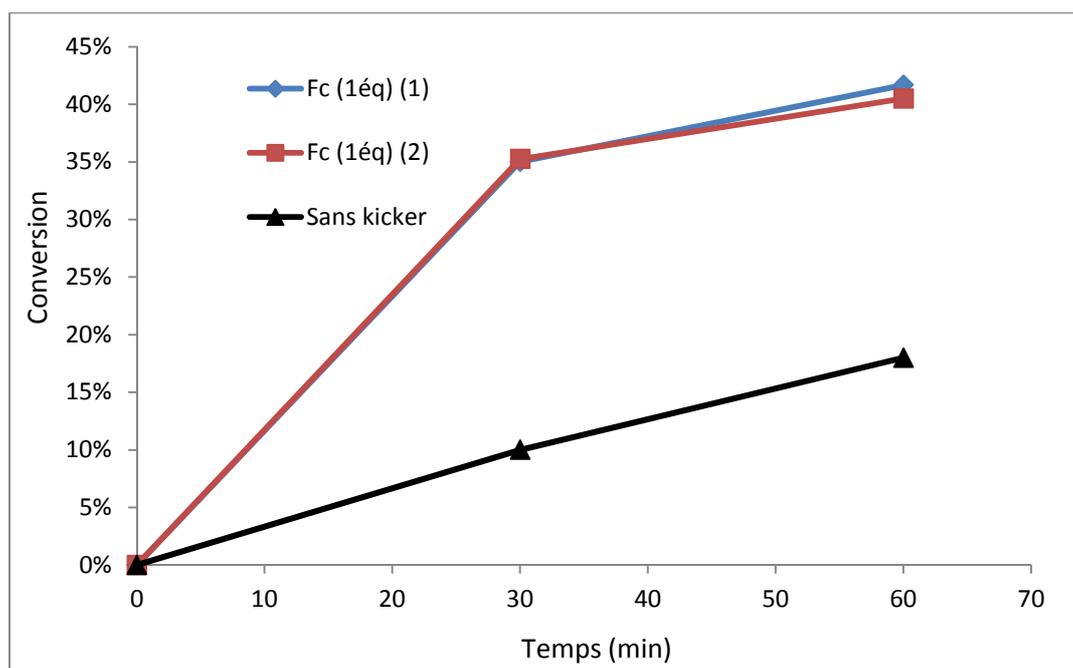


Figure II-14 : Conversion de l'acétate de vinyle en fonction du temps en présence et en absence de ferrocène.

On observe que deux réactions consécutives utilisant un équivalent de ferrocène sont reproductibles et nous avons au bout de 30 minutes de réaction une augmentation de la conversion d'un facteur 3,5.

Une analyse approfondie des courbes (Figure II-14) permet cependant de distinguer deux étapes lors des réactions avec le ferrocène : une première étape très rapide entre 0 et 30

minutes de réaction suivie d'une seconde étape plus lente au cours de laquelle la vitesse de réaction baisse. Ceci indique qu'une grande partie du peroxyde est décomposé entre 0 et 30 minutes. Il se pourrait que l'inflexion de cette courbe ait lieu bien avant la prise d'essais à 30 minutes, auquel cas l'effet kicker serait plus important. Ceci reste bien entendu des hypothèses, il faudrait lisser la courbe afin d'en tirer des conclusions claires.

De façon générale, il est également à noter qu'au cours de la réaction, il y a changement de coloration, le mélange qui était initialement jaune vire au vert sous agitation. En laissant reposer le milieu réactionnel, nous remarquons qu'il est constitué d'une phase organique jaune, couleur caractéristique du ferrocène en solution, et d'une phase aqueuse bleue qui correspondrait à la couleur du ferricinium, produit d'oxydation du ferrocène. Ceci indique que la partition entre les formes réduites et oxydées du système est dans deux phases distinctes, mais aussi que la quantité de ferrocène est loin d'être optimisée dans ces conditions, la phase jaune étant constituée essentiellement de ferrocène n'ayant pas réagi (Figure II-15). Nous avons donc entrepris d'optimiser cette quantité afin de tirer le maximum de l'effet kicker du ferrocène.

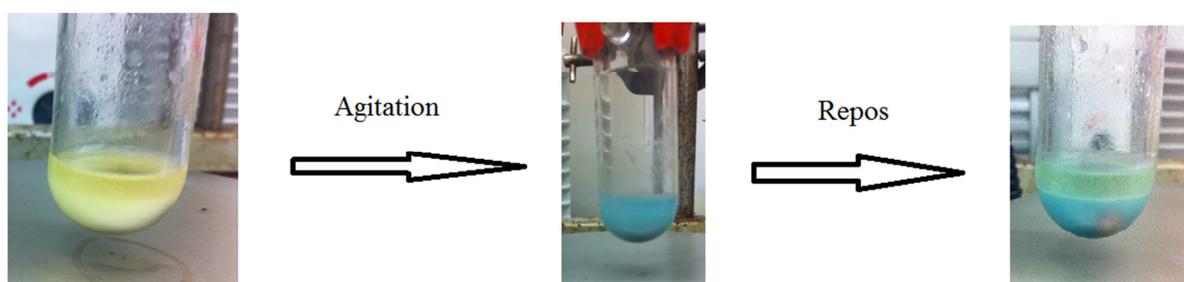


Figure II-15 : Évolution de la couleur du milieu réactionnel en présence de ferrocène.

Optimisation de la quantité de ferrocène / LPO

Le graphique ci-après (*Figure II-16*) présente la conversion du VAc à 30 et 60 minutes de réaction à 53°C dans des conditions identiques, à diverses teneurs en ferrocène.

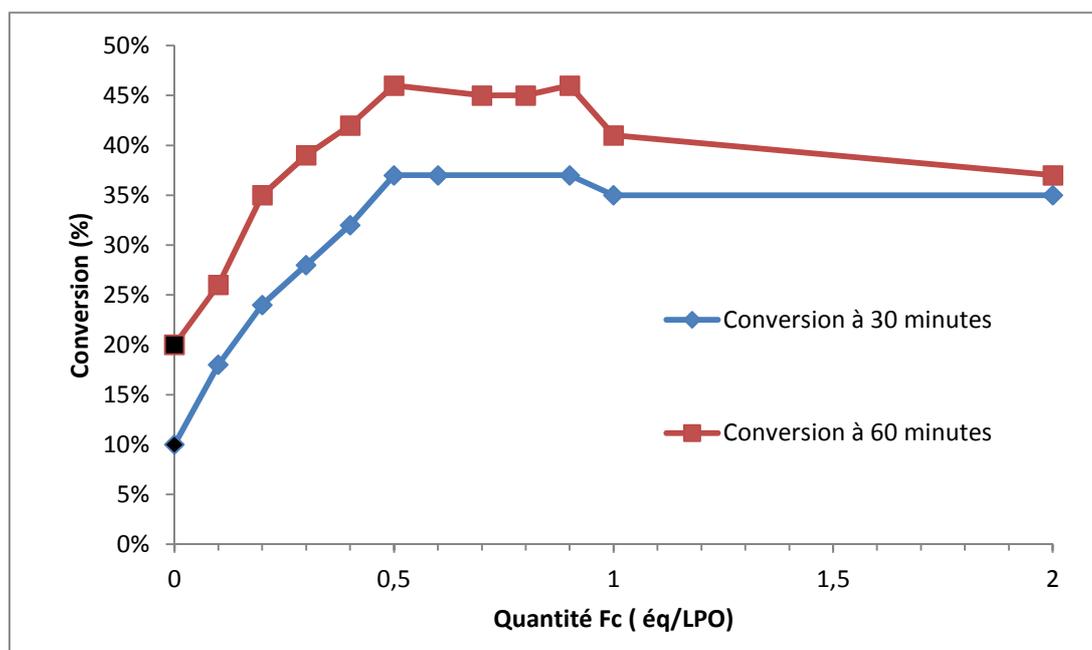


Figure II-16 : Évolution de la conversion après 30 minutes de réaction en fonction de la quantité de Ferrocène / LPO.

Entre 0 et 0,5 équivalent de ferrocène par rapport au peroxyde de lauroyle (LPO), la réaction est constamment accélérée. À 0,5 équivalent, un plateau est atteint, il n'y a plus d'accélération et la conversion atteint 37% soit une augmentation d'un facteur 3,7 au bout de 30 minutes de réaction par rapport aux expériences sans kicker (10 % de conversion seulement).

La conversion se stabilise, voire baisse légèrement aux fortes concentrations en ferrocène entre 1 et 2 équivalents. Ceci pourrait être imputé à une décomposition trop rapide du peroxyde conduisant à des réactions de recombinaisons de radicaux et donc de terminaison plutôt qu'à de la polymérisation. Ce phénomène s'amplifie avec le temps. Les réactions avec une concentration de ferrocène comprise entre 0 et 1 équivalent molaire par rapport au LPO continuent à évoluer lentement après 30 minutes tandis que celle avec 2 équivalents de ferrocène n'évolue presque plus. Comme évoqué précédemment, il apparaît que la polymérisation est stoppée, car il n'y a plus de peroxyde dû à l'utilisation de fortes teneurs en ferrocène.

La quantité de 0,5 équivalent molaire par rapport au peroxyde semble être un bon compromis entre la cinétique et la quantité de matière première utilisée pour la réaction de polymérisation.

Nous avons ensuite expérimenté le ferrocène sur l'autre peroxyde, le di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate (EHP).

II.III.B.2. Utilisation du ferrocène sur l'EHP

Le ferrocène étant notre meilleur kicker parmi ceux testés, nous avons décidé de l'expérimenter sur l'autre pré-amorceur utilisé chez INEOS, le di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate (EHP), dans les mêmes conditions que le LPO. Compte tenu de la plus grande réactivité de l'EHP, et compte tenu des observations précédentes sur les phénomènes de désactivation qui peuvent être attribués à une décomposition trop rapide du peroxyde, les prélèvements ont été réalisés pour des temps réactionnels plus courts (à 10 et à 20 min) de manière à mieux appréhender un éventuel effet kicker. Les résultats sont représentés Figure II-17 ci-dessous :

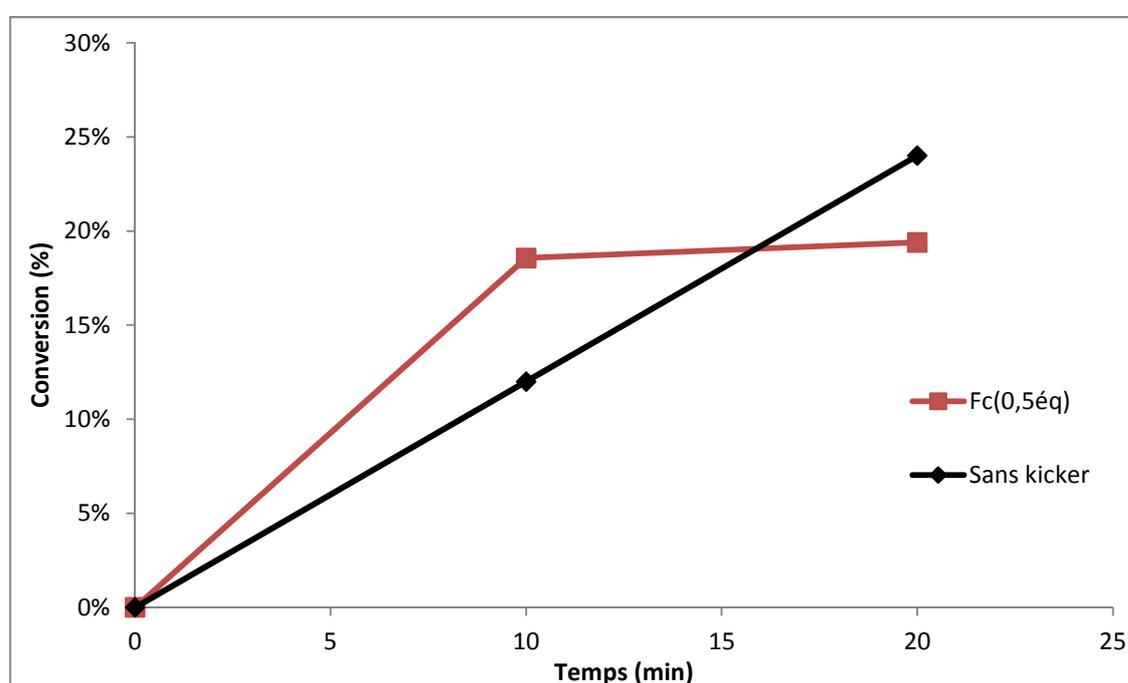


Figure II-17 : Conversion du VAc en fonction du temps en présence de ferrocène à 0,5 équivalent par rapport à l'EHP.

À nouveau, on constate que le ferrocène a un effet kicker significatif au début de la réaction suivi par un plafonnement de la conversion, ce qui pourrait s'expliquer par une décomposition totale du peroxyde lors de la phase initiale de la réaction de polymérisation comme dans le cas du LPO.

Une autre hypothèse pourrait être l'inhibition de la réaction de polymérisation par le produit d'oxydation du ferrocène, le ferricinium, déjà décrite avec d'autres complexes de fer par Islamova *et al.* [132] pour la polymérisation en masse du méthacrylate de méthyle en utilisant comme pré-amorceur le peroxyde de benzoyle ou l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et comme kicker une porphyrine de fer (III) ou de cobalt (III). Les auteurs mettent ainsi en évidence le

fait qu'en utilisant 1 équivalent de porphyrine de fer (III) par rapport à l'AIBN, ils constatent une inhibition quasi totale de la réaction de polymérisation, qu'ils justifient par la formation d'un complexe stable entre l'amorceur et les porphyrines conduisant à des espèces inactives.

Pour répondre à cette question, nous avons étudié l'effet du ferricinium sur la réaction de polymérisation de l'acétate de vinyle. Les résultats de cette expérience sont représentés ci-dessous (Figure II-18).

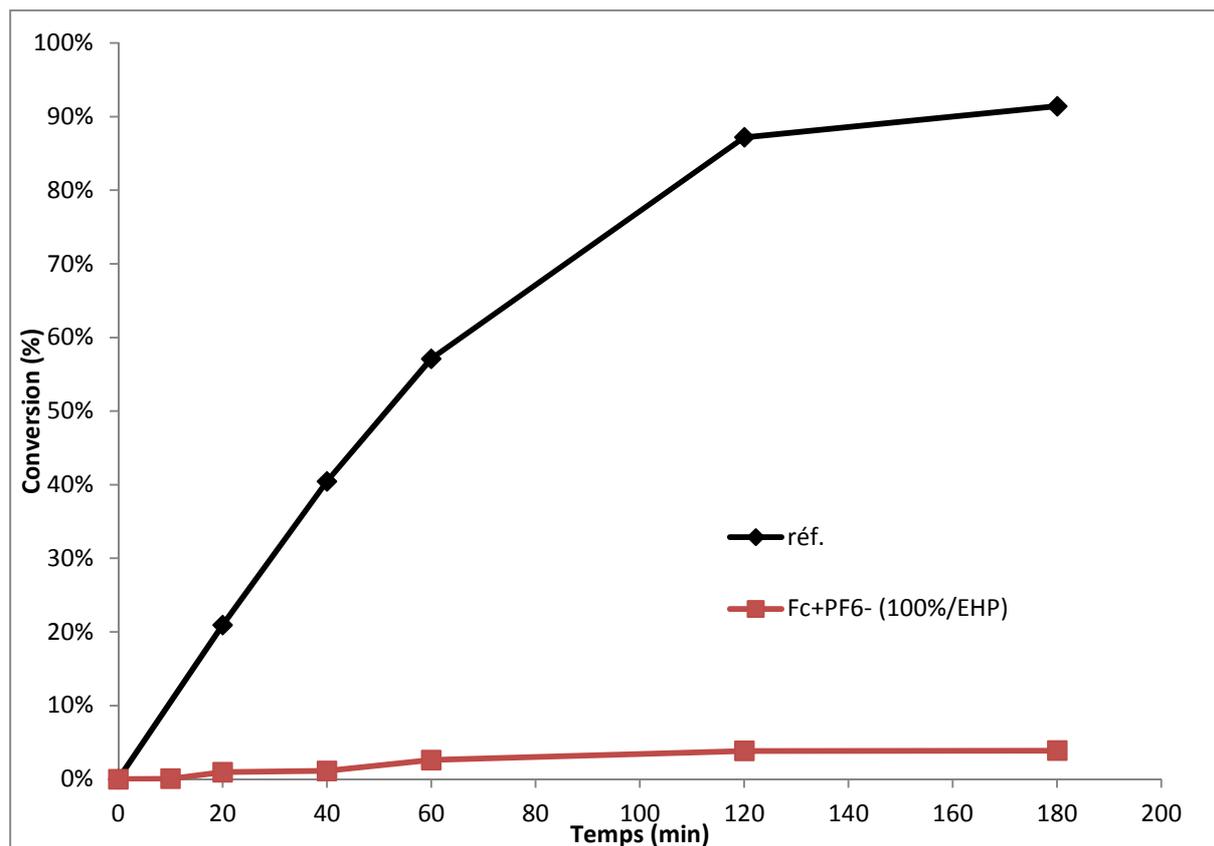


Figure II-18 : Conversion du VAc en présence de ferricinium 1 équivalent / EHP.

On observe que le ferricinium induit bien, comme proposé plus haut, une inhibition quasi totale de la réaction de polymérisation quand il est ajouté en rapport 1/1 molaire par rapport à l'EHP. Ceci étant, nous sommes en milieu dispersé et la nature du fer n'est pas la même que dans l'étude de Islamova *et al.* [132]. Néanmoins, le ferricinium a incontestablement un rôle négatif dans nos conditions expérimentales avec l'acétate de vinyle.

La suite de l'étude a donc consisté à optimiser la quantité de ferrocène pour pouvoir atténuer cet effet inhibiteur.

EHP et optimisation de la quantité de ferrocène

À diverses teneurs en ferrocène, les conversions à 10 et 20 minutes de réactions ont été comparées. Les résultats sont représentés Figure II-19 :

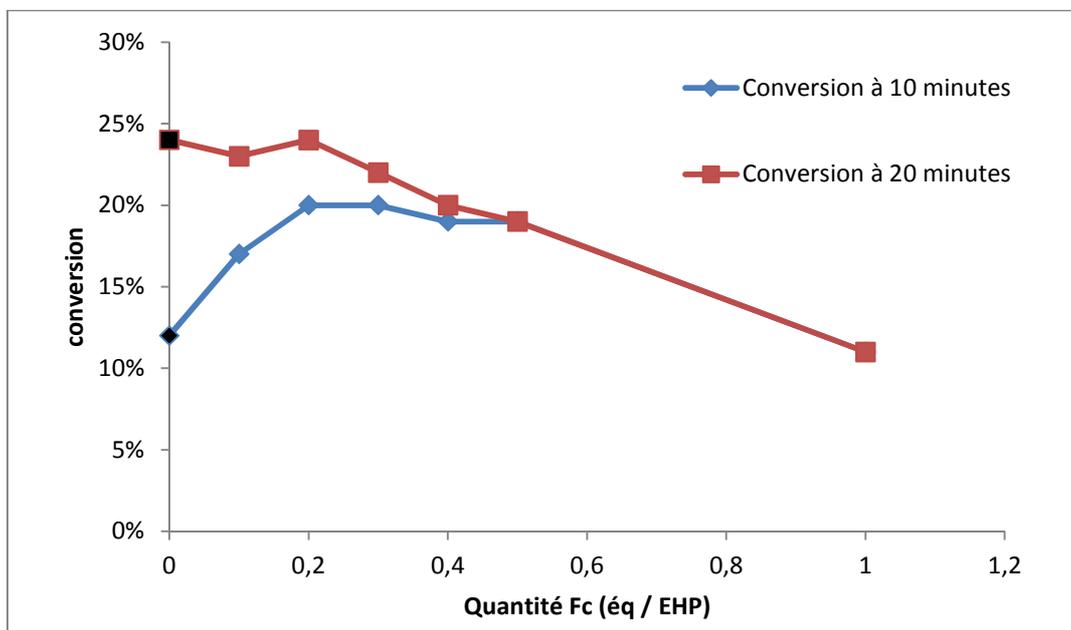


Figure II-19 : Optimisation de la quantité de ferrocène en présence du peroxyde EHP.

Entre 0 et 0,2 équivalent molaire de ferrocène par rapport au peroxyde EHP, la conversion augmente de façon constante. Après 0,3 équivalent molaire, la conversion commence à baisser, il semblerait donc que l'effet kicker du ferrocène commence à être contrebalancé par un probable effet inhibiteur du ferricinium à partir de cette valeur. Le phénomène est d'autant plus net que le temps de polymérisation augmente.

D'après ces résultats, le pourcentage optimal de ferrocène pour maintenir un bon effet kicker (effectif à 10 min) serait de l'ordre de 0,2 équivalent molaire par rapport au peroxyde EHP.

Par la suite, nous prendrons cette quantité comme référence et nous pourrons l'ajuster en la diminuant, puisque nous constatons que plus la quantité de ferrocène est basse moins le phénomène d'inhibition apparaît.

Une autre solution pour contrebalancer cet effet inhibiteur dû au ferricinium pourrait être l'addition d'un deuxième composé, comme co-kicker, servant à régénérer le ferrocène au fur et à mesure de sa consommation par réduction du ferricinium. Ce qui nous a amené à l'étude des kickers bi-composants ci-après.

II.III.C. Kickers bicomposants

Dans la section II.III.B concernant les kickers inorganiques, nous avons discuté du mode d'activation des peroxydes par ces derniers. Il s'agit d'une réaction redox par transfert mono électronique de type Haber-Weiss. Ainsi, à la fin de l'activation, le métal est sous une forme oxydée.

Pour maintenir l'activité du kicker, il est possible de l'associer à un co-kicker. Composé réducteur, ce co-kicker aura pour rôle de régénérer *in situ* le complexe métallique sous sa forme réduite afin qu'il réagisse à nouveau avec le peroxyde pour former un radical. L'un des réducteurs classiquement utilisés dans ce contexte est l'acide ascorbique, ou un de ses dérivés [32, 85, 86, 91], qui en s'oxydant réduit le complexe métallique, ici le ferricinium en ferrocène, selon l'équation suivante (Schéma II-9) :

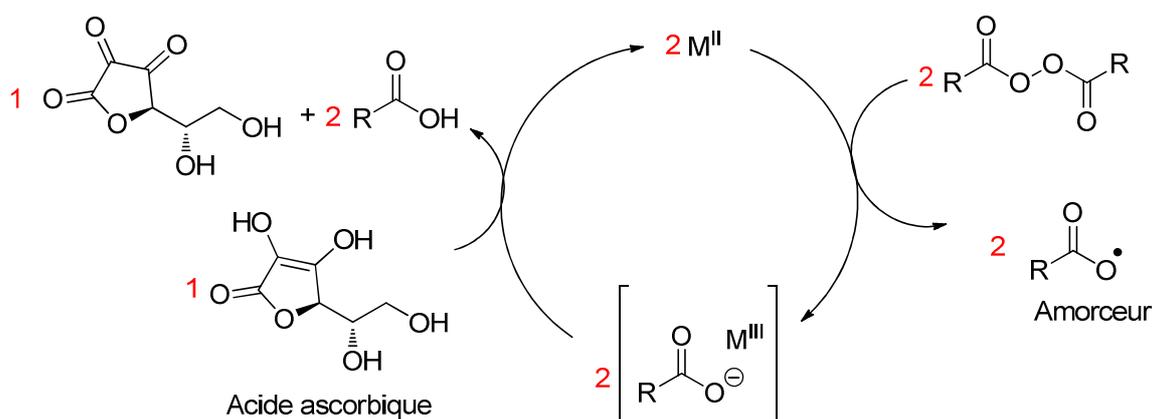


Schéma II-9: Utilisation de systèmes bi-composants comme kicker de peroxyde.

Ainsi, pour pouvoir décomposer la totalité du peroxyde, une quantité de 0,5 équivalent molaire d'acide ascorbique par rapport au peroxyde est théoriquement suffisante. Ce dernier produisant deux radicaux, une quantité de 0,5 équivalent molaire permettrait de décomposer 1 équivalent molaire de peroxyde.

Ce procédé a d'abord été expérimenté sur le LPO en utilisant les quantités optimisées de ferrocène déterminées précédemment à savoir 0,5 équivalent de ferrocène / LPO (cf **Figure II-16**).

II.III.C.1.LPO et kickers bicomposants

Dans le but d'améliorer la phase d'amorçage, le ferrocène a été associé au palmitate ascorbyle et à l'acide ascorbique. Les premières expériences menées avec le LPO, le ferrocène et l'acide ascorbique sont reportées sur la Figure II-20.

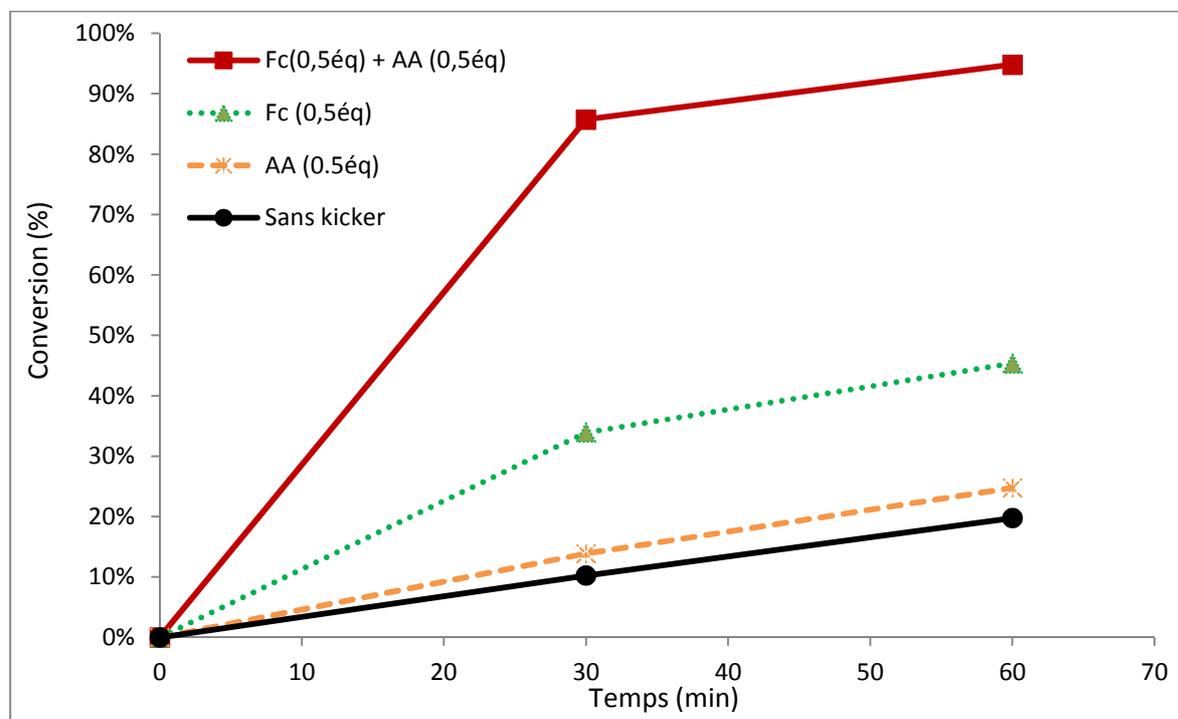


Figure II-20: Comparaison des courbes Fc, AA et Fc/AA.

Il est à noter que dans ces conditions, il n'y a pas de changement de coloration au cours de la réaction. Cela est une première indication du bon fonctionnement des réducteurs dans la régénération de l'ion ferricinium en ferrocène. En associant ce dernier à l'acide ascorbique (AA), la conversion augmente d'un facteur 8,6 au bout de 30 minutes de réaction par rapport à celle sans kicker. Étant donné que la conversion est presque totale avec le kicker à 30 minutes (88 % contre 10 % dans les conditions sans kicker), la réaction évolue très peu au cours des 30 minutes suivantes (95 % au bout d'une heure contre 20% en absence de kicker).

En procédant de la même manière avec le palmitate d'ascorbyle (PAA), on obtient les résultats (Figure II-21) :

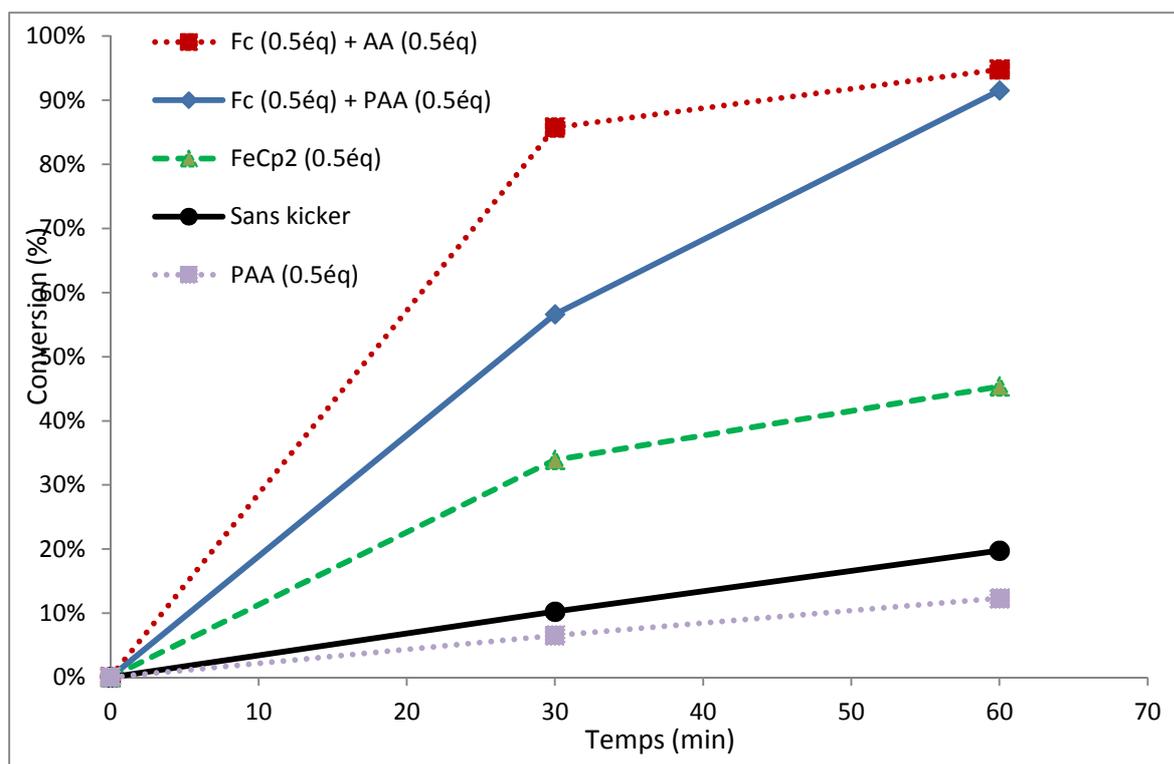


Figure II-21 : Comparaison des courbes Fc, PAA, Fc/AA et Fc/PAA.

Dans le cas du PAA, la conversion reste croissante entre 30 et 60 minutes, indiquant que dans ces conditions, l'ester a un rôle kicker amoindri par rapport à l'AA et en conséquence permet au peroxyde d'être présent en quantité encore suffisante après 30 minutes de réaction. Une hypothèse plausible serait une moindre solubilité du PAA dans l'eau par rapport à l'AA et donc un système qui fonctionne différemment. Mais, en tout état de cause, il joue son rôle de réducteur vis-à-vis du ferricinium.

Le ferrocène associé au palmitate d'ascorbyle dans des proportions 1 : 1 molaire induit une augmentation de la vitesse d'un facteur 5,7 contre 8,6 pour l'AA dans les mêmes conditions.

Les meilleurs résultats sont ainsi obtenus avec l'acide ascorbique, mais son dérivé palmitate n'est pas dénué d'intérêt. Lors de la transposition du procédé sur les unités d'INEOS à Mazingarbe, ce dernier doit être à considérer, car les solubilités relatives des réactifs sont différentes en milieu dispersé avec le VCM.

Compte tenu de la vitesse observée avec 0,5 équivalent de ferrocène, et de l'observation selon laquelle il était régénéré dans le milieu réactionnel, il nous a semblé opportun d'optimiser la quantité de fer de manière à pouvoir l'utiliser en quantités catalytiques.

Plusieurs raisons militent en ce sens :

- i) Le coût du ferrocène, qui même s'il n'est pas rédhibitoire, ne serait pas à négliger au final dans le procédé dans son ensemble
- ii) Le fait que le fer introduit dans le polymère pourrait donner au produit fini une coloration jaune indésirable au lieu d'avoir un matériau transparent.

La Figure II-22 ci-après compare les profils cinétiques obtenus avec des rapports 0,1 / 0,5 équivalents molaires respectivement de ferrocène et d'acide ascorbique par rapport au LPO.

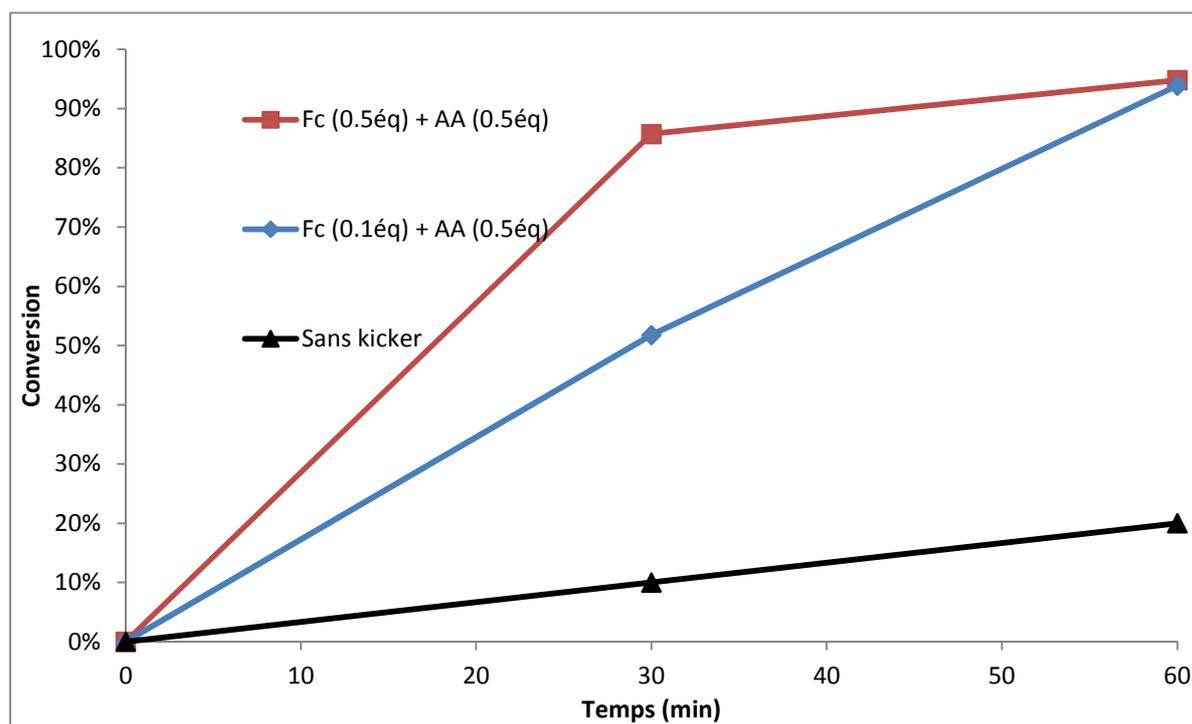


Figure II-22 : Comparaison des graphes avec des rapports molaires Fc /AA / LPO de 0,5 / 0,5 / 1 et 0,1 / 0,5 / 1.

La réaction avec des quantités catalytiques de ferrocène (10% / EHP) en association avec l'acide ascorbique offre des résultats très satisfaisants. On atteint 94 % de conversion après seulement 1 heure de réaction contre seulement 20 % dans les conditions sans kicker soit une augmentation d'un facteur 4,7.

De plus, le polymère obtenu dans les conditions catalytiques en ferrocène, par rapport au peroxyde, est très peu coloré et donc plus compatible pour une utilisation industrielle.

Au vu des résultats obtenus avec le ferrocène et l'acide ascorbique sur le peroxyde de lauroyle, nous avons expérimenté ce système kicker sur l'EHP, dans les mêmes conditions.

II.III.C.2. EHP : de l'effet synergique aux conditions catalytiques

Dans la section II.III.B.2, on observe qu'à forte concentration, le ferrocène montre un fort effet kicker suivi par un fort effet inhibiteur de son espèce oxydée associée, le ferricinium. À ce stade, nous avons déterminé la quantité optimum de ferrocène (0,2 équivalent molaire par rapport à l'EHP). Nous avons donc en première approche utilisée cette quantité associée à 0,5 équivalent d'acide ascorbique et de palmitate d'ascorbyle. Les résultats de ces expériences sont représentés Figure II-23.

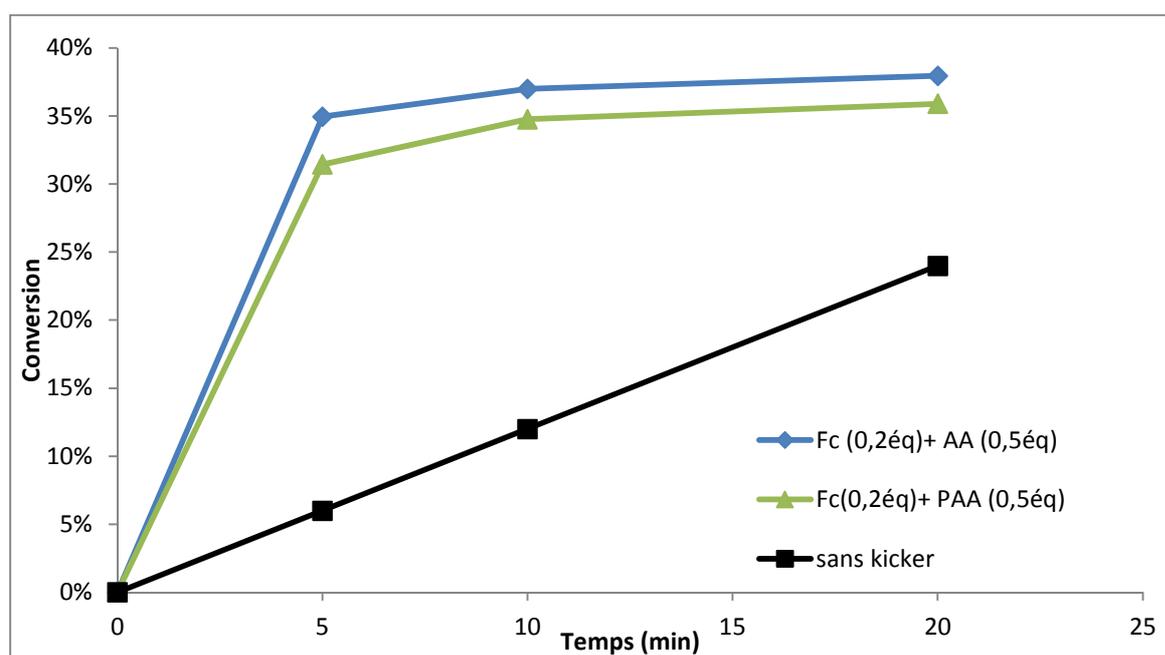


Figure II-23 : Utilisation du système kicker Fc / AA (ou PAA).

Les deux réducteurs donnent des résultats similaires. L'acide ascorbique est toutefois légèrement plus efficace que le palmitate d'ascorbyle, ce qui peut s'expliquer en considérant que ce dernier a été vu comme légèrement inhibiteur pour la réaction de polymérisation de l'acétate de vinyle (cf section II.III.A.2). Nous constatons également que la conversion au bout de 5 minutes de réaction en présence de kicker est largement supérieure à celle de la réaction sans kicker.

Au cours de l'expérience avec le système kicker, le milieu réactionnel reste jaune (couleur du ferrocène en solution), il n'y a donc au premier abord pas du tout ou très peu de ferricinium dans le milieu réactionnel, ce qui correspond au fait que le réducteur soit mis en large excès. En revanche, la réaction en présence de kicker plafonne très rapidement à environ 35 % de conversion et n'évolue plus. Ceci pourrait s'expliquer par la rapide et totale décomposition du

peroxyde au cours des premières minutes de la réaction. Une grande partie des radicaux formés seraient ainsi perdus à cause de réactions de recombinaisons. Le phénomène de plafonnement est observé aussi bien avec l'AA (hydrosoluble) qu'avec le PAA (organosoluble), ceci indique qu'il ne s'agit pas d'une migration du ferricinium qui échapperait au réducteur. Tout se passe comme si la réaction de décomposition des peroxydes était finalement trop rapide et qu'une partie ne servait pas à amorcer la croissance de chaînes. Optimiser la quantité de ferrocène semble être la solution pour mieux contrôler cette étape.

a. Optimisation du système ferrocène / acide ascorbique

Afin de pallier le problème de plafonnement, nous avons diminué à nouveau la quantité de ferrocène. Nous avons donc effectué un screening en réalisant des réactions avec des quantités variables de ferrocène en présence d'acide ascorbique. Les résultats sont représentés Figure II-24 ci-dessous :

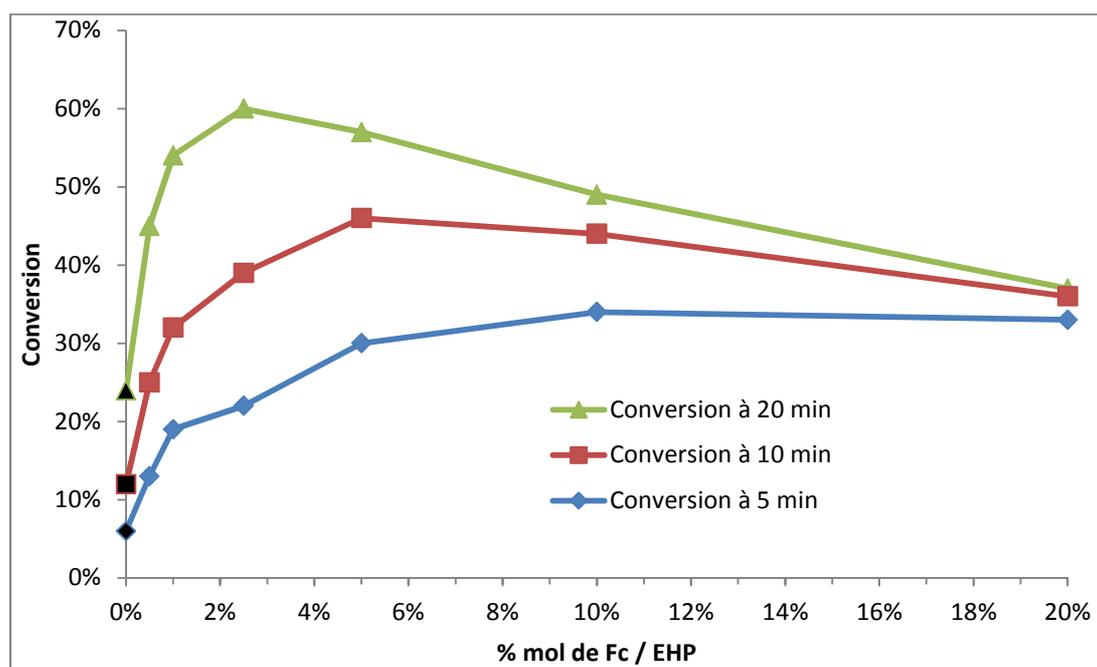


Figure II-24 : Optimisation du système Fc / AA en présence d'EHP.

La Figure II-24 renseigne sur le déroulement de la réaction de polymérisation en présence de quantité croissante de ferrocène (Fc) et de quantité fixe d'AA (50% molaire / EHP par expérience).

Au bout de 5 minutes de réaction, la conversion augmente avec la quantité de Fc avec un maximum atteint à partir de 10% molaire par rapport à l'EHP qui conduit à une conversion de

34% contre 6% pour la réaction de référence sans kicker (point noir - courbe bleu, Figure II-24).

À 10 minutes, le maximum de conversion est atteint à partir de 5% / molaire de Fc par rapport à l'EHP avec une conversion de 46% contre 12% pour la réaction sans kicker. Au-dessus de 5% molaire de Fc, la conversion baisse et la réaction avec 20% molaire de Fc montre une conversion qui évolue très peu (33% à 5 minutes et 36 % à 10 minutes). Ceci pourrait s'expliquer par les hypothèses selon lesquelles la quasi-totalité du peroxyde est décomposée pendant les toutes premières minutes de la réaction et/ou qu'il y ait compétition entre l'effet kicker du ferrocène et inhibiteur du ferricinium. Le réducteur étant mis en excès, la première hypothèse semble la plus probable. Pour vérifier ces hypothèses, il serait intéressant d'effectuer une expérience de consommation du pré-amorceur.

Après 20 minutes de réaction, plus la concentration en ferrocène est importante, plus la conversion est faible. En fait, il y a un effet de plafonnement qui commence à apparaître déjà après 10 minutes de réaction et qui est amplifié avec le temps. Les expériences avec 0,5%, 1% et 2,5% molaires de Fc continuent à évoluer et semblent moins sujettes aux phénomènes de plafonnement. Ceci pourrait s'expliquer par une décomposition plus lente du peroxyde, la quantité de ferrocène étant faible.

Ainsi, avec des quantités de ferrocène supérieures à 2,5 % molaire / EHP, la vitesse initiale augmente, mais la réaction ne va pas à son terme et avec des quantités inférieures ou égales à 2,5% molaire de ferrocène, la vitesse initiale diminue, mais la conversion finale est améliorée. Le meilleur compromis effet kicker / diminution maximum de l'inhibition (effet de plafonnement), est obtenu avec 2,5 % de ferrocène et 50 % molaire d'acide ascorbique par rapport à l'EHP.

Il fallait ensuite étudier la réaction dans sa globalité afin de s'assurer que l'effet de plafonnement n'intervient pas pour des temps de réaction plus longs. Des expériences ont donc été menées à des teneurs de 2,5, 1 et 0,5% molaires de Fc/EHP pour un temps de réaction étendu à 3h. Les résultats sont représentés Figure II-25 :

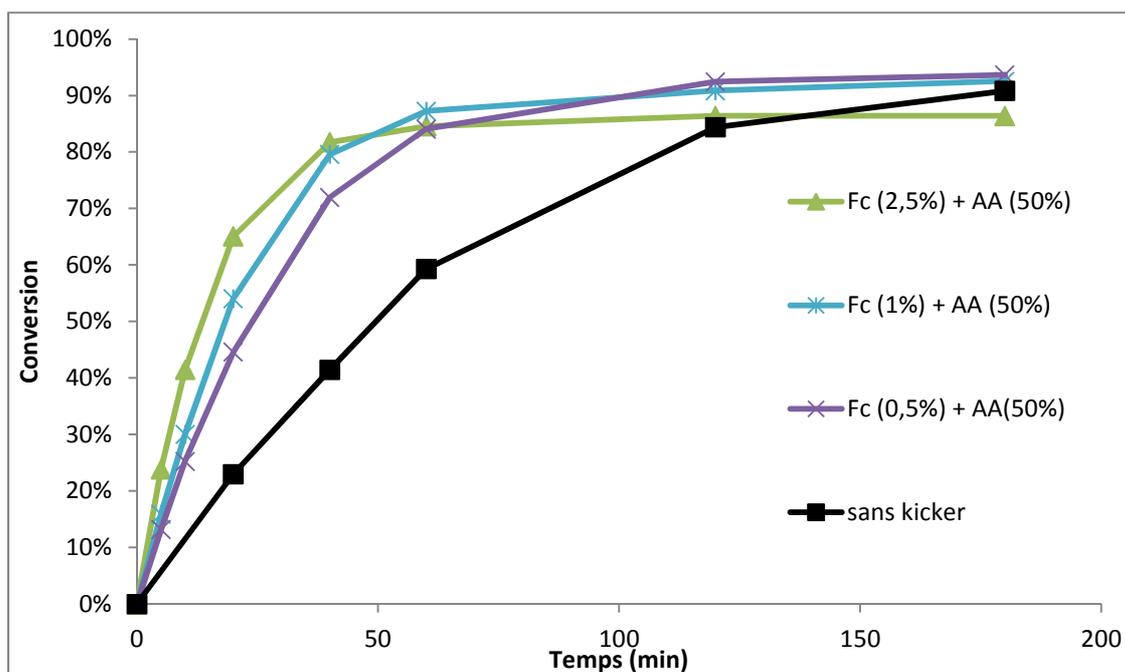


Figure II-25 : Utilisation du système kicker en présence de différentes concentrations de Fc.

Dans ces conditions, la réaction est continuellement accélérée et aucun effet de plafonnement de la conversion n'est observé pendant les premières minutes de la réaction entre 0 et 2 heures. Dans ce laps de temps, le système kicker avec 2,5 % molaire de ferrocène / EHP est meilleur que les systèmes avec 1 % et 0,5 %.

Au fil de la réaction, la tendance s'inverse (vers 50 min), le système catalytique avec 1% molaire de ferrocène offre alors un meilleur compromis. La conversion du VAc est de 87 % au bout de seulement une heure réaction contre 2 h pour la réaction sans kicker pour atteindre la même conversion. La réaction avec 0,5% molaire de Fc n'est pas dénuée d'intérêt puisqu'elle passe au-dessus de celle à 1% en fin de réaction. Mais, il faut 1h de réaction supplémentaire pour obtenir une conversion quasi totale, ce qui n'est pas souhaitable d'un point de vue industriel.

La quantité de 1 % molaire de ferrocène / 50 % acide ascorbique dans le système catalytique s'avère être le meilleur compromis pour la polymérisation du VAc avec le peroxyde EHP.

Après l'optimisation de la quantité de ferrocène, nous nous sommes intéressés à la quantité d'acide ascorbique à mettre en œuvre.

b. Optimisation de la quantité d'acide ascorbique

La diminution de la quantité de ferrocène à 1 % molaire / EHP a permis de rendre la réaction plus rapide, et ce tout au long de la polymérisation. Nous avons repris à ce stade l'optimisation de la quantité d'acide ascorbique.

Pour mener la réaction à son terme et maintenir l'activation à chaque instant, la quantité d'acide ascorbique devient alors cruciale, puisque celui-ci a pour rôle de régénérer le ferrocène à partir du ferricinium formé après réaction avec le peroxyde. Pour pouvoir comparer les réactions, les conversions après 1 h et 2 h de réaction seront prises comme références. Ce temps correspond à la conversion maximale obtenue en présence de 1 % molaire de ferrocène et 50 % molaire d'acide ascorbique en fonction du peroxyde EHP (cf Figure II-25). Le résultat des expériences en faisant varier la quantité d'acide ascorbique de 0 à 200 % (2 éq. vs EHP) est représenté Figure II-26. Le test avec 2 éq de réducteur/EHP permet de visualiser les effets d'une surabondance de réducteur sur la réaction.

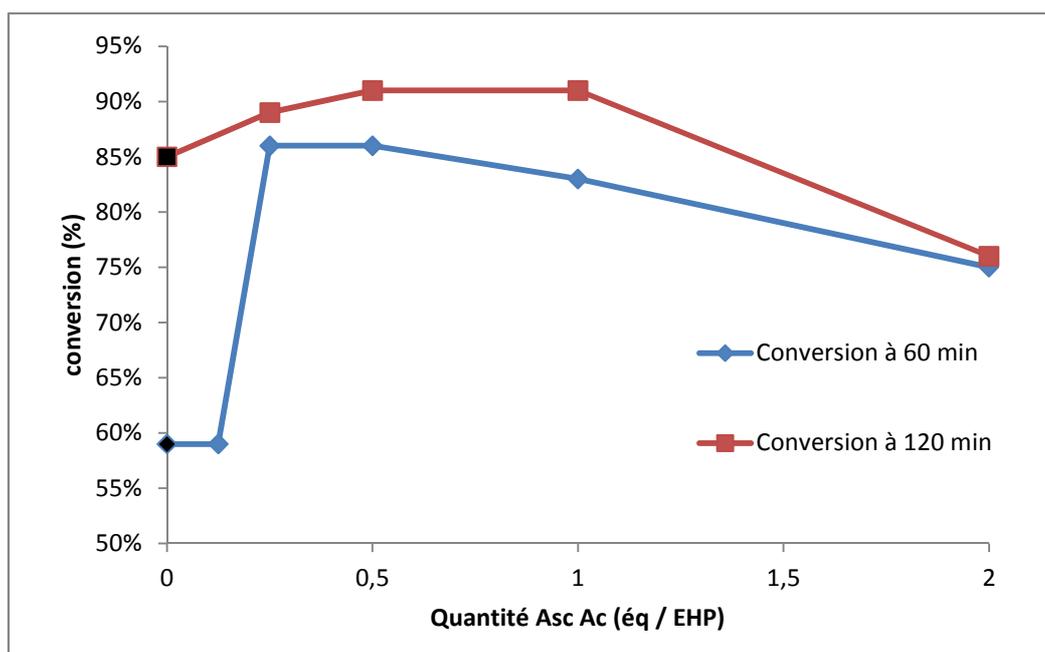


Figure II-26 : Utilisation du système kicker Fc/ AA en présence de différentes concentrations d'AA.

Entre 0 et 25 % molaire d'acide ascorbique par rapport à l'EHP, le système catalytique ne tourne pas au maximum de ses capacités. Après une période initiale très rapide, entre 0 et 60 minutes, la conversion marque le pas et passe même en dessous de la réaction sans kicker, 71% contre 85% (point noir vs vert, conversion à 120 minutes Figure II-26).

À partir de 25 % jusqu'à 50 % molaire d'acide ascorbique / EHP, les performances sont maximum. Au-dessus de 50 % molaire, il n'y a pas de réelle amélioration de la cinétique et au-delà de 100 % molaire / EHP, la vitesse diminue probablement à cause des réactions de recombinaison dues à une surabondance de radicaux dans le milieu réactionnel.

Il ressort de ces études que la quantité optimum d'acide ascorbique se situe entre 25 et 50 % molaire par rapport au peroxyde.

c. Utilisation du ferricinium et d'autres types de ferrocène

Nous avons montré précédemment que le ferricinium avait un effet inhibiteur sur la polymérisation de l'acétate de vinyle (cf. Figure II-18).

En revanche, étant donnée sa solubilité dans l'eau, l'utilisation de ce sel au départ en lieu et place du ferrocène permettrait de simplifier les conditions expérimentales dans le cas du chlorure de vinyle notamment lors du chargement du réacteur de polymérisation. Le ferricinium ($E^\circ = 0,41V$) et l'acide ascorbique ($E^\circ = -0,29$), étant tous deux hydrosolubles, pourraient être introduits en même temps que les autres additifs de la réaction de polymérisation sans aucune modification du mode opératoire utilisé au niveau du procédé industriel. Le ferrocène, qui est la molécule active dans le système catalytique, serait formé *in situ* par réduction du ferricinium par l'acide ascorbique.

Afin de vérifier l'effet réducteur de l'acide ascorbique sur le ferricinium, deux réactions ont été menées en parallèle. Les deux expériences ont été réalisées en présence de ferricinium et l'acide ascorbique est ajouté 30 minutes après le début de la réaction sur l'une des expériences uniquement. Pour ces tests, nous sommes partis sur nos conditions standard de travail, c'est-à-dire avec 2,5 % molaire de ferrocène par rapport au peroxyde EHP. Le but ici est d'observer sans ambiguïté l'effet de l'AA dès son ajout d'où le choix de la quantité de 2,5% molaire de Fc /EHP. Les résultats de ces expériences sont représentés Figure II-27.

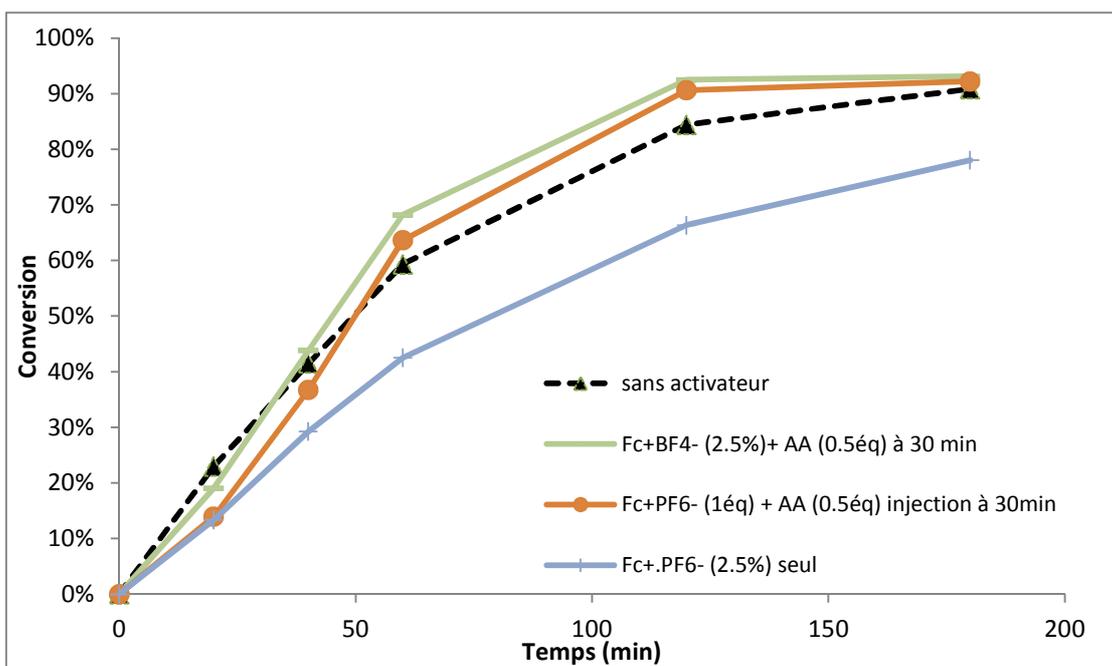


Figure II-27 : Association du ferricinium à l'acide ascorbique (ajout à 30 min) en présence d'EHP.

En comparant la courbe noire sans kicker et la courbe bleue en présence uniquement de ferricinium, l'effet inhibiteur de ce dernier est confirmé malgré les faibles quantités utilisées (2,5% molaires / EHP).

L'ajout d'acide ascorbique permet donc d'empêcher l'effet inhibiteur et d'augmenter la conversion, mais, plus intéressant encore, de retrouver un effet kicker dépassant même la courbe sans kicker (quoiqu'inférieur à celui observé avec la même quantité de fer, mais sous forme ferrocène dès le départ, cf Figure II-25). L'acide ascorbique a donc bien un rôle réducteur auprès du ferricinium et contribue à former du ferrocène *in situ*.

Par ailleurs, il est à noter que le mélange réactionnel, en présence du système binaire ferricinium / acide ascorbique, reste jaune tout le long de la réaction : cela confirme que le ferricinium initialement bleu est bien réduit en ferrocène.

Le changement du contre-ion du ferricinium, PF_6^- par BF_4^- , permet d'améliorer très légèrement la conversion, mais nous restons dans le même ordre de grandeur.

Une fois la réduction du ferricinium par l'acide ascorbique confirmée, nous avons voulu comparer ces résultats avec le système ferrocène / acide ascorbique sur le plan cinétique. Les résultats de ce test sont représentés Figure II-28.

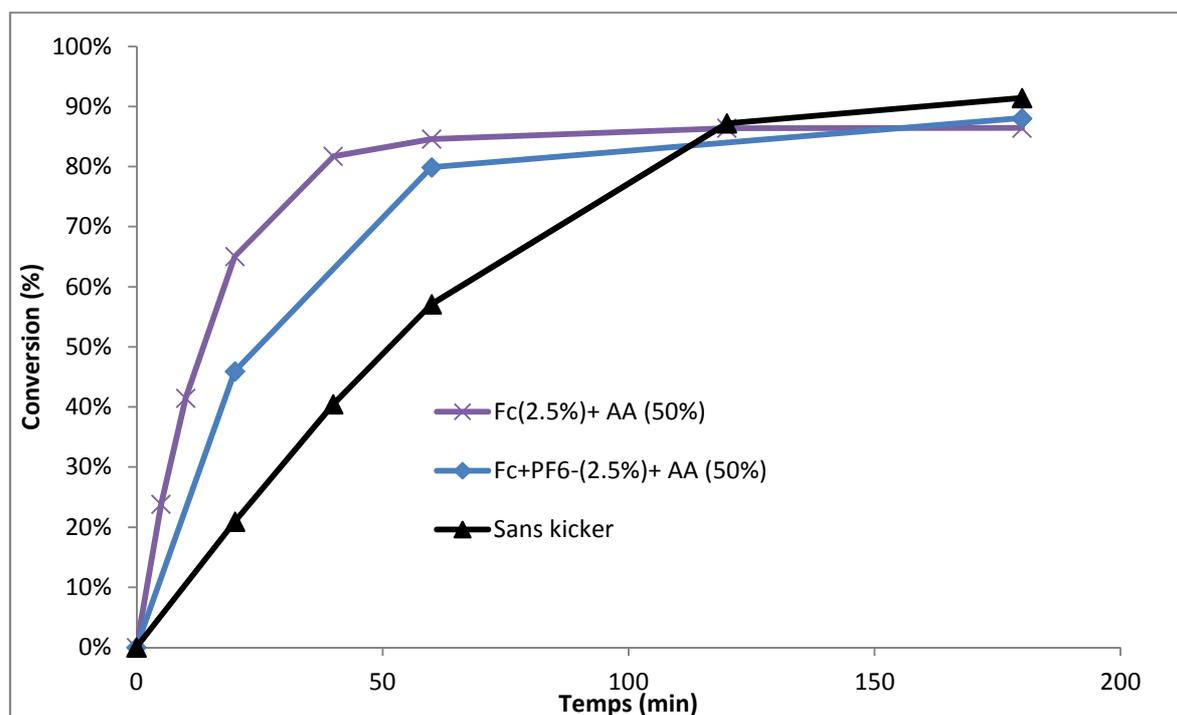


Figure II-28 : $Conv = f(t)$ en présence du système Fc / Asc vs Fc^+ / AA .

La vitesse initiale de la réaction avec le ferrocène est supérieure à celle en présence de ferricinium, bien que l'acide ascorbique joue le rôle de réducteur (courbe bleue vs violet). Avec le ferrocène, le maximum de conversion est atteint plus rapidement (au bout d'une heure). Cependant un effet kicker est observé dans les deux cas (85% de conversion pour Fc vs 80% pour Fc^+). La différence peut être attribuée au fait que le ferricinium doit préalablement être réduit avant de jouer son rôle de kicker, ce qui n'est pas le cas du ferrocène.

Le changement de contre-ion, PF_6^- par BF_4^- , n'a pas d'effet significatif sur le comportement de la réaction et nous avons toujours cet effet de plafonnement qui est légèrement moins important dans le cas du ferricinium.

La réactivité du ferrocène et du ferricinium dans le système kicker étant différente, il était opportun ici de vérifier les effets d'une modification de structures du ferrocène afin d'en mesurer les effets sur la cinétique de polymérisation. Cette modification du ferrocène se répercuterait sur le ferricinium résultant conduisant à une modification de la disponibilité de ce dernier dans les phases aqueuses ou organiques. Nous avons ainsi expérimenté d'autres types de ferrocènes substitués. Ci-dessous la structure de ces ferrocènes (Schéma II-10) :

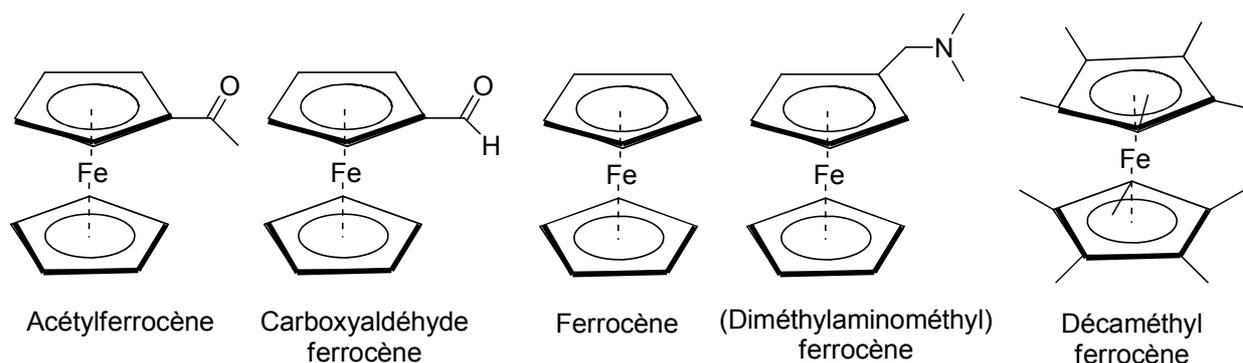


Schéma II-10 : Structures du ferrocène et ses dérivés

L'acétylferrocène $[\text{Fc}(\text{COCH}_3)]$ et le carboxaldéhyde ferrocène $[\text{Fc}(\text{CHO})]$ sont des ferrocènes fonctionnalisés par un groupement attracteur, respectivement une cétone et un aldéhyde, sur l'un des ligands cyclopentadiényles. Le diméthylaminométhyl ferrocène $[(\text{NMe}_2)\text{Fe}(\text{Cp}_2)]$ et le décaméthylferrocène (DMFc) représentent les ferrocènes riches en électrons utilisés dans cette étude.

Le résultat des expériences avec les ferrocènes substitués dans lequel le fer est appauvri en électrons est représenté Figure II-29 ci-dessous :

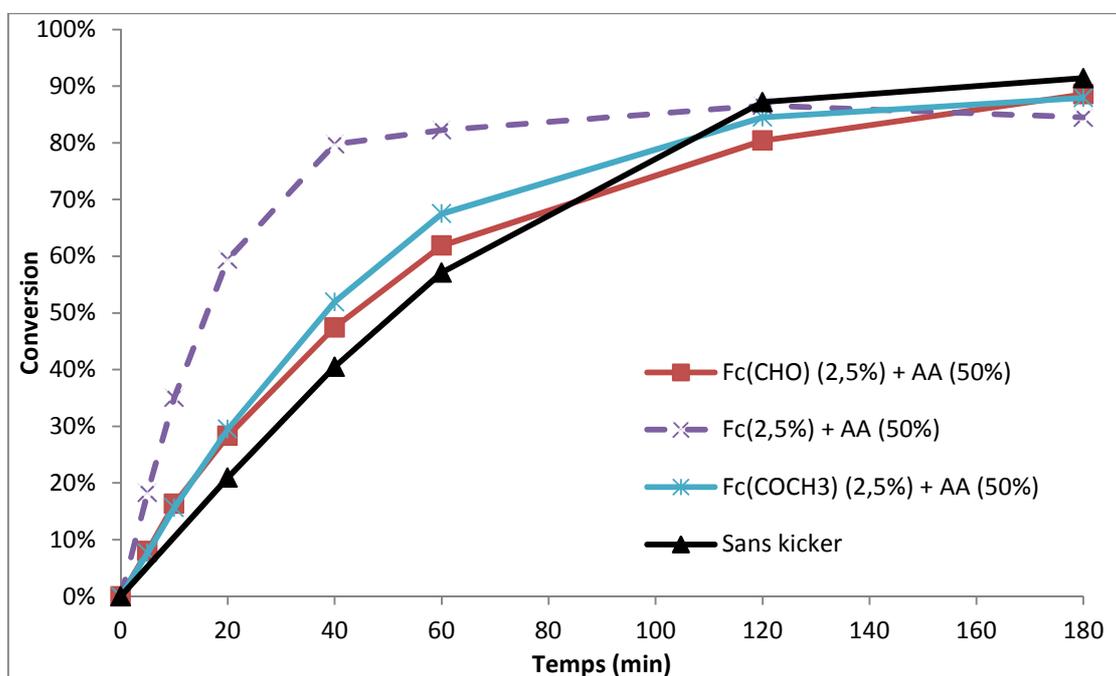


Figure II-29 : Comparaison entre le ferrocène et ses dérivés pauvres en électrons.

Le ferrocène présente un effet kicker clairement supérieur à l'acétylferrocène $\text{Fc}(\text{COCH}_3)$, qui lui offre cependant de meilleurs résultats par rapport au ferrocène carboxyaldéhyde $\text{Fc}(\text{CHO})$.

Ce résultat pourrait s'expliquer par la différence de potentiel standard redox $\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$ entre le Fc et le $\text{Fc}(\text{COCH}_3)$ qui sont respectivement de 0,41 et 0,68 V [133]. Ainsi, le Fc apparaît être plus réductible que le $\text{Fc}(\text{COCH}_3)$, ce qui expliquerait la différence de réactivité en tant que kicker. Il semblerait que le $\text{Fc}(\text{CHO})$ agisse de la même manière. De façon générale, il semblerait que les dérivés de ferrocène pauvres en électrons conduisent à une activation moindre comparée au ferrocène classique. Cela paraît logique, ils sont moins facilement oxydables donc moins réactifs sur le pré-amorceur

Par la suite, nous avons réalisé des expériences avec des dérivés du ferrocène contenant des groupements amines ou méthyles sur les ligands cyclopentadiényle, qui à l'inverse enrichissent le complexe de fer sur le plan électronique et doivent rendre ce dernier plus facilement oxydable, et a contrario sa forme oxydée plus difficilement réductible. Les résultats obtenus avec ces ferrocènes sont représentés Figure II-30:

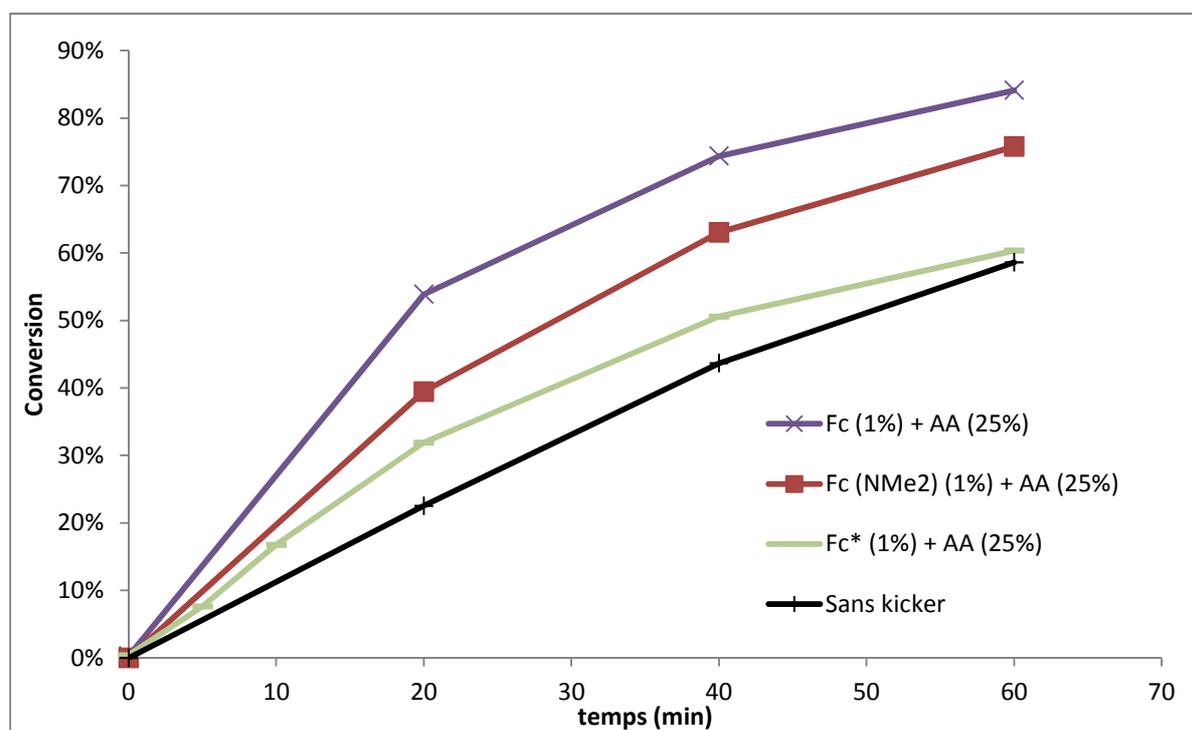


Figure II-30 : Comparaison entre le ferrocène et ses dérivés riches en électrons.

En remplaçant le ferrocène par un de ses dérivés riches en électrons, le décaméthylferrocène (DMFc) ou le diméthylaminométhylferrocène (NMe_2) Fe (Cp_2), la conversion est plus élevée que la réaction de référence sans kicker, mais elle demeure moindre par rapport au ferrocène. Cette baisse semble d'autant plus importante que le ferrocène est riche en électrons. Ainsi, le DMFc est moins bon kicker que le (NMe_2) Fc qui à son tour est moins bon kicker que le

ferrocène. Ceci est surprenant dans la mesure où le potentiel redox $\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$ du DMFc est de -1,2 V [133] contre 0,41 pour le ferrocène [133]. En toute logique, le DMFc devrait être le kicker le plus actif, car ayant le potentiel redox le plus bas. Toutefois, Sigaeva *et al.* [133] ont décrit la polymérisation en masse du méthacrylate de méthyle (MMA) en présence de BPO et de différents métallocènes, les énergies d'activations de la polymérisation sont consignées dans le tableau ci-dessous (Tableau II-8) :

Système d'amorçage	$E_{a,p}$, kJ/mol
BPO	81,9
Fc	37,5
DMFc	48,0

Tableau II-8 : Énergies d'activation de la polymérisation du MMA amorcée par le BPO en présence de métallocène.

$[\text{BPO}] = [\text{M}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ selon Sigaeva *et al.* [133].

On observe que le système BPO-Fc est plus efficace que le système BPO-DMFc. En conclusion, Sigaeva *et al.* [133] suggèrent que l'activité du métallocène ne semble pas être directement liée à son pouvoir réducteur, mais aussi à l'énergie de décomposition du complexe BPO-métallocène qui constitue la première étape avant la décomposition du peroxyde.

Dans notre système EHP-Fc, en plus de ces considérations redox, il faut considérer également la solubilité relative des différents métallocènes dans le milieu réactionnel. Le Fc avec un Log P de 3,5 [120] est beaucoup plus hydrosoluble que le DMFc (log P de 4,64). On doit aussi considérer la réductibilité de l'espèce ferricinium résultante par l'acide ascorbique qui est sans doute moindre vs le ferricinium classique. Sigaeva *et al.* n'ont pas considéré cet aspect, car ils n'utilisent pas de kicker bi-composant dans leur réaction.

En conclusion de ces essais, nous privilégierons par la suite l'utilisation du ferrocène par rapport à ses autres dérivés substitués, en association avec l'acide ascorbique. Néanmoins, toutes les expériences menées ont permis de mettre en place une boîte à outils qui nous sera utile lors de la transposition de ce procédé au chlorure de vinyle.

L'aspect cinétique ayant été largement étudié, nous nous sommes alors intéressés à quelques caractéristiques des polymères obtenus en présence de ce système kicker afin d'examiner son éventuel impact sur les propriétés de cette dernière.

d. Analyse du polymère par SEC

La masse molaire moyenne en poids du polymère a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le THF à 40 °C. L'étalonnage ayant été réalisé avec des échantillons de polystyrène, les masses molaires nécessitent d'être corrigées en appliquant l'équation de Mark-Houwink ci-dessous, avec $[\eta]$ étant la viscosité intrinsèque en ml.g^{-1} .

$$[\eta] = K * M_v^\alpha$$

$$\text{Poly - Sty: } \alpha = 0,725 ; \quad K = 1,1 * 10^{-4} \text{ ml.g}^{-1} \quad [134]$$

$$\text{Poly - VAc : } \alpha = 0,708 ; \quad K = ? \quad [134]$$

La Figure II-31 montre l'évolution de la masse molaire moyenne en masse \overline{M}_w du PVAc en fonction de la concentration de Fc toujours associé à 50% molaire d'AA.

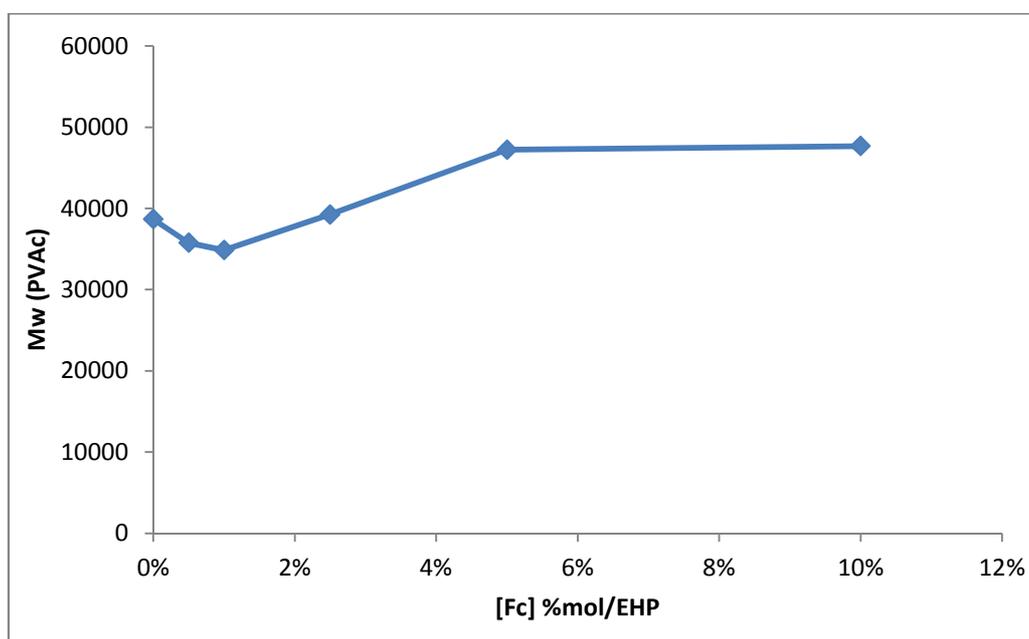


Figure II-31 : Évolution de la masse molaire du PVAc en fonction de la concentration de Fc.

La Figure II-32 montre l'évolution de la dispersité (\mathcal{D}) en fonction de la quantité de Fc.

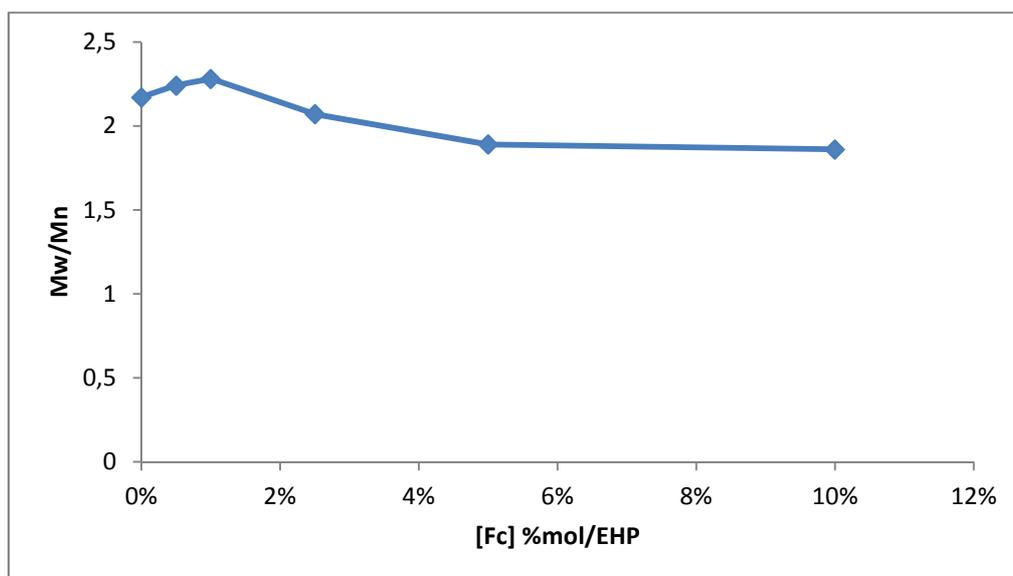


Figure II-32 : Évolution de M_w/M_n en fonction de la concentration de Fc.

Entre 0 et 1% molaire de Fc / EHP, la masse molaire en masse (\overline{M}_w) semble plus basse. Avec 2,5% molaire de Fc, M_w est dans le même ordre de grandeur que la réaction sans kicker. Au-delà, M_w augmente.

La dispersité semble être l'inverse de la masse molaire moyenne en masse. Ainsi, les faibles concentrations en ferrocène conduisent à des dispersités légèrement plus élevées que les fortes concentrations (2,28 contre 1,86).

Ceci semble étonnant dans la mesure où plus la quantité de ferrocène augmente, plus le nombre de chaînes amorcées devrait être important conduisant ainsi à une masse molaire plus petite et éventuellement une dispersité plus grande (selon le mode de terminaison du monomère). C'est le cas par exemple dans la polymérisation du MMA en masse [107]. À nouveau, le milieu hétérogène dans lequel évolue la réaction peut influencer sur tous ces paramètres ce qui expliquerait peut être nos résultats.

II.IV. Variation de quelques paramètres expérimentaux

Nous avons montré que la polymérisation de l'acétate de vinyle en milieu dispersé pouvait être activée par le système ferrocène / acide ascorbique. Nous avons ensuite voulu savoir si ce système kicker gardait son efficacité dans des conditions expérimentales différentes, à savoir en milieu réactionnel sans solvant (polymérisation en masse ou « bulk ») ou encore en utilisant d'autres types d'amorceurs comme le peroxyde de benzoyle (BPO). Nous avons discuté précédemment de la polymérisation du MMA en présence de ferrocène et de BPO

décrite par différents auteurs [100, 107, 133], il nous a semblé intéressant de comparer notre système kicker à celui de ces auteurs sur le monomère VAc puis sur le MMA et le styrène.

II.IV.A. Polymérisation de l'acétate de vinyle en masse

Le système kicker Fc / AA décrit précédemment offre de très bons résultats pour la polymérisation de l'acétate de vinyle en milieu dispersé. Nous avons voulu en un premier temps vérifier son efficacité pour la polymérisation en masse, c'est-à-dire sans solvant.

L'usage du ferrocène seul pour la polymérisation en masse du MMA avec du peroxyde de benzoyle comme pré-amorceur est largement décrit dans la littérature [100, 107, 130]. Pour évaluer le système kicker développé précédemment, nous avons réalisé la polymérisation en masse de l'acétate de vinyle avec le peroxyde de benzoyle en présence de notre système kicker (1% molaire de Fc et 50% d'AA). Le peroxyde de benzoyle a été choisi à la place de l'EHP à cause de la grande réactivité de ce dernier à l'état natif conduisant à des problèmes de stockage. Il est donc de fait difficilement accessible dans le commerce. Les résultats obtenus avec le BPO sont représentés sur la Figure II-33 :

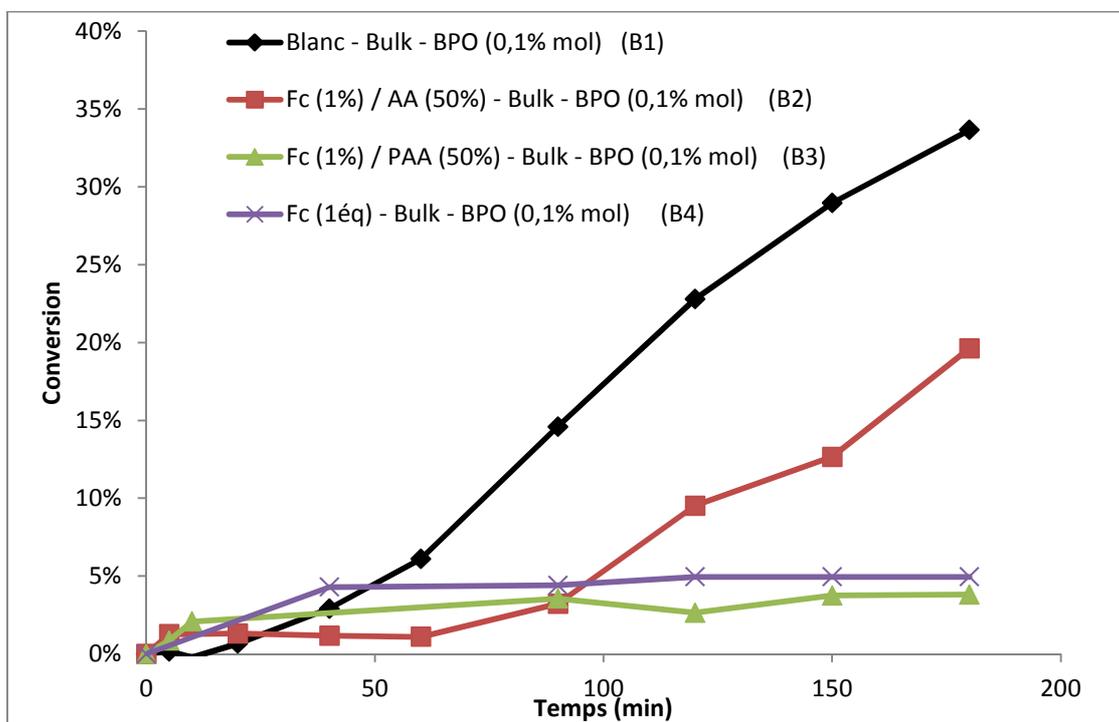


Figure II-33: Polymérisation en masse du VAc en présence du système kicker Fc/AA associé au peroxyde de benzoyle.

Concernant la réaction sans kicker (B1), on observe une période d'induction d'environ 20 minutes avant que la réaction démarre. Il semblerait que l'ajout d'un système avec un ratio 1 :

1 équivalent molaire de Fc par rapport au BPO supprime la période d'induction (B4). Cependant, la réaction fonctionne mal et plafonne très rapidement à environ 5% de conversion. Cela rejoint les hypothèses que nous avons faites précédemment à savoir que la totalité du peroxyde est décomposée dans les premières minutes de la réaction ou bien que le ferricinium joue un rôle d'inhibiteur une fois qu'il est formé.

En utilisant le ferrocène à 1 % molaire par rapport au BPO en association avec l'acide ascorbique ou son dérivé organosoluble palmitate, la période d'induction est là aussi supprimée (B2 et B3, Figure II-33). Puis la réaction est stoppée pendant quelques minutes et redémarre ensuite dans le cas où l'acide ascorbique est utilisé, mais globalement le système kicker est moins efficace que la réaction sans kicker (B1).

Le système kicker ayant un effet activateur seulement au début de la réaction de polymérisation en masse, il est possible qu'avec quelques optimisations, il conduise à de meilleurs résultats, mais ceci sort du cadre de notre étude.

Avant d'aborder l'étude de la polymérisation du chlorure de vinyle, nous avons réalisé des expériences sur des monomères autres que l'acétate de vinyle, afin de vérifier si ce système kicker pouvait être transposé facilement à un autre monomère. Notre choix s'est porté sur le méthacrylate de méthyle (MMA) et le styrène, tous deux, à l'image de l'acétate de vinyle, très facilement manipulables au laboratoire du fait de leurs propriétés physiques. Pour pouvoir mener à bien ces réactions et surtout pour pouvoir comparer les résultats, seule la nature du monomère sera modifiée.

II.IV.B. Polymérisation en suspension du styrène et du MMA.

II.IV.B.1. Styrène

Concernant le styrène, la plupart de nos tests de polymérisation de ce monomère se sont soldés par un échec. Nous l'avons d'abord expérimenté à 53°C dans les mêmes conditions que l'acétate de vinyle en milieu dispersé avec 0,1 % molaire d'EHP par rapport au monomère. Ni la réaction de référence sans kicker, ni celle en présence de kicker n'ont fonctionnées. La réaction a ensuite été réalisée à différentes températures, mais là aussi sans succès.

Nous avons alors augmenté la température de la réaction, de 53 à 70°C, ce qui n'a pas été concluant. Puis la quantité d'amorceurs a été multipliée par 10 et 100. Sur ces deux dernières

expériences, la réaction sans kicker donne des conversions de 33 % et 84 % au bout de 3 heures de réaction respectivement avec 1% molaire et 10% molaire d'EHP par rapport au styrène. En rajoutant le système kicker, composé de 1 % de ferrocène et 50 % d'acide ascorbique sur la réaction contenant 10% molaire d'EHP à la température de 70 °C, on obtient les résultats représentés Figure II-34 :

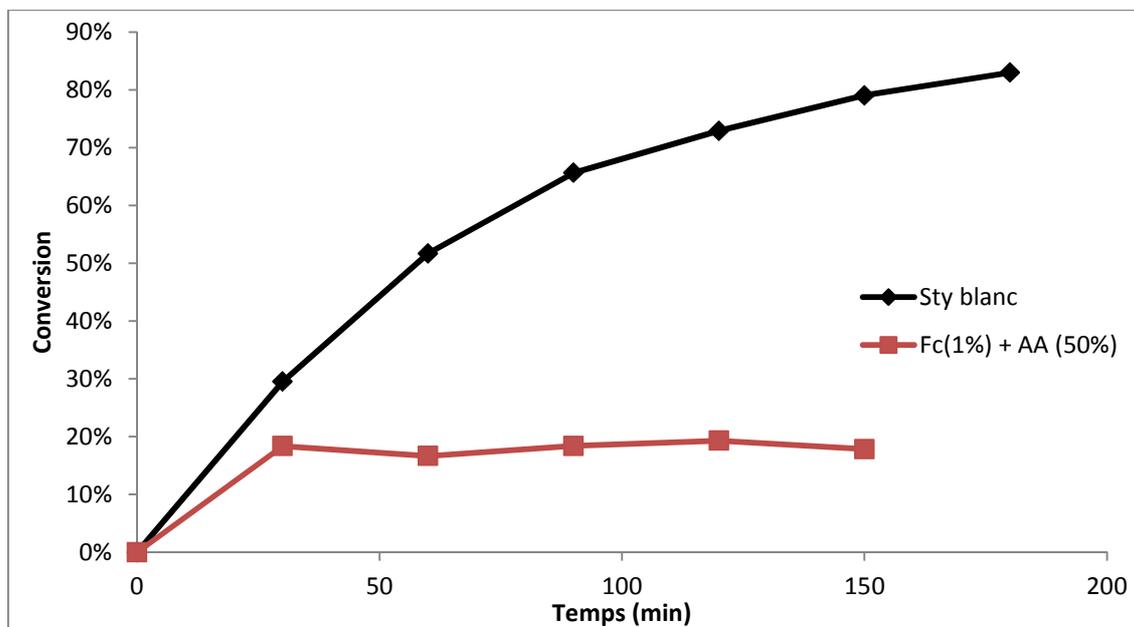


Figure II-34 : Conversion du styrène en présence du système kicker à la température de 70 °C.

Le système kicker semble inefficace et induit une forte baisse de la conversion par rapport à la réaction sans kicker. Néanmoins, d'après les expériences menées sur l'acétate de vinyle dans les conditions identiques (section II.III.C.2), il semblerait que cette baisse de la conversion ne soit pas due à l'inefficacité du système catalytique, mais à la surabondance de radicaux dans le milieu réactionnel. En effet, la quantité de peroxyde par rapport au monomère est de 10 % molaire ce qui est très élevé par rapport aux 0,1% molaire d'EHP utilisé précédemment, cependant nous n'avons réussi à polymériser le styrène qu'uniquement dans ces conditions. Il est à noter que d'après nos recherches bibliographiques, aucun exemple de polymérisation du styrène par l'EHP n'a été reporté dans la littérature, ces résultats peu concluants seraient donc intrinsèques à la nature même du peroxyde.

II.IV.B.2.Méthacrylate de méthyle (MMA)

Le MMA comme l'acétate de vinyle sont deux monomères solubles dans leurs polymères. La polymérisation radicalaire en masse du méthacrylate de méthyle en présence de kicker inorganique/organométallique a été intensivement étudiée par des auteurs russes comme

Monakov, Islamova et Puzin [100, 107]. Dans leurs conditions expérimentales, ils associent généralement le peroxyde de benzoyle à différents dérivés organométalliques comme le ferrocène, le décaméthylferrocène, les zirconocènes ou les titanocènes, pour la polymérisation en *masse* du MMA. Ils obtiennent, suivant la nature du dérivé inorganique, de très bons résultats d'un point de vue cinétique (cf Chapitre I).

De notre côté, en utilisant notre système kicker pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle, nous espérons obtenir des résultats du même ordre tout en diminuant considérablement la quantité de métal utilisé dans la réaction.

Toutes les expériences qui suivent ont été réalisées avec le peroxyde EHP, dans les conditions de polymérisation en *suspension* utilisées pour l'acétate de vinyle (cf section II.II.F.2). Les résultats des tests sont représentés sur la Figure II-35:

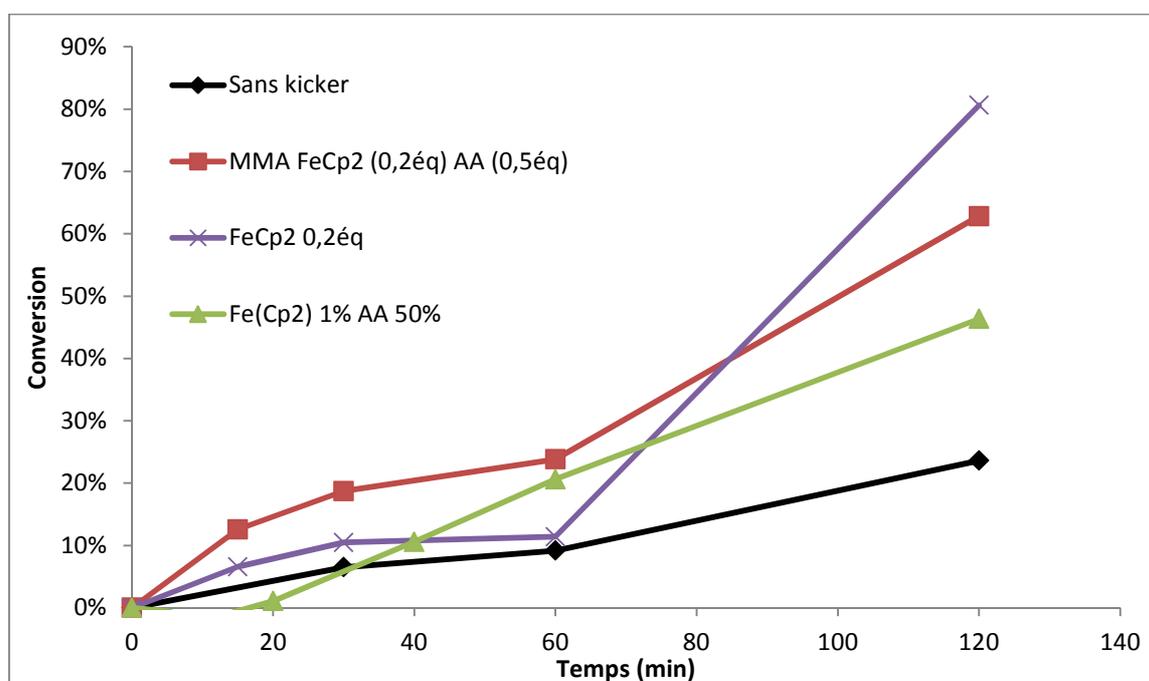


Figure II-35 : Polymérisation du MMA en présence du système catalytique Fc/AA.

L'utilisation de 20 % molaire de ferrocène par rapport au peroxyde EHP permet une très forte augmentation de la conversion d'un facteur 3,4 au bout de 2 h par rapport à la réaction sans kicker (courbe noire vs violette, Figure II-35). La réaction démarre lentement avant de s'accélérer tout d'un coup au bout de 1h. Il est à noter ici que toutes les réactions ont été doublées.

En effectuant la même expérience, mais en présence de 50 % molaire d'acide ascorbique par rapport à l'EHP (courbe rouge) la réaction est plus rapide au début (entre 0 et 60 minutes), puis ralentit légèrement au cours de l'heure suivante (entre 60 et 120 minutes) au point d'obtenir une conversion inférieure à celle obtenue avec du ferrocène seul. Dans les deux cas, on a bien un effet d'activation et la conversion est supérieure à la celle obtenue lors des expériences sans kicker.

En utilisant des quantités catalytiques en ferrocène (courbe verte), on a une période d'induction qui dure environ 20 minutes, mais lorsque la réaction démarre, la vitesse est bien supérieure à celle de la réaction sans kicker. Par ces expériences, nous avons ainsi confirmé l'effet kicker du ferrocène pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle en milieu dispersé. Le meilleur résultat est obtenu en présence de ferrocène seul, mais son utilisation en association avec l'acide ascorbique n'est pas inintéressante, car on arrive ainsi à augmenter la vitesse dans les premières minutes de la réaction de polymérisation. Ces expériences exploratoires seraient à reprendre dans le cadre d'une étude plus globale.

II.V. Conclusion

Au cours de cette première partie du travail de thèse, nous avons mis en place et optimisé la réaction de polymérisation de l'acétate de vinyle, étudié comme monomère modèle, dans des conditions réactionnelles en suspension, celles requises par notre partenaire industriel pour adapter ces résultats préliminaires au chlorure de vinyle. Les réactions sont reproductibles et le développement d'une méthode d'analyse rapide et efficace par chromatographie en phase gazeuse a permis d'évaluer de manière optimum la cinétique de la réaction de polymérisation.

Nous avons ensuite mis en évidence le rôle kicker de certains composés organiques notamment l'acide ascorbique qui offre une légère augmentation (facteur 1,35) de la conversion du VAc.

L'utilisation de composés inorganiques, majoritairement hydrosolubles, a montré le rôle kicker de certains complexes à base de cérium (chlorure et triflate) et de fer sur la réaction de polymérisation amorcée par le LPO ou l'EHP.

Des expériences faites sur le ferrocène, composé organométallique organosoluble, nous ont permis d'aboutir à des résultats très positifs. Ainsi, en ajoutant 50% molaire de ferrocène par rapport au peroxyde de lauroyle, la conversion du VAc est multipliée par un facteur 2,6. Ce système a ensuite été optimisé afin de le rendre plus efficace.

Un système kicker bicomposant a ainsi été développé. Ce système kicker comprend un complexe organométallique, ici le ferrocène, associé à un composé organique, l'acide ascorbique. Il a été expérimenté d'abord sur le LPO, dans les concentrations de 50% molaires de ferrocène / LPO et la même quantité d'acide ascorbique, la conversion du VAc est alors multipliée d'un facteur minimum de 8,8. En réalisant la réaction dans les conditions catalytiques en ferrocène, soit 10% molaire / EHP, celle-ci est multipliée par 4,7 par rapport à la réaction sans kicker.

En procédant de la même manière avec l'EHP, d'abord dans les conditions ferrocène seul, à 20% molaire / EHP, la conversion est multipliée par 1,7. Dans un deuxième temps, l'association du ferrocène avec l'acide ascorbique a conduit à une augmentation de la conversion d'un facteur 5,8 dans les cinq premières minutes. Toutefois, des effets de plafonnement sont apparus dans ce dernier cas faisant perdre le gain obtenu dans les

premières minutes de la réaction. Ceci qui nous a conduits à optimiser le système kicker bicomposant.

Ainsi, la réaction s'est avérée être efficace dans les conditions catalytiques avec 1 % de ferrocène et 50 % d'acide ascorbique par rapport à l'EHP. Dans ces conditions la conversion augmente d'un facteur 3 par rapport à la réaction sans kicker. Ces conditions catalytiques en ferrocène permettent de s'affranchir de la présence de fer résiduel dans le matériau final, ce qui induit notamment une couleur jaune caractéristique.

De manière générale, le ferrocène s'est révélé être le meilleur kicker par rapport à ses autres dérivés riches ou pauvres en électrons. Il en est de même pour l'acide ascorbique qui est plus efficace que son dérivé palmitoyle.

Le système d'amorçage présenté dans ce chapitre apparaît être le premier exemple d'un système catalytique associant un kicker à un peroxyde, tous deux organosolubles, permettant l'accélération de la réaction de polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle en suspension.

Sur ces bases, nous avons pu commencer les premiers tests sur le site d'INEOS à Mazingarbe sur les réacteurs pilotes et TCPA en utilisant le système kicker développé dans ce chapitre.

**CHAPITRE III: Étude de l'effet kicker sur
la polymérisation en suspension du chlorure
de vinyle - Approche mini-réacteur et
réacteur pilote sur site industriel**

Dans le chapitre précédent, un système kicker efficace pour la décomposition des peroxydes en milieu dispersé a été développé pour l'acétate de vinyle (VAc) utilisé comme monomère modèle au laboratoire. L'objectif du présent chapitre sera d'adapter ce système kicker pour la polymérisation du chlorure de vinyle (VCM) sur le site d'INEOS Chlorvinyls à Mazingarbe notre partenaire industriel.

Les expériences ont été menées à petite échelle sur mini-réacteur calorimétrique appelé le TCPA (Thermo Chemical Process Analysis), et à plus grande échelle sur un réacteur pilote du site industriel d'INEOS.

La polymérisation du VCM et celle du VAc sont différentes du point de vue de la solubilité des polymères respectifs dans leur monomère. En effet, le PVAc est soluble dans son monomère tandis que le PVC est lui insoluble dans le sien. Les échanges entre les phases organique et aqueuse ne sont donc pas les mêmes.

Ainsi, lors de l'adaptation du système kicker, quelques problèmes liés à la stabilité du milieu réactionnel et à la morphologie du polymère final sont apparus. En étudiant la réaction par l'intermédiaire d'un plan d'expérience adapté, nous avons mis en évidence des interactions délétères entre le système kicker et les alcools polyvinyliques utilisés comme tensioactifs. Ces problèmes ont été résolus en modifiant la formulation du milieu réactionnel et les résultats ont été confirmés sur le réacteur pilote.

La caractérisation des PVC obtenus fera l'objet d'une étude spécifique dans le chapitre suivant.

III.I. Polymérisation dans les conditions industrielles

III.I.A. Synthèse du chlorure de vinyle

Le chlorure de vinyle (noté VCM pour vinylchloride monomer) est obtenu par craquage thermique du dichlorure d'éthylène (DCE) à haute température et pression [3]. Le DCE est synthétisé par chloration directe ou oxychloration de l'éthylène en présence d'acide carboxylique et d'oxygène. Les 3 étapes permettant d'obtenir le VCM sont représentées dans le Schéma III-1 :

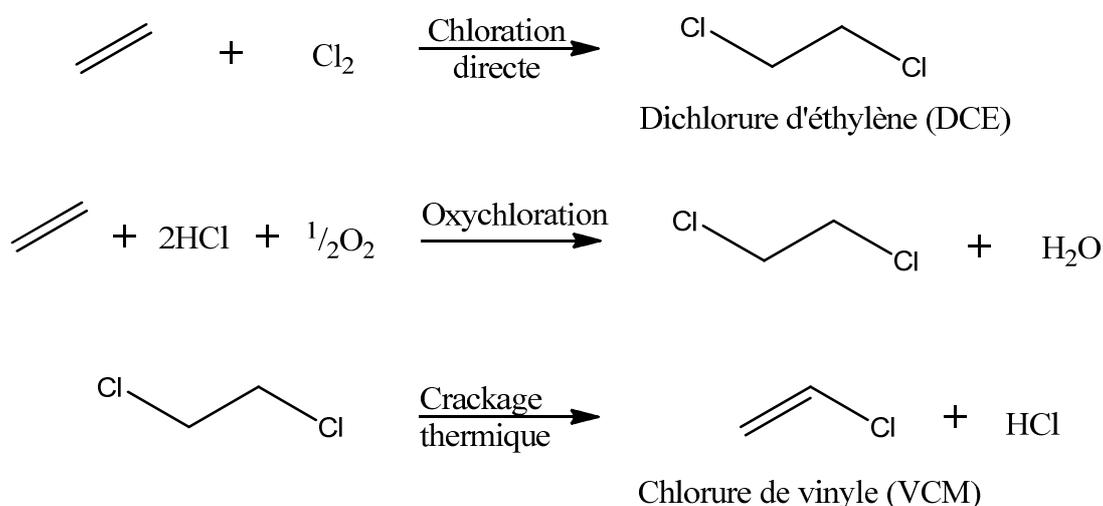


Schéma III-1 : Synthèse du chlorure de vinyle.

Il existe également des procédés permettant de produire du VCM directement à partir de l'éthane. La société EVC International NV, qui est une filiale d'INEOS Chlorvinyls, a procédé à un dépôt de brevet dans ce sens. Ces procédés semblent beaucoup moins onéreux que ceux impliquant l'éthylène et sont pressentis pour remplacer ce dernier dans le futur [3].

La principale application du VCM est sa polymérisation pour produire le polychlorure de vinyle (PVC) qui est largement utilisé dans l'industrie pour ses propriétés thermoplastiques intéressantes. Environ 50% du PVC produit sert dans la construction (fenêtre, profilés, etc.) parce qu'il est peu onéreux et facile à assembler [1].

Les études réalisées dans le chapitre précédent nous ont permis de mettre au point et de développer un système kicker, composé de ferrocène et d'acide ascorbique, efficace pour la polymérisation de l'acétate de vinyle en suspension. Dans le présent chapitre, nous allons décrire les résultats obtenus lors de la transposition de ce procédé au chlorure de vinyle sur le

site industriel d'INEOS à Mazingarbe. Cette étude a été réalisée à double échelle, en utilisant un mini-réacteur, le TCPA (Thermo Chemical Process Analysis) pour les études cinétiques (échelle de la dizaine de grammes de matière), et un réacteur pilote pour confirmer l'effet cinétique et mener des études sur les propriétés des grains de PVC (échelle de la dizaine de kilogrammes).

III.I.B. Dispositifs expérimentaux

Le chlorure de vinyle (VCM) bout à $-13,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ et est habituellement stocké et transporté sous forme liquide sous pression [3]. Les réacteurs utilisés pour sa polymérisation doivent donc être étanches et tenir à la pression.

III.I.B.1. Mini-réacteur calorimétrique TCPA

Le réacteur TCPA est un calorimètre agité mécaniquement d'une contenance de 250 ml qui permet de suivre les échanges thermiques entre le milieu réactionnel et le bain thermostaté (assimilable à une double enveloppe des réacteurs classiques) tout au long de la réaction. Le réacteur supporte jusqu'à 20 bars de pression et est équipé de sondes de pression et de température permettant le suivi de la réaction de polymérisation en temps réel (Figure III-1).



Figure III-1 : Mini-réacteur Thermo Chemical Process Analysis (TCPA)

Le réacteur fonctionne selon un mode adiabatique et il est possible d'ajouter en différé des réactifs à la seringue sans risques de contamination extérieure. Cette dernière fonction sera mise à profit pour l'introduction des kickers en cours de réaction, afin d'évaluer leur impact quand le milieu réactionnel est stabilisé. Selon les spécifications de notre partenaire industrielle, les réactions seront menées à 53 °C qui correspond à la température de production d'un PVC d'indice de viscosité (IV ou K-Wert) de 71. Ce grade de polymère convient pour les applications comme la fabrication de fenêtres ou de profilés.

L'appareil mesure le « Total_Power », la température du réacteur, et la pression dans le système en temps réel. Le Total_Power représente les échanges de chaleur entre le milieu réactionnel et le bain thermostaté à chaque instant. Un exemple type de graphique expérimental obtenu sur ce réacteur est représenté Figure III-2, pour une réaction de polymérisation classique du VCM en présence de peroxyde (sans kicker).

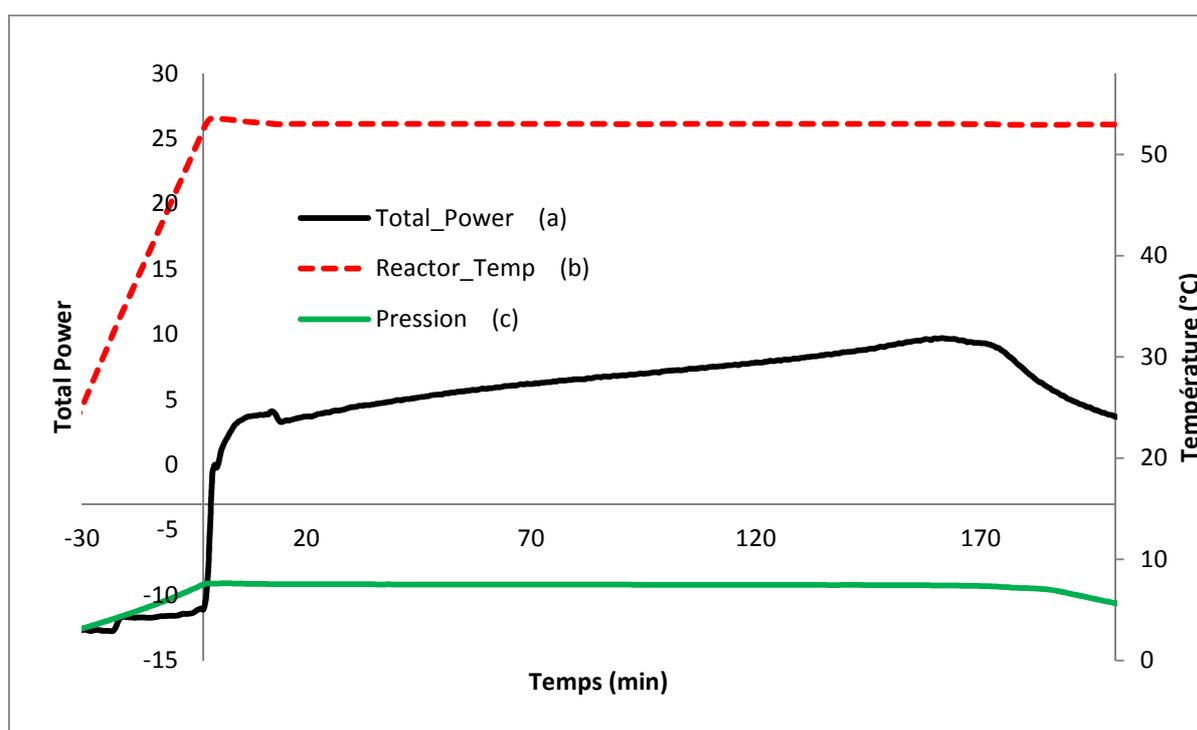


Figure III-2: Échanges thermiques lors de la polymérisation du chlorure de vinyle en fonction du temps dans le TCPA.

Les échanges thermiques, entre le réacteur et le bain thermostaté, sont représentés par la courbe notée « Total_Power » (courbe a noire, Figure III-2). Cette courbe fluctue tout au long de la réaction :

- Le dispositif comptabilise les apports calorifiques négativement. Ainsi, lors de la phase de chauffe du réacteur des calories sont apportées afin d'atteindre la température de

consigne, ici 53 °C. Cette étape dure environ 30 min, la consigne de chauffe étant de 1°C/min, ceci explique le Total_Power négatif entre -30 et 0 minute sur la Figure III-2.

- La chaleur dégagée par la réaction est comptabilisée positivement et le Total_power augmente. Quand la température de consigne est atteinte, l'exothermie de la réaction de polymérisation nécessite un refroidissement constant du réacteur afin de maintenir la température d'où la montée progressive du Total_Power entre 0 et 160 minutes.
- En fin de réaction, le Total_Power baisse suite à une diminution de la quantité de monomère, ce qui déplace l'équilibre liquide/gaz, et entraîne une chute de pression (courbe c verte, Figure III-1). Compte tenu de ce phénomène, la baisse du Total_Power, est un bon indicateur de la fin de la réaction de polymérisation.

La température dans le réacteur (courbe b rouge, Figure III-2) reste constante tout le long de la réaction, grâce à un asservissement permettant d'ajuster le Total_Power. Ceci indique que la réaction est bien contrôlée du point de vue des échanges thermiques.

III.I.B.2.Réacteur pilote

Les réacteurs pilotes, disponibles à INEOS Chlorvinyls, sont en émail ou en acier inoxydable (Figure III-3). Ils possèdent les mêmes caractéristiques, notamment au niveau de l'agitation, que ceux utilisés pour la production du PVC à l'échelle industrielle. Les expériences menées sur ces réacteurs permettront donc de simuler les conditions expérimentales de production du PVC et d'observer la morphologie des grains de polymère en présence et en absence de kicker.

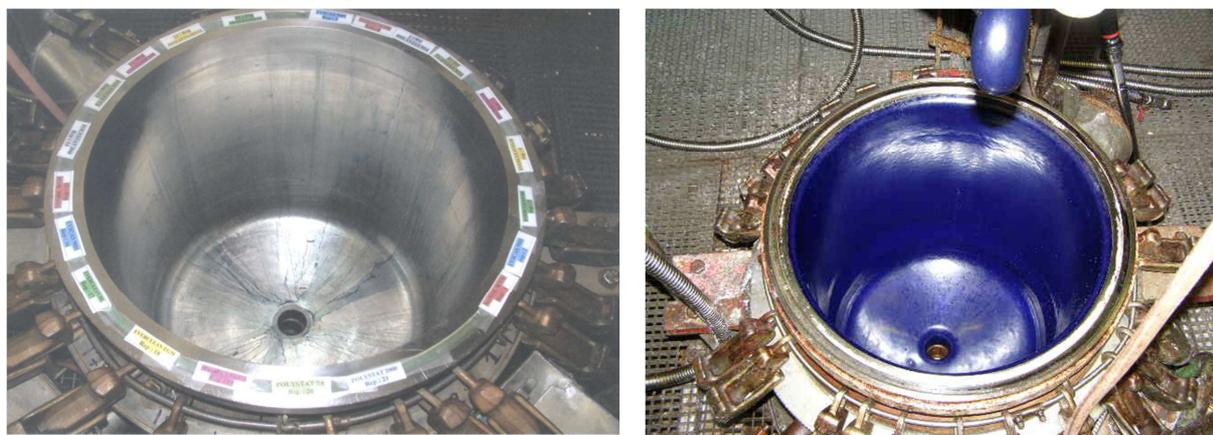


Figure III-3: Réacteur en acier inoxydable (à gauche) et en émail (à droite).

Les réacteurs ont chacun une contenance d'environ 100 litres et sont composés d'une double enveloppe pour le chauffage et de différents capteurs notamment de pression et de température pour un suivi en continu de la cinétique de la réaction de polymérisation. Les pressions de travail sont de l'ordre de 10 bars, les températures variant en général de 53 à 69,5°C selon le grade de PVC voulu. La Figure III-4 représente un exemple type de courbes obtenues sur le réacteur pilote pour la polymérisation en suspension du VCM.

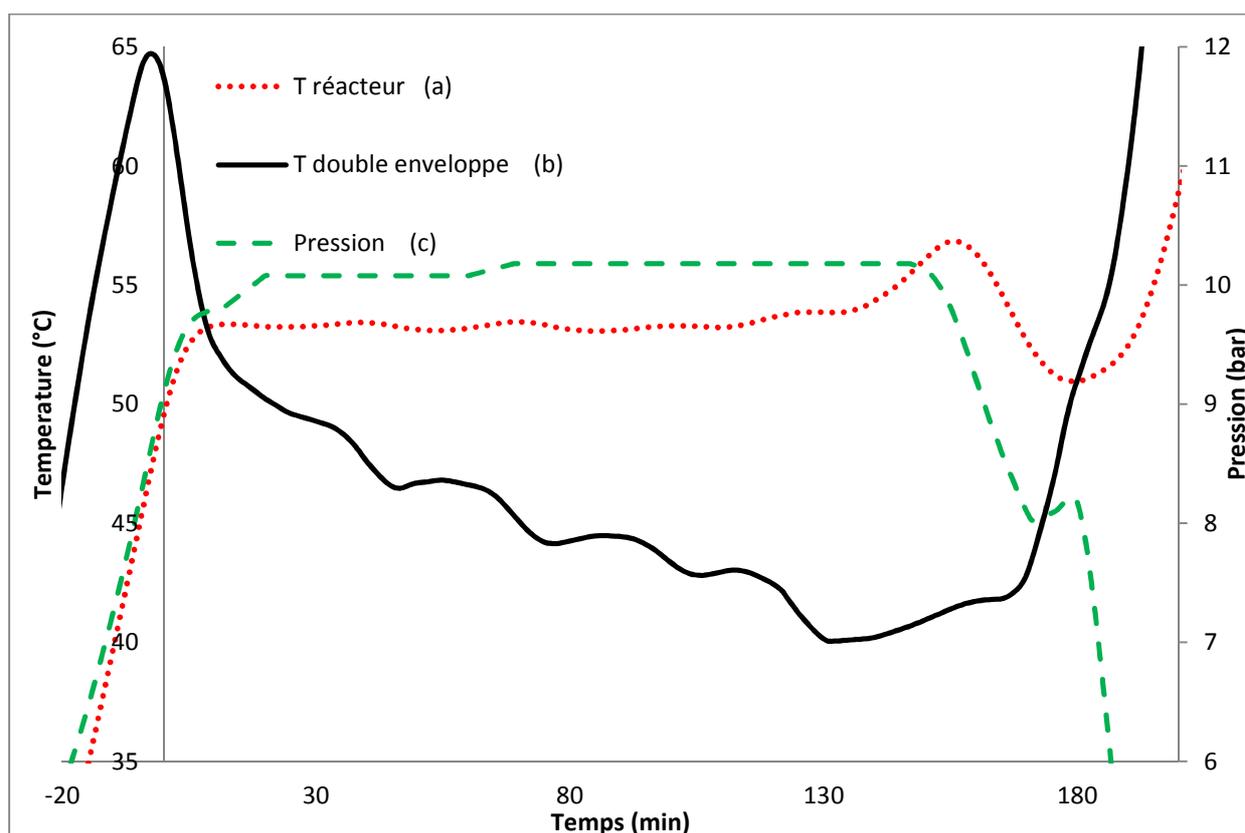


Figure III-4 : Echanges thermiques lors de la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle dans le réacteur pilote.

La température dans le réacteur (courbe a rouge, Figure III-4) reste relativement constante tout le long de la polymérisation sauf à la fin de la réaction où les réactions de terminaison interviennent. La double enveloppe du réacteur maintient cette température en ajustant les apports de chaleur.

La température de la double enveloppe (courbe b noire, Figure III-4) fluctue au cours du temps afin de maintenir la température constante dans le réacteur. En effet, la réaction de polymérisation étant exothermique, la double enveloppe diminue l'apport calorifique afin de compenser la hausse de température dans le réacteur.

La pression (courbe c verte, Figure III-4) informe sur les différentes étapes de la réaction à savoir la phase de chauffe, l'introduction d'éventuels additifs et la fin de la réaction (ΔP : différence entre pression initiale et finale).

III.I.C. Suivi de la cinétique par calorimétrie

Une réaction de polymérisation de monomères vinyliques par voie radicalaire (c'est le cas du chlorure de vinyle) est accompagnée d'un phénomène d'exothermie. Il est donc possible de suivre l'avancement de la réaction par calorimétrie.

Afin d'étudier la cinétique de la réaction, les mesures sont effectuées en mode isotherme. La courbe du Total Power est alors obtenue avec un profil de dégagement thermique Q qui est caractéristique de la réaction de polymérisation du VCM. L'intégration de la surface sous cette courbe permet le calcul du pourcentage de conversion en fonction du temps en utilisant l'équation (1) ci-dessous :

$$conversion (\%) = \frac{Q_t}{Q_{totale}} \times 100$$

avec

Q_t : cumul de la quantité de chaleur au temps t (l'aire sous la courbe au temps t)

Q_{totale} : quantité totale de chaleur (l'aire sous la courbe à la fin de la réaction)

Cette équation n'est en fait valable que dans les conditions idéales où 100% du monomère est converti en polymère. Expérimentalement dans nos conditions, la conversion finale se situe entre 80 et 90%.

De manière parallèle, en mesurant le rendement de la réaction par gravimétrie pour un temps précis, il est tout à fait possible de remonter à la conversion à chaque instant en utilisant l'équation (2) ci-dessous :

$$conversion (\%) = \frac{Q_t}{Q_{totale}} \times rendement (\%)$$

Il devient alors possible de comparer de façon précise la cinétique d'une réaction avec ou sans kicker en analysant les courbes de conversion.

Un inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle nécessite des échanges thermiques qui doivent être optimisés. En particulier des phénomènes de démixtion du milieu réactionnel, ou d'encroûtement du polymère sur la sonde de température, pourraient conduire à des mesures aléatoires et par voie de conséquence à une mauvaise interprétation des résultats.

III.I.D. Sécurité et procédure HAZOP

Afin de mener les expériences dans de bonnes conditions de sécurité, il était indispensable d'établir la procédure HAZOP (**HAZ**ard and **OP**erability Studies) qui est une méthode participative et préalable, dédiée à la sécurité dans les procédés industriels. Le but de la procédure HAZOP est la mise en évidence des événements redoutés par l'approche de la dérive des paramètres (exemple : TROP DE température => risques d'emballement de la réaction => risques d'explosion). La procédure HAZOP relative à nos conditions expérimentales est décrite en annexe.

La procédure a été établie de manière à pouvoir dissiper la quantité de chaleur dégagée lors de la polymérisation du chlorure de vinyle. Un kilogramme de celui-ci dégage 368 kcal (~1540 kJ) lors de sa polymérisation. Il est donc préférable de s'assurer que cette quantité de chaleur peut être absorbée par la quantité d'eau présente dans le réacteur sans atteindre la température d'ébullition de cette dernière.

III.II. Résultats et discussion

III.II.A. Expériences sur TCPA

Les expériences ont débuté en effectuant une réaction de référence en l'absence de kicker, et une autre avec un ajout additionnel d'un mélange eau / éthanol de faible volume (1,5 ml). L'idée ici est de « mimer » l'ajout physique du mélange kicker (qui est réalisé dans un mélange eau/éthanol), et de réaliser cet ajout quand le milieu réactionnel est stabilisé. Le ferrocène étant soluble en phase organique, dans l'éthanol par exemple, et l'acide ascorbique en phase aqueuse, il fallait vérifier que l'injection du mélange eau-éthanol contenant les kickers n'a pas d'influence sur la réaction de polymérisation. Les proportions de réactifs utilisées sont consignées dans le Tableau III-1.

Réactifs	m(g)	Eq. massique / VCM (ppm)	% molaire / VCM
VCM	50	/	/
Eau	100	/	/
Agent de suspension	0,05	1000	/
Peroxyde EHP	0,0728	1455	0,026

Tableau III-1 : Composition de la réaction de polymérisation du VCM en proportions pondérales

Lors de la phase de chauffe, le calorimètre est configuré pour chauffer à 1°C/min jusqu'à atteindre la température de polymérisation fixée à 53°C. Une fois cette température atteinte, l'exothermie de la réaction de polymérisation participe à l'augmentation de cette température et celle-ci irait au-delà de la température de consigne si le bain thermostaté ne régulait pas la température. Ce réajustement est observé sur la courbe du Total_Power. Ce moment précis de la réaction de polymérisation est appelé **LTIS** (Low Temperature Induction Switch) et correspond à la température de stabilisation du milieu réactionnel du point de vue des échanges thermiques.

Des expériences ont été menées avec et sans injection d'un mélange eau / éthanol (ne contenant pas le kicker), dans des proportions 2 / 1, pour un volume total de 1,5 ml. Le résultat de ces expériences est représenté sur le graphique de la Figure III-5. Les tests sont numérotés de manière à pouvoir y revenir plus facilement dans le chapitre consacré à la caractérisation des polymères. En effet, dans ce chapitre nous nous intéresserons principalement à la cinétique de la réaction, les propriétés des polymères obtenus seront quant à elles examinées dans le chapitre IV (un tableau récapitulatif reprenant tous les tests sera reporté en début de chapitre). La réaction classique sans kicker est notée « test 1 » et celle avec injection du mélange eau / éthanol « test 2 ».

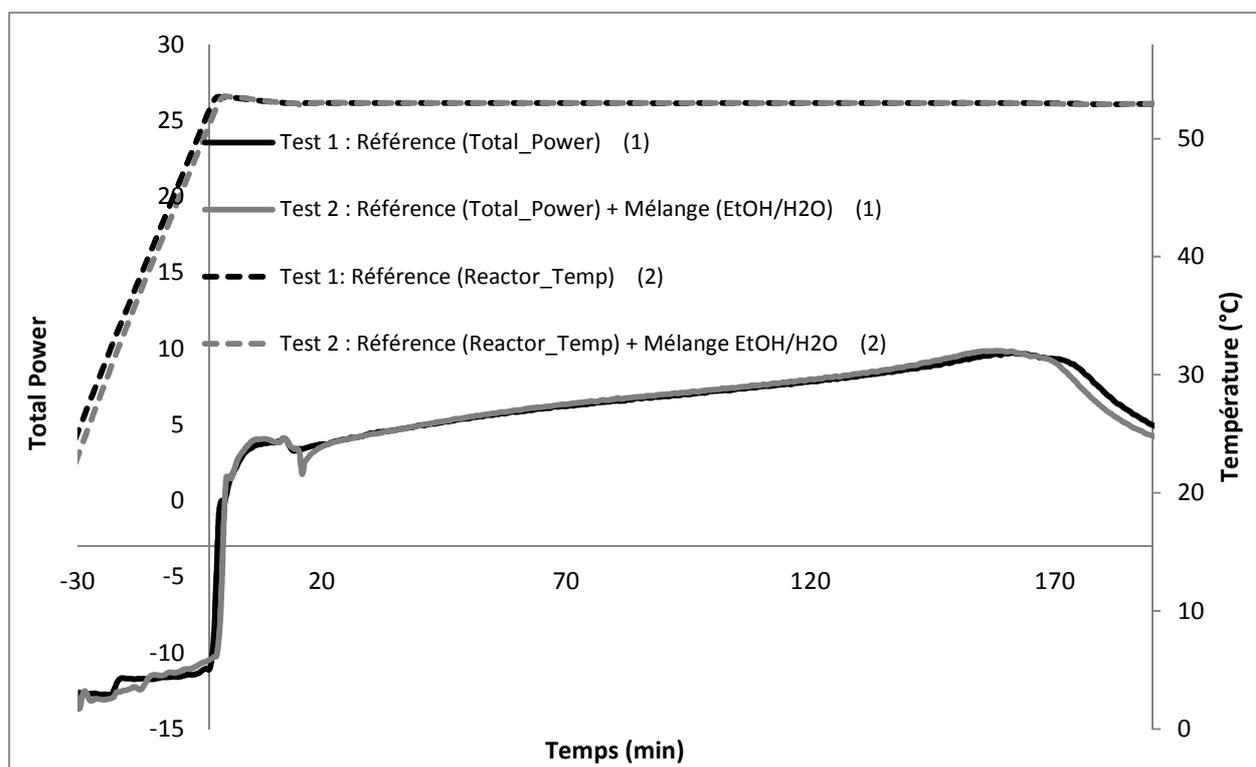


Figure III-5 : Échanges thermiques lors de la polymérisation du chlorure de vinyle.

On observe un bon contrôle des échanges thermiques de la réaction de référence, du début à la fin de la réaction (courbes 1 et 2, test 1, Figure III-5). Le temps de polymérisation effectif est de 3 heures et le rendement, autour de 86%, est déterminé par gravimétrie. Sur une expérience similaire, on injecte un mélange eau / éthanol au LTIS + 15 minutes quand le système est bien stabilisé (test 2). On observe un artéfact dû à l'introduction du mélange dans le réacteur (courbe 1, test 2, Figure III-5), mais ceci n'a aucune influence sur la température à l'intérieur du réacteur puisque le système se stabilise très rapidement (courbe 2, test 2, Figure III-5).

À la fin de la réaction, le système est refroidi à 20 °C puis le réacteur est détendu. Ensuite, le pH ainsi que la quantité de chlorure sont mesurés. Ces paramètres renseignent sur la quantité d'oxygène présent dans le réacteur lors du démarrage de la réaction, mais aussi sur les réactions de déchloration du polymère. Ces points feront l'objet d'une étude ultérieure (cf chapitre IV). Il est à noter qu'aucun tampon n'est utilisé lors de ces expériences.

L'unité du Total_Power étant arbitraire, il est tout de même possible de remonter à la courbe de conversion en calculant les aires sous les courbes et en les rapportant au rendement (cf section III.I.C). En procédant ainsi, nous obtenons la courbe de conversion en fonction du temps représenté sur la Figure III-6.

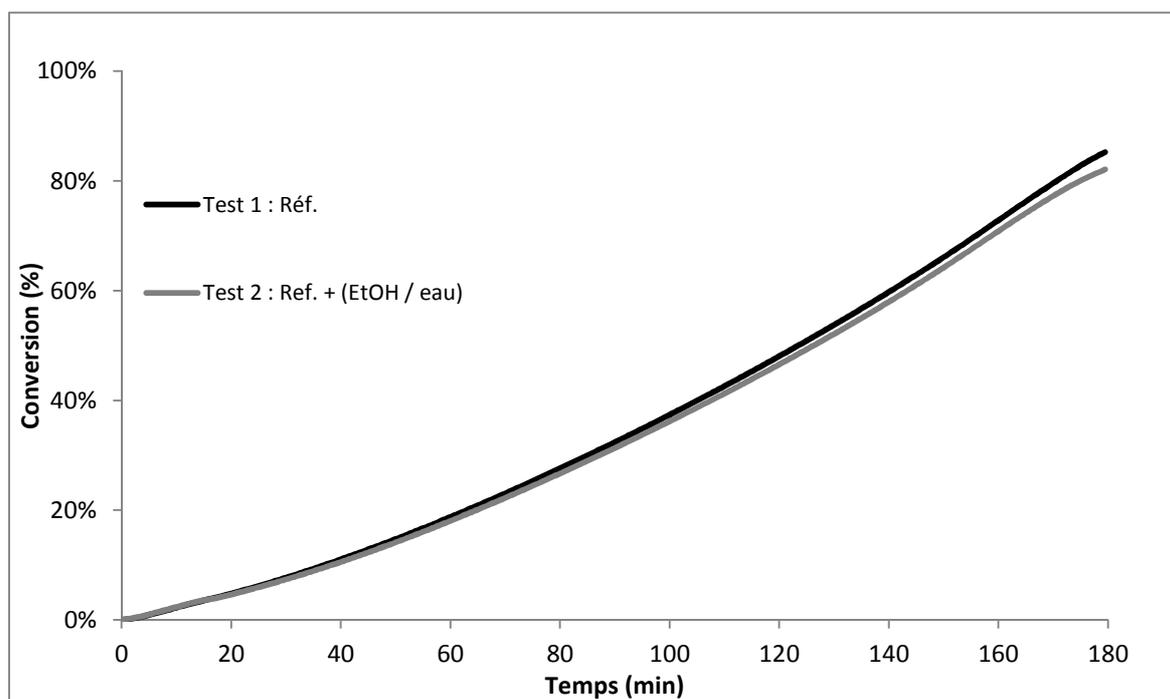


Figure III-6 : Conversion du chlorure de vinyle en PVC avec ou sans injection du mélange eau-éthanol (1,5 ml)

En comparant la courbe de référence et celle avec injection du mélange eau / éthanol, on n'observe aucune différence significative. On peut anticiper dès lors que le mode d'addition du kicker sous forme d'une solution du même type eau/éthanol sera sans effet sur la réaction de polymérisation du VCM.

Dans la suite de l'étude, les expériences seront menées uniquement sur le peroxyde di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate (EHP), qui est le plus efficace, afin d'évaluer rapidement le système kicker. En effet, le peroxyde de lauroyle (LPO) s'avère avoir une très faible activité dans ces conditions et serait peu propice à une étude analytique rapide des phénomènes à observer.

III.II.A.1.Ferrocène / EHP

Nous avons ensuite procédé à l'addition du système kicker dans le milieu réactionnel en présence du peroxyde EHP. Les proportions des réactifs sont consignées dans le Tableau III-2. Les quantités de kickers sont choisies en accord avec les quantités développées sur le VAc à savoir 2,5% molaire de ferrocène (Fc) et 50% molaire d'acide ascorbique (AA) par rapport à l'EHP qui offriraient la vitesse initiale la plus élevée. Ces quantités sont indexées sur l'EHP parce que le kicker agit directement sur ce dernier. La quantité d'EHP a été choisie afin d'obtenir les résultats analytiques plus rapidement.

Réactifs	m (g)	% molaire / VCM	% molaire / EHP
VCM	50	/	/
Eau	100	/	/
tensioactif	0,05	/	/
Peroxyde EHP	0,0728	0,026%	/
Fc	0,001	0,00065%	2,5%
AA	0,0185	0,013%	50%

Tableau III-2 : Réactifs de la polymérisation du VCM en présence de kickers

Des expériences préliminaires ont été menées en présence uniquement de ferrocène (test 3). Le but de ces tests étant de confirmer ou d'infirmer l'effet kicker du ferrocène sur la réaction de polymérisation du VCM par rapport au VAc. En conséquence, le Fc est ajouté deux fois, à deux temps différents, afin d'observer le comportement du Total_Power. Si à chaque ajout de Fc, on observe une augmentation du Total_power, cela confirmera que le ferrocène a un effet kicker pour la polymérisation du VCM en suspension. Le résultat de ces expériences est représenté sur la Figure III-7 (test 1 vs test 3).

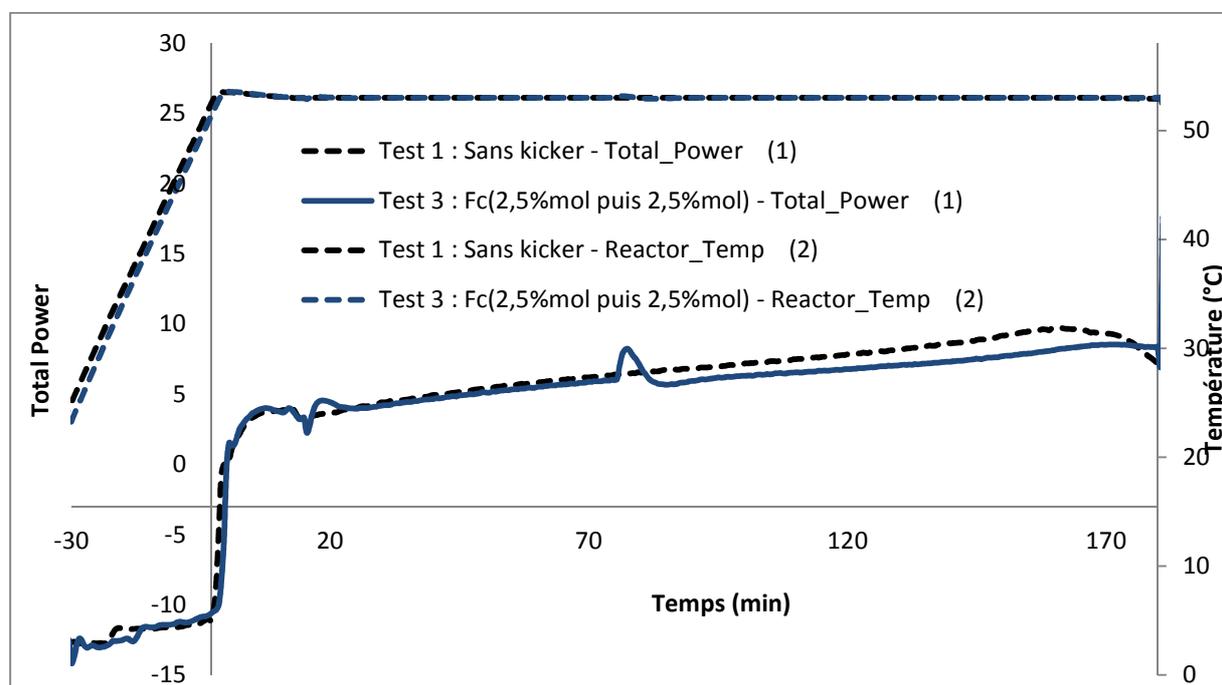


Figure III-7 : Conversion du chlorure de vinyle en PVC en fonction du temps avec 1460 ppm d'EHP par rapport au monomère et deux ajouts successifs de ferrocène (2,5% mol / EHP).

Les injections de ferrocène, à la concentration de 2,5% molaire par rapport au peroxyde EHP, ont lieu à la stabilisation du milieu réactionnel au LTIS + 15 minutes puis une deuxième

injection a lieu 60 minutes après, soit au LTIS + 75 minutes (courbe 1, test 3, Figure III-7). À chaque injection de ferrocène, la température du bain thermostaté est diminuée par le système afin de maintenir la température dans le réacteur (courbe 2, test 3, Figure III-7). En conséquence, le Total_Power augmente ponctuellement. Ceci indique que nous avons bien un effet kicker du ferrocène, traduit par une exothermie ponctuelle après chaque injection.

En revanche, l'évolution de la courbe du Total_Power (courbe 1, test 2, Figure III-7) montre une baisse globale de la quantité de chaleur dégagée lors de la réaction de polymérisation en présence de ferrocène par rapport à la réaction sans kicker. Nous retrouvons ici les mêmes problèmes que ceux rencontrés avec l'acétate de vinyle, à savoir qu'une trop grande concentration en ferrocène conduit à une baisse de la conversion due probablement à l'effet inhibiteur du ferricinium, le produit d'oxydation du ferrocène. Ce problème était prévisible, mais le but était uniquement de confirmer l'effet kicker du Fc.

Le rendement global de la réaction en présence de ferrocène baisse par rapport à la réaction sans kicker (75% contre 86%) pour un même temps de polymérisation (3h).

Si l'hypothèse est que cette baisse est due à l'oxydation du ferrocène en ferricinium, comme supposé dans le cas du VAc, il faut pour maintenir l'effet kicker du ferrocène réduire le ferricinium formé lors de la réaction. Nous avons donc associé un réducteur, l'acide ascorbique, qui s'il est en quantité suffisante, régénérera en continu le ferricinium en ferrocène, ce dernier étant donc finalement utilisé en quantités catalytiques.

III.II.A.2.Système kicker bi-composant

Des réactions ont été effectuées en présence de Fc associé à l'acide ascorbique (AA), dans des proportions respectives de 2,5% et 50% molaire par rapport à l'EHP tel que définies pour le PVAc, et de façon à avoir une production de 100 % de radicaux à partir du peroxyde considéré. Les proportions des réactifs sont consignées dans le Tableau III-2. Le test a été doublé afin de vérifier la reproductibilité. Les résultats sont représentés Figure III-8 (test 1 vs test 4).

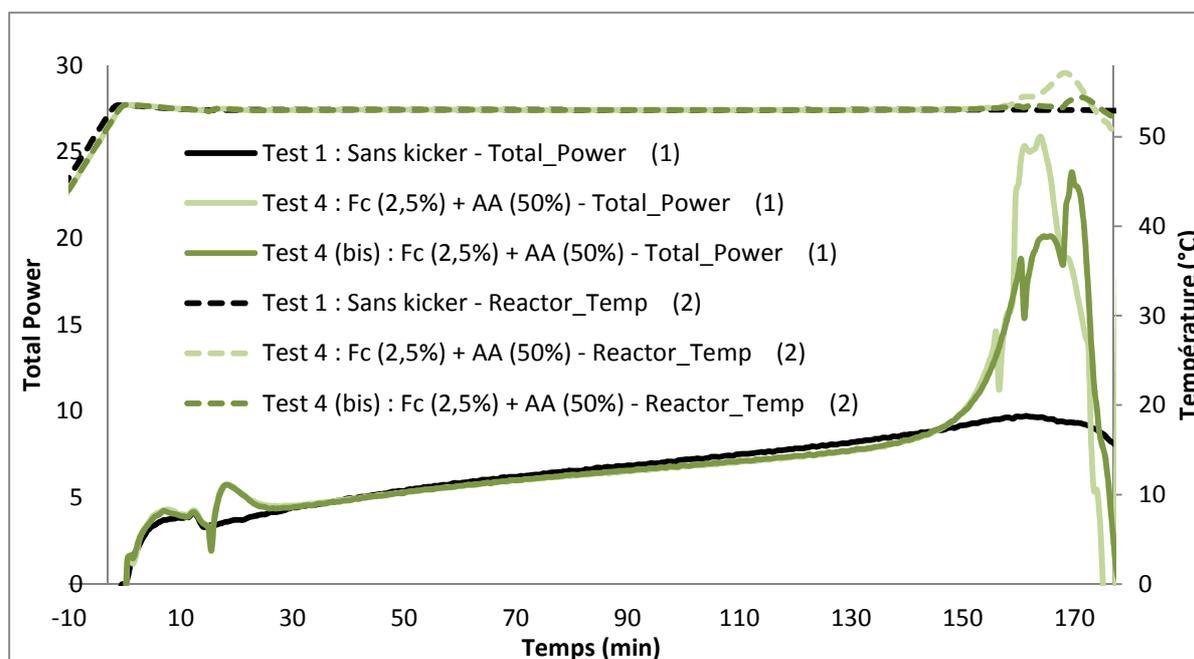


Figure III-8 : Conversion du chlorure de vinyle en présence de Fc et d'AA.

À l'injection du mélange acide ascorbique / ferrocène, on observe que ce dernier semble jouer initialement son rôle de kicker, puis il est désactivé après son oxydation en ferricinium (courbe 1, test 4, Figure III-8). L'augmentation de l'exothermie est ponctuelle comme dans le cas des expériences sans acide ascorbique. La réaction a été réalisée une deuxième fois (courbe 1, test 4 bis, Figure III-8) afin de confirmer ces résultats.

L'acide ascorbique, qui est ajouté en même temps que le ferrocène, ne semble pas jouer le rôle de réducteur comme attendu, à la différence des expériences menées sur l'acétate de vinyle. Tout se passe comme si le ferricinium était piégé en phase organique et ne parvenait pas être réduit en ferrocène par l'acide ascorbique qui se trouve en phase aqueuse.

Le pic exothermique en fin de réaction ($t = 160$ minutes) pourrait correspondre à l'activation de la réaction catalytique conduisant à une régénération subite et non contrôlée du ferrocène à partir du ferricinium. Cette hypothèse est appuyée par le transfert du VMC, décrit par Xie *et al.* [7], entre les différentes phases durant la réaction de polymérisation (Figure III-9). Ainsi, durant tout le procédé de polymérisation, le monomère a la possibilité de rentrer en phase polymère, mais ne semble pas en sortir. L'acide ascorbique étant en phase aqueuse, il ne rencontre probablement pas le ferricinium, par conséquent le ferrocène n'est pas régénéré. Ce comportement marque une différence avec le PVAc, où nous n'avons pas observé ce phénomène, de confinement à priori, ce dernier étant soluble dans le VAc.

En fin de réaction, les équilibres entre les phases liquides et vapeur sont modifiés ce qui expliquerait le déclenchement du cycle catalytique et la régénération du Fc par l'AA.

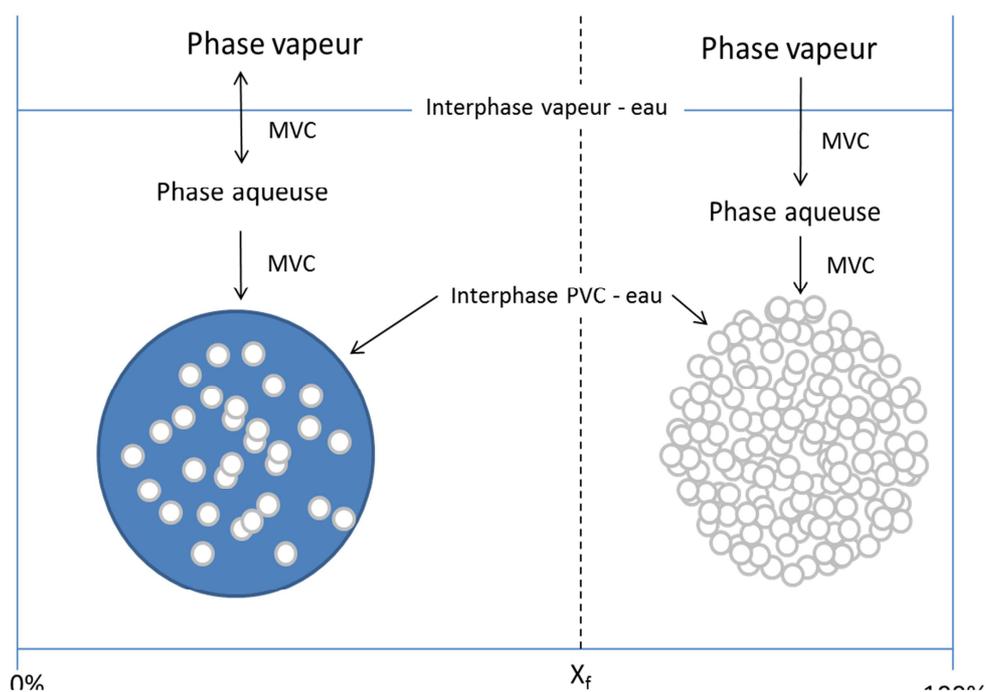


Figure III-9 : Transfert du monomère avant et après la conversion critique X_f selon Xie et al. [7].

D'autres expériences ont été menées en augmentant la quantité de ferrocène (5% au lieu de 2,5% molaire) ou en ajoutant du ferrocène supplémentaire en cours de réaction, mais le résultat reste inchangé, l'acide ascorbique semble inefficace comme réducteur du ferricinium en ferrocène *en cours de réaction*. La conversion globale est toutefois légèrement améliorée grâce notamment à l'activation du système kicker *en fin de réaction* (Figure III-10) :

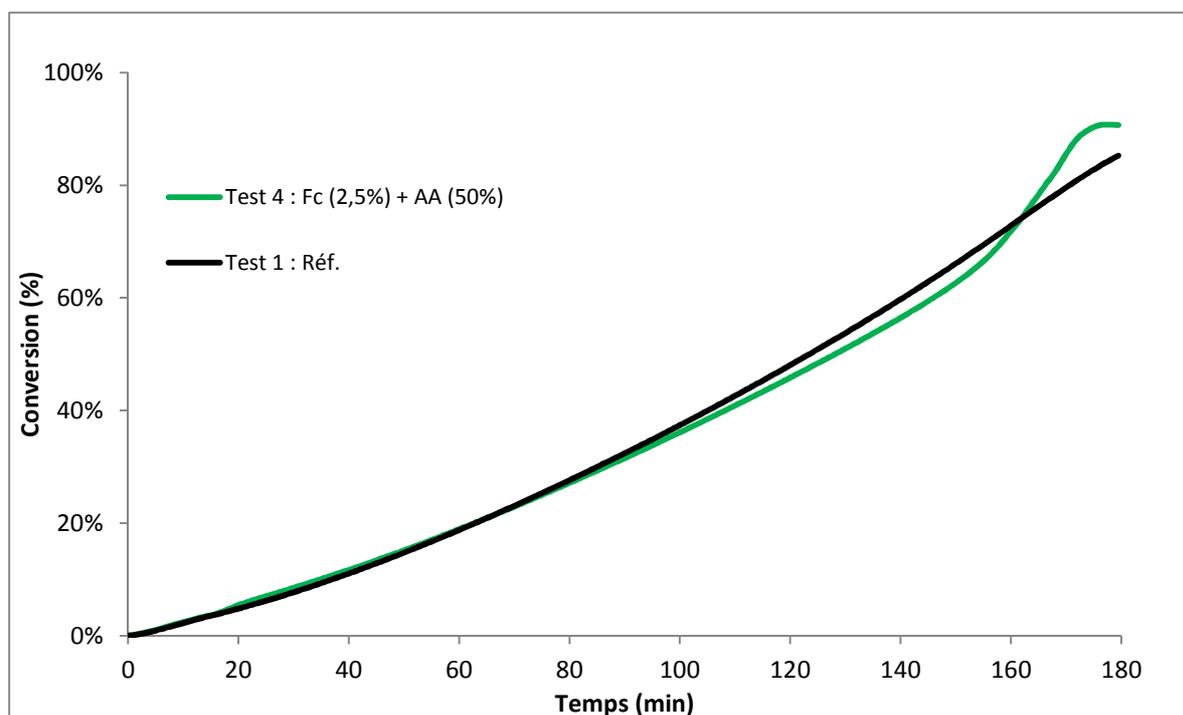


Figure III-10 : Comparaison de la conversion avec et sans kicker.

Pour un même temps de polymérisation, on constate que la conversion en présence du système kicker est plus élevée, autour de 91% contre 85%, par rapport à la réaction sans kicker. Cette légère augmentation de la conversion n'est pas du tout anecdotique dans la mesure où les derniers pourcentages de monomère sont généralement les plus difficiles à polymériser à cause de différents facteurs qui entrent en jeu à ce stade (phénomènes de diffusion, augmentation de la viscosité du milieu réactionnel).

Ces tests successifs sur TCPA nous ont apporté plusieurs informations utiles, mais ont également soulevé beaucoup d'interrogations.

- La première information cruciale est la confirmation de l'effet kicker du ferrocène sur la réaction de polymérisation du chlorure de vinyle. L'instantanéité et la ponctualité de cet effet, observable grâce à l'exothermie de la réaction, indique que la décomposition du peroxyde EHP semble être activée en présence de ferrocène.
- Le deuxième enseignement qui ressort de ce travail sur le TCPA porte sur la régénération du ferrocène à partir du ferricinium. L'acide ascorbique semble inefficace pour sa réduction en ferrocène *en cours de réaction*. Toutefois, on constate que le système kicker s'active de façon brutale *en toute fin de réaction*.

Entre les expériences réalisées au laboratoire et celles faites au TCPA, le changement de la nature du monomère induit donc une forte différence de réactivité du système kicker. Du point de vue de leur structure moléculaire, l'acétate de vinyle est beaucoup plus soluble en phase aqueuse que le chlorure de vinyle (2,4 % en poids contre 0,276%). Cette différence de solubilité pourrait aussi expliquer le comportement du système kicker. Pour remédier à ce problème, le remplacement de l'acide ascorbique par l'un de ses dérivés organo-soluble a été envisagé.

III.II.A.3.Ferrocène / PAA

Le choix a été fait en partant de l'hypothèse selon laquelle le ferricinium (Fc^+), produit d'oxydation du ferrocène (Fc), était piégé en phase organique (possiblement par le monomère dans les particules de PVC formées) et que l'ajout d'un réducteur organosoluble conduirait selon cette logique à la réduction effective du Fc^+ dans la bonne phase.

Nous avons remplacé l'acide ascorbique, hydrosoluble ($\log P^{\text{ii}} = -1,76$), par un de ses dérivés organosoluble commerciaux, le palmitate d'ascorbyle, fortement organosoluble ($\log P = 6,54$), et déjà étudié dans le chapitre précédent avec le VAc. Notre choix a été appuyé par les travaux de Marshall *et al.* [32] qui a décrit l'usage de ce réducteur pour la polymérisation en micro-suspension du VCM et avait trouvé qu'il était 2 à 3 fois plus actif que l'AA. Le Schéma III-2 représente la structure du palmitate d'ascorbyle (PAA).

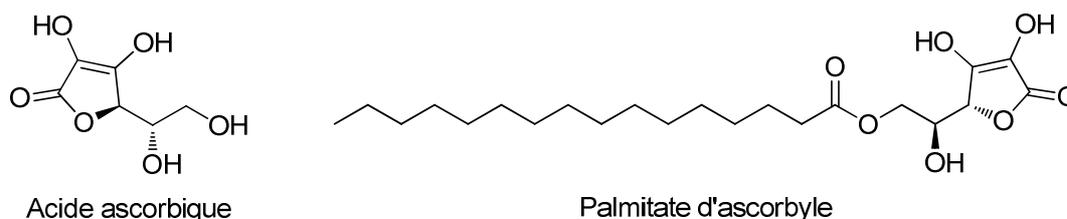


Schéma III-2 : Structure de l'AA et du PAA.

Le résultat des expériences avec 2,5% molaire de Fc et 50% molaire de PAA, par rapport à l'EHP, est représenté sur la Figure III-11 (test 1 vs test 5).

ⁱⁱⁱⁱ $\log P = \log K_{ow} = C_{\text{organique}}/C_{\text{aqueuse}}$ est la mesure de la solubilité différentielle d'un composé chimique dans deux solvants. Il s'agit ici du coefficient de partage du composé dans un mélange octanol / eau.

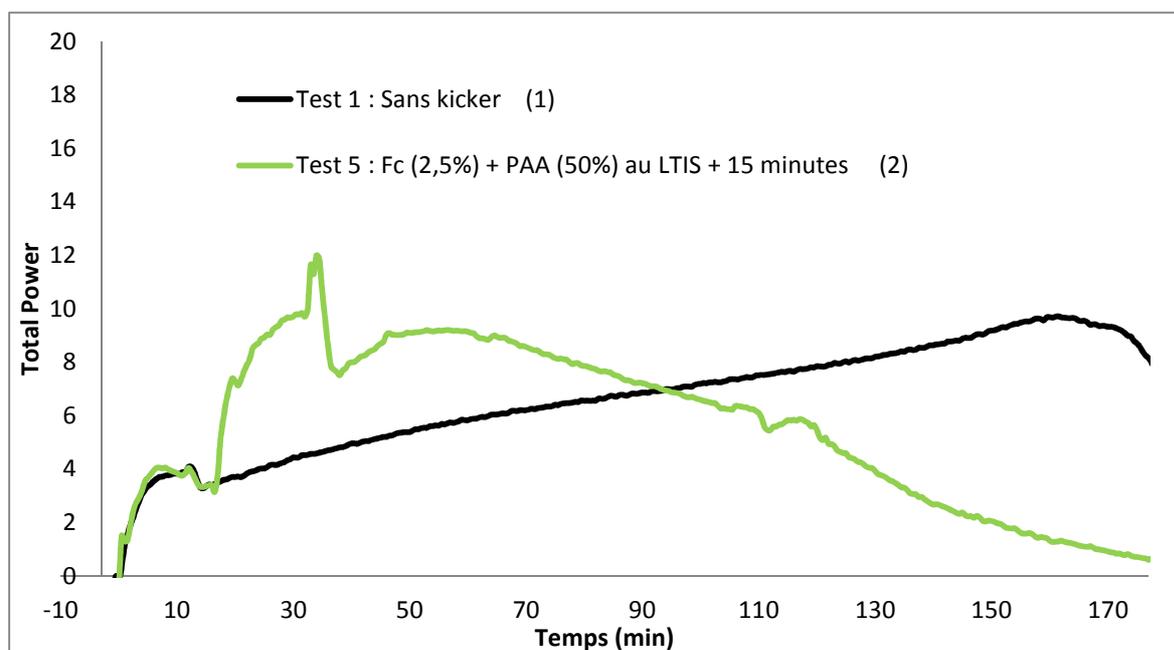


Figure III-11 : Echanges thermiques lors de la polymérisation du VCM en présence de 2,5 % de Fc et 50% de PAA.

En ajoutant le mélange ferrocène / palmitate d'ascorbyle quand le milieu est bien stabilisé, soit au LTIS + 15 minutes, nous observons (courbe 2, test 5, Figure III-11) une augmentation remarquable de la quantité de chaleur dégagée par la réaction. Ce dégagement de chaleur est plus étalé dans le temps comme nous l'espérons. En revanche, le rendement total de la réaction (à $t = 3h$) est de seulement 65% contre 91% pour la réaction Fc / AA et 86% pour celle sans kicker. À ce stade de l'étude, une hypothèse est que tout le peroxyde est décomposé durant les premières minutes de la réaction de polymérisation ce qui expliquerait le faible rendement. Cette hypothèse était plausible dans la mesure où en plus de décomposer rapidement les peroxydes, la réaction avec kicker ne produit qu'un seul radical par peroxyde contre deux pour une décomposition purement thermique (Schéma III-3).

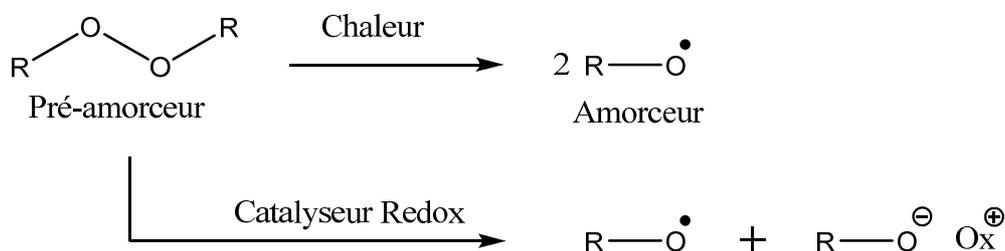


Schéma III-3 : Comparaison entre la décomposition thermique et celle induite par un catalyseur de décomposition redox.

Il pourrait aussi s'agir d'un blocage très rapide de la réaction de polymérisation durant les premières minutes.

Des études menées préalablement sur le VAc, présenté dans le chapitre précédent, ont permis de montrer que la diminution de la quantité de ferrocène permettait d'avoir une meilleure conversion. En procédant de la même façon avec le VCM, c'est-à-dire en diminuant la quantité de ferrocène de 2,5 à 1% molaire, nous obtenons les résultats représentés Figure III-12 (test 6 vs tests 1 et 5).

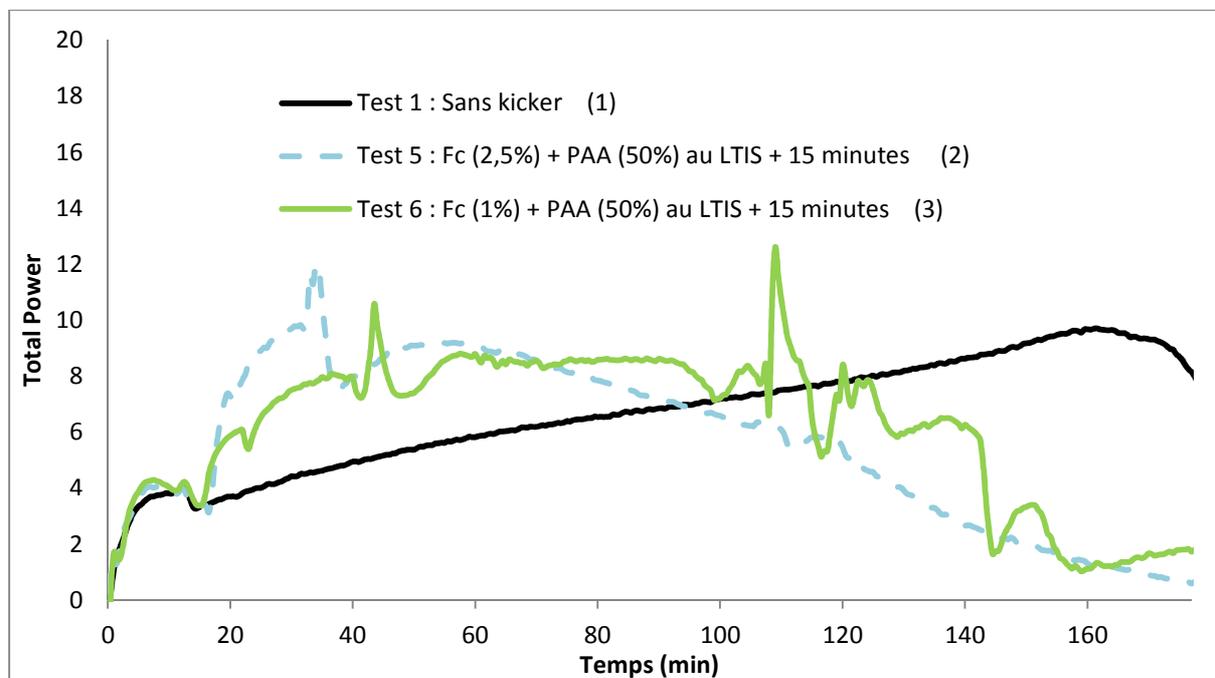


Figure III-12 : Echanges thermiques lors de la polymérisation du VCM en présence 1 % de Fc et 50% de palmitate d'ascorbyle sur l'EHP.

On constate que dans ce cas le milieu réactionnel est stabilisé alors que le rendement augmente de 65% pour le test 5 à 86% pour le test 6 au bout de seulement 140 min contre 180 minutes pour la réaction sans kicker, soit un gain de 40 minutes (courbe 3 vs 1, Figure III-12). Ces temps sont déterminés en prenant comme référence la chute de la pression dans le réacteur.

La courbe Total_Power semble indiquer que la décomposition des peroxydes est plus étalée dans le temps et la conversion est identique à la réaction sans kicker pour un temps de réaction plus court.

III.II.A.4. Introduction du kicker au chargement du réacteur

Dans le but d'améliorer la conversion, les kickers ont été introduits au chargement du réacteur, c'est-à-dire sans attendre le LTIS comme précédemment. Le résultat de ces expériences est représenté sur la Figure III-13 (test 7 vs test 1).

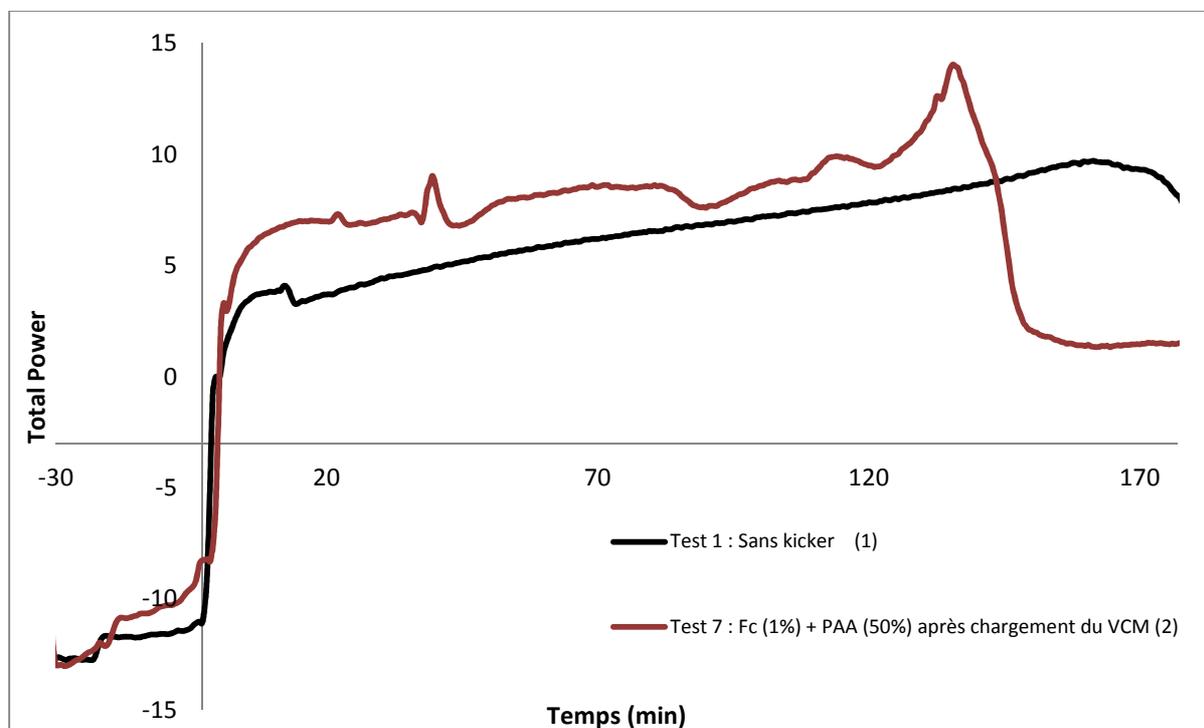


Figure III-13 : Echanges thermiques lors de la polymérisation du VCM en présence 1 % de Fc et 50% de PAA au chargement du réacteur.

En ajoutant le système kicker (Fc / PAA) au chargement du réacteur, nous arrivons à diminuer l'apport calorifique lors de la période de chauffe (courbe 2, Figure III-13) et l'effet kicker dure dans le temps, avec une courbe beaucoup plus lisse que lorsque le kicker est introduit au LTIS + 15 minutes. De plus, le temps de polymérisation est diminué de 50 minutes par rapport à la réaction de référence sans kicker (courbe 1 vs courbe 2, Figure III-13). La courbe de conversion, obtenue selon la méthode décrite en section III.I.C, montre une très nette accélération de la réaction en présence de kickers (Figure III-14).

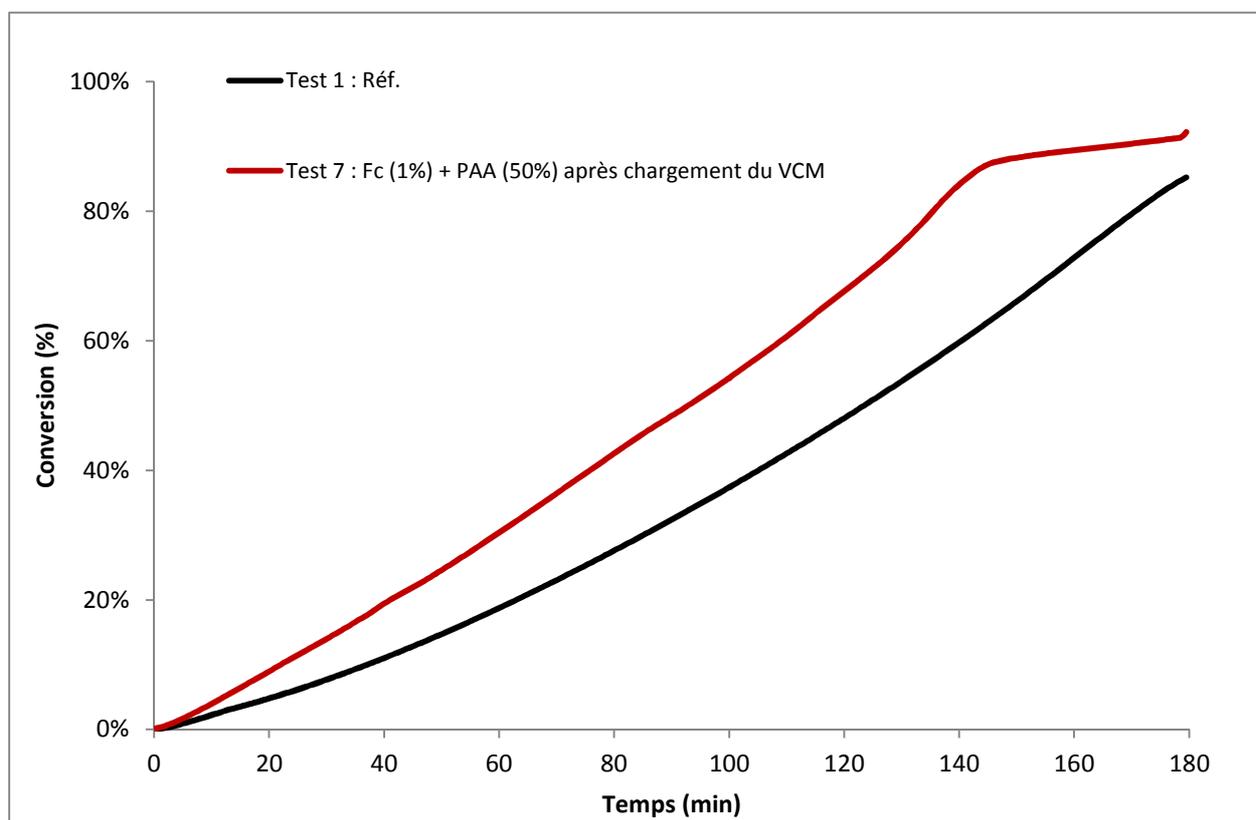


Figure III-14 : Conversion du chlorure de vinyle en présence du système kicker au chargement du réacteur.

Ainsi, pour élever la température du milieu réactionnel de 20 à 53 °C dans le cas de la réaction sans kicker, il faut 750 unités Total_Power contre 700 pour celle avec kicker. Nous obtenons également une même conversion pour un temps de réaction raccourci de 50 minutes.

Cependant, nous avons constaté l'apparition d'un nouveau phénomène que nous n'avions jusqu'à présent pas observé. En effet, l'ajout du système kicker au chargement du réacteur conduit à l'**encroûtement** du PVC sur les parois de ce dernier. Ce problème n'est pas observé quand le kicker est injecté au LTIS + 15 minutes. Ainsi, au lieu d'obtenir uniquement de fins grains de polymère, une partie du PVC s'agrège. Nous avons attribué ce phénomène à un problème d'agitation du réacteur TCPA et avons donc vérifié si ce phénomène se produisait sur le réacteur pilote (voir section III.II.B).

III.II.A.5. Diminution de la quantité de ferrocène

Il est important pour un matériau destiné à un emploi de large diffusion de respecter des critères de qualité. En particulier la stabilité thermique, qui survient notamment lors de la mise en forme du polymère, dépend en particulier de la présence d'impuretés dans les grains

de polymère et notamment le fer [135]. Nous avons donc cherché de minimiser la quantité de kicker.

En réduisant la quantité de ferrocène, de 1 à 0,5 % molaire par rapport au peroxyde, et en introduisant les kickers à nouveau au chargement du réacteur, nous obtenons les résultats représentés Figure III-15 (test 8 vs tests 1 et 7).

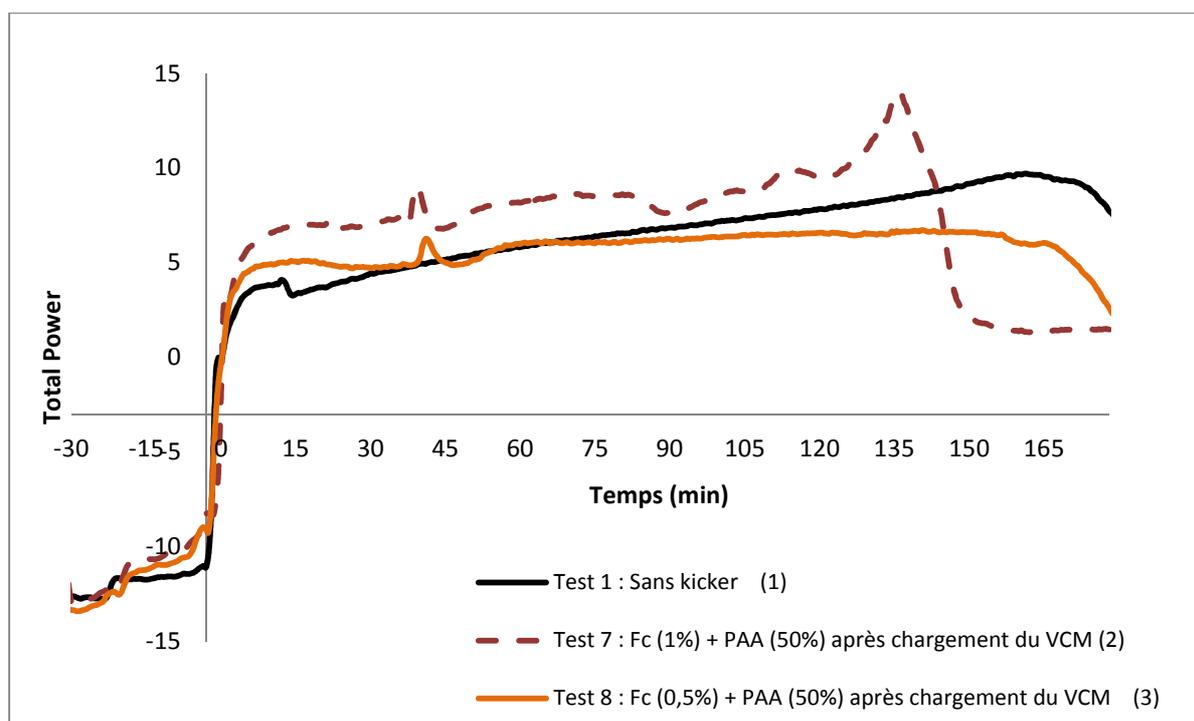


Figure III-15: Echanges thermiques observés lors de la polymérisation du VCM en présence de 0,5 % de Fc et 50 % molaire de PAA par rapport à l'EHP.

En diminuant la quantité de fer, la cinétique baisse fortement après les premières minutes pour se retrouver à un niveau inférieur à la réaction de référence sans kicker (courbe 3 vs 1, Figure III-15). Quant à l'encroûtement, il est toujours présent et n'a pas diminué. Ce phénomène d'encroûtement pourrait, par ailleurs, être dû à l'agitation sur le réacteur TCPA qui n'est pas aussi efficace que celle du réacteur pilote. Il est à rappeler que le rôle principal du TCPA consiste à évaluer les aspects thermiques et cinétiques du procédé. Pour les tests morphologiques du grain de PVC, il sera nécessaire de passer au réacteur pilote.

III.II.B. Utilisation du système kicker dans le réacteur pilote

Au regard des résultats obtenus au TCPA, nous avons réalisé un test pilote afin d'évaluer le système kicker dans les conditions industrielles. Pour cela nous avons établi une procédure HAZOP (HAZard and OPeratibility study)ⁱⁱⁱ, comme expliqué en section III.I.D.

Ce premier test a été réalisé avec 1% de Fc et 50% de PAA par rapport à l'EHP. Afin d'être dans des conditions optimales de sécurité, nous avons augmenté le ratio Eau / VCM (4 : 1 contre 2 : 1 sur le test TCPA) afin d'éviter tout risque d'emballement de la réaction. Les kickers ont été ajoutés au chargement du réacteur et la polymérisation conduite à la même température qu'au TCPA à 53°C. Les quantités de réactifs sont consignées dans le Tableau III-3 ci-dessous :

	VCM	EHP	Palmitate d'ascorbyle	Fc
Eq (mol / mole VCM)	1	$9,02 \times 10^{-5}$	$4,51 \times 10^{-5}$	$9,02 \times 10^{-7}$
% molaire / EHP)	/	/	50%	1%
n (mole)	240	$21,65 \times 10^{-3}$	$10,83 \times 10^{-3}$	$21,65 \times 10^{-5}$
M (g/mole)	62,5	346,5	414,53	186,04
m (g)	15 000	7,5	4,4873	0,0403

Tableau III-3 : Proportion des réactifs du test pilote

Les résultats sont représentés Figure III-16 (test **P1**).

ⁱⁱⁱ Méthode utilisée pour l'analyse des risques industriels.

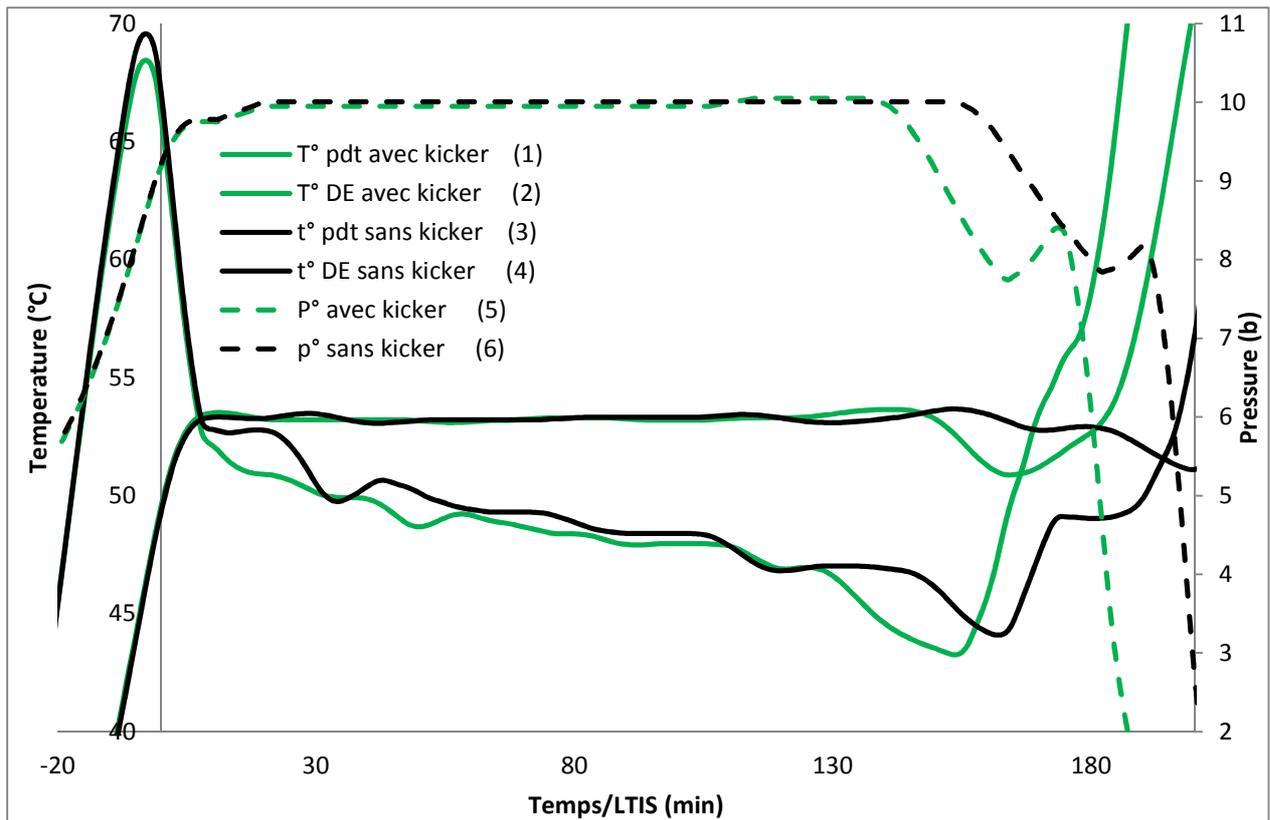


Figure III-16 : Echanges thermiques lors de la polymérisation en présence de ferrocène (Fc) 1 % + palmitate d'ascorbyle (PAA) 50 % molaire / EHP introduits au chargement.

Les courbes 2 et 4 représentent la manière avec laquelle la température dans le réacteur (courbes 1 et 3) est maintenue à sa valeur de consigne. Pour assurer ce maintien, la double enveloppe du réacteur apporte plus ou moins de calories. La courbe 3 représente le profil température en fonction du temps de la réaction sans kicker et la courbe 1 celle avec kickers.

On constate par rapport à la référence sans kicker une diminution du temps de réaction de 20 minutes (140 min contre 160 min) pour un même rendement, la fin de la polymérisation étant déterminée en se référant au ΔP qui correspond à la chute de pression dans le réacteur (courbes 5 et 6, Figure III-16). En revanche, l'effet kicker est moins important que celui observé au test TCPA (diminution de 50 minutes par rapport à la réaction sans kicker, ceci étant vraisemblablement dû à la dilution du milieu réactionnel). Il est à noter que n'y a aucun phénomène d'encroûtement observé dans ces expériences sur réacteur pilote.

On observe (courbe verte) que la double enveloppe est plus refroidie par rapport à la réaction sans kicker.

Au regard de la baisse de vitesse avec l'augmentation du rapport VCM / eau (1 / 4), nous avons effectué une autre expérience au réacteur pilote avec un ratio VCM / eau de 1 / 2, exactement comme au TCPA. Pour prévenir tout risque d'encroûtement, les tests sont effectués sur un réacteur en émail qui a la particularité d'être moins sensible à ces phénomènes.

Afin de mieux stabiliser les gouttelettes formées lors des premières minutes de la réaction de polymérisation, un APV supplémentaire avec un degré d'hydrolyse de 45 % a été ajouté par rapport à la réaction précédente. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III-17 (test P2).

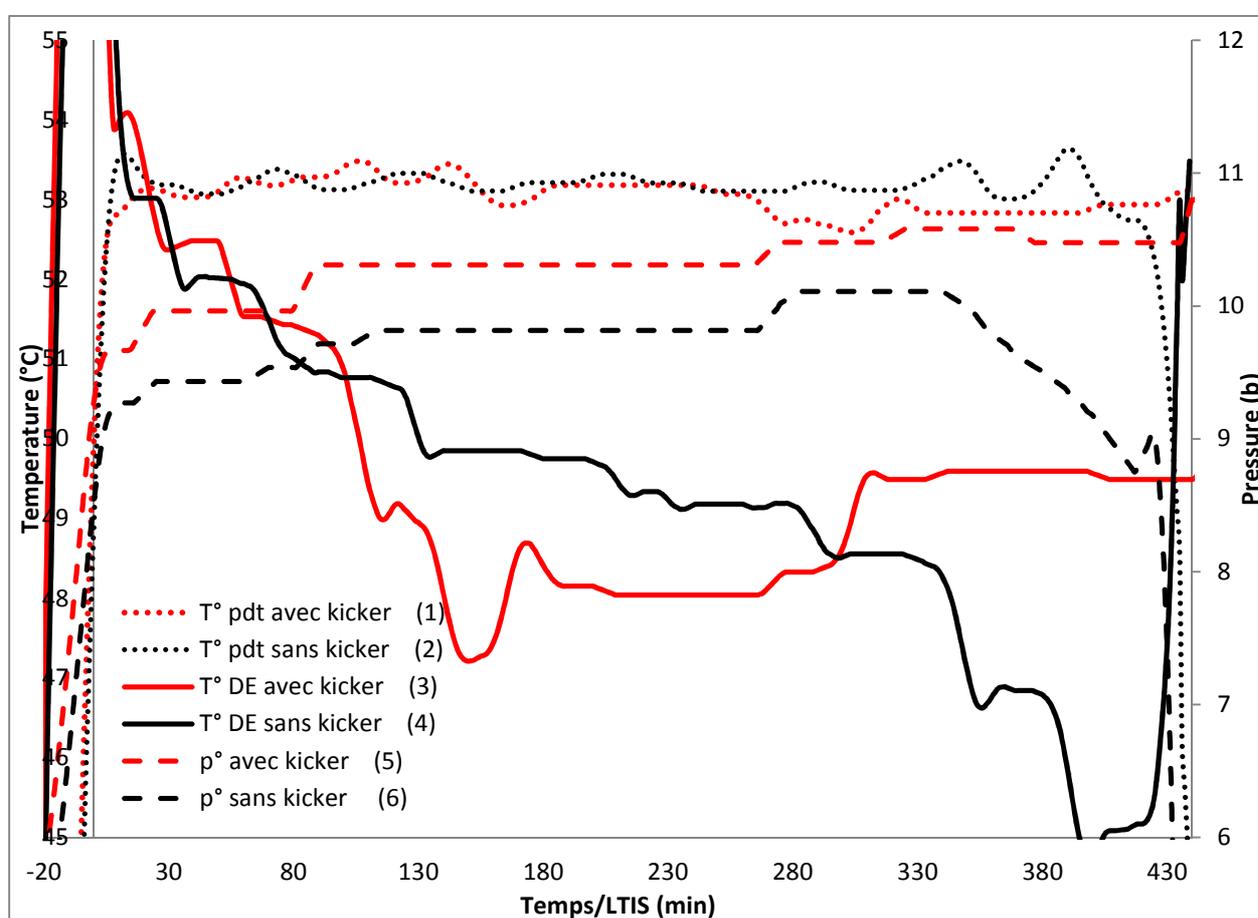


Figure III-17: Echanges thermiques lors de la polymérisation en présence de (Fc) 1 % + PAA 50 % molaire / EHP au réacteur pilote.

Les courbes montrent que d'après la chute en température, l'effet kicker existe (courbe 3) et qu'il est bien net comparé à la réaction de référence (courbe 4). L'absence de chute de pression finale pourrait s'expliquer par la décomposition de tout le peroxyde par le système kicker et donc un arrêt rapide de la polymérisation par réaction de terminaison (courbe 5).

Cependant, le rendement n'a pas pu être calculé à cause de l'apparition cette fois du phénomène d'**encroûtement** mais également à cause de la perte d'une partie du polymère lors de sa récupération.

La température de la double enveloppe en présence de kicker (courbe (3) rouge) se stabilise à partir de $t = 290$ minutes en apportant des calories, la réaction de polymérisation n'étant plus assez exothermique. Cette dernière partie pourrait être améliorée en termes de réactivité en ajustant les quantités de kickers et de peroxydes pour éviter de décomposer trop rapidement ce dernier. En revanche, le problème principal rencontré lors de ce test est à nouveau celui de l'**encroûtement**, déjà rencontré lors des tests sur le TCPA. Les phénomènes qui régissent la formation de ce dernier semblent plus complexes que ce nous pensions au départ. Ainsi, comme le montrent les photos (Figure III-18), il s'agit d'un problème de déstabilisation de l'émulsion conduisant à la polymérisation en masse dans des gouttelettes de plus en plus grosses, d'où la formation de blocs de PVC. Ce phénomène peut expliquer l'absence de ΔP lors de la réaction en présence de kickers. Il se pourrait qu'il y ait eu de l'encroûtement autour de la sonde de température qui se trouve au fond du réacteur.



Figure III-18 : Prise en masse partielle du polymère dans le réacteur pilote lors de la polymérisation en présence de kickers.

Au vu de l'ampleur du problème, il était impératif que nous nous préoccupions des problèmes d'encroûtement en priorité. Nous avons donc cherché à identifier les facteurs à l'origine du phénomène pour pouvoir ainsi proposer des solutions adaptées.

III.II.C. Résolution des problèmes d'encroûtement au TCPA

Comme souvent dans les réactions en milieu dispersé, la déstabilisation du milieu peut avoir plusieurs causes. Parmi ces causes, le tensioactif joue souvent un rôle central.

Les tensioactifs jouent un rôle prépondérant dans la réaction de polymérisation du VCM puisqu'ils participent à l'obtention de particules de PVC de morphologie souhaitée. L'ajustement de la quantité d'APV a donc été, tout naturellement, la première piste explorée.

III.II.C.1. Interaction ferrocène / APV

L'ion fer^{III} est connu pour être un puissant perturbateur des tensioactifs de types alcools polyvinyliques. Ainsi, en présence de seulement 1 ppm de fer^{III} par rapport au VCM [135], la suspension du milieu réactionnel est déstabilisée, ce qui conduit à des phénomènes d'encroûtement. Il semblerait que le fer (III) ait tendance à former des complexes par association via les groupes carbonyles des fonctions acétate des tensioactifs (APV) selon une étude menée en interne par INEOS.

Lors du procédé de production du PVC, environ 85% du monomère est convertis en polymère. Les 15 % restant sont recyclés puis réinjectés en production pour la synthèse de PVC de moins bonne qualité, pour des applications nécessitant des grades moins techniques, tels que semelles de chaussures, manches de balai, etc.

Lors de la polymérisation du VCM « recyclé », il est apparu que celui-ci contenait des impuretés notamment de l'oxygène, inhibiteur de la réaction de polymérisation, mais surtout du fer qui peut provenir de la sphère de stockage, du réacteur ou des conduits d'évacuation du VCM.

L'oxygène réagit avec le chlorure de vinyle pour former un polyperoxyde (PPCV, polyperoxyde de chlorure de vinyle) selon le Schéma III-4 [14].

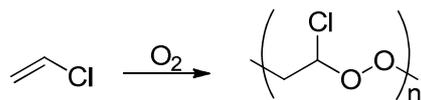


Schéma III-4 : Formation de VCPP à partir du chlorure de vinyle et de l'oxygène.

Beaucoup d'impuretés peuvent catalyser la formation des PPCV, notamment du fer (III) ou de l'acide chlorhydrique en présence d'eau [14].

L'ion fer (III) étant ainsi lié à la formation des produits précédents, il en résulte notamment des défauts au niveau de la morphologie du polymère, et des propriétés thermiques dégradées. De plus, la présence des tensioactifs dans le milieu de polymérisation permet une solubilisation du fer à l'interphase, ce qui pourrait favoriser ces réactions (Schéma III-4).

Afin d'illustrer les interactions du fer (III) avec les APV, des analyses par spectroscopie infrarouge ont été menées sur le site d'INEOS Chlorvinyls^{iv}. Les expériences sont menées à pH acide (2,5) pour éviter la précipitation du fer. On prépare une solution d'un APV seul, ou bien mélangé avec une quantité équimolaire de chlorure de ferrique, par dissolution dans le méthanol acidifié. Après dépôt sur KBr, l'échantillon est analysé par infrarouge. Les résultats sont représentés Figure III-19.

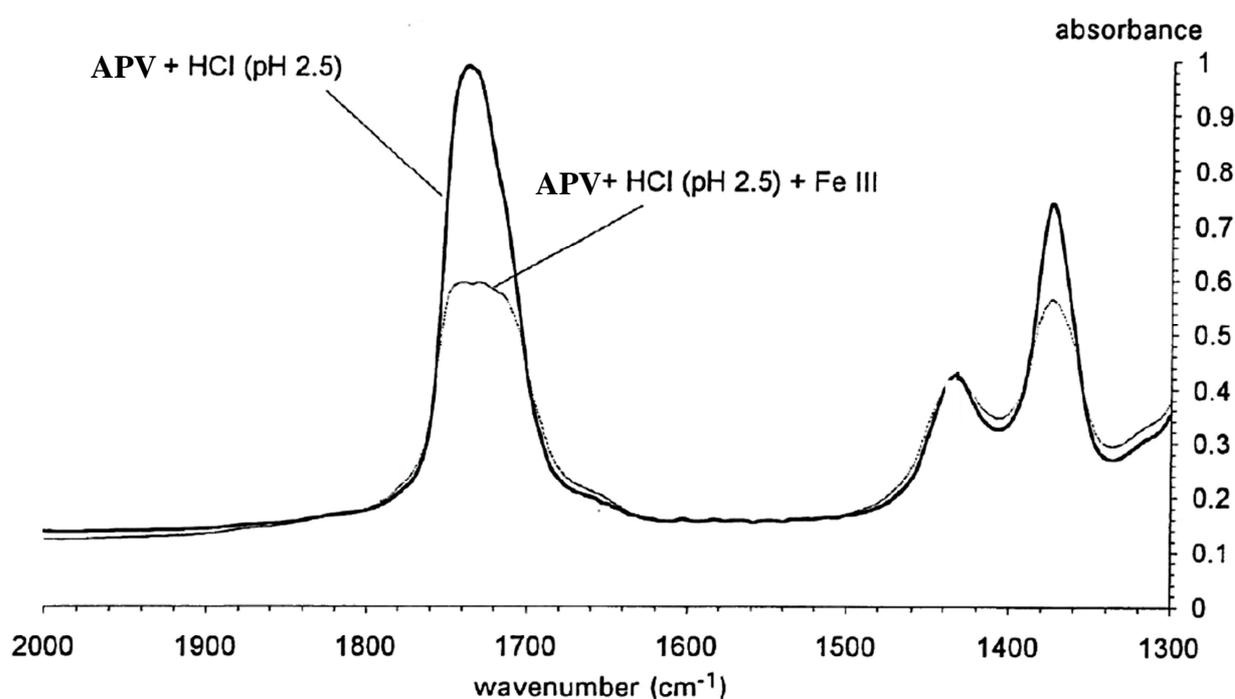


Figure III-19 : Spectre IR des mélanges FeIII/APV (absorbance, 1300-2000 cm⁻¹, KBr).

Les carbonyles des fonctions acétates des APV apparaissent entre 1600 et autour de 1800 cm⁻¹. En comparant le spectre en présence et en absence d'ion fer (III), on observe que la bande correspondant aux carbonyles diminue d'intensité en présence de fer. Ceci montre que le fer interagit avec les fonctions acétates des alcools polyvinyliques.

^{iv} Document interne INEOS

Dans la molécule de ferrocène, l'ion fer II est associé de façon très stable aux cyclopentadiényles via un mode de coordination η^5 . L'ion fer (II), bien que plus facilement oxydable grâce à l'apport électronique des ligands ($E^\circ = 0,4 \text{ V}$ vs $0,77 \text{ V}$ pour $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$) est à priori moins susceptible de s'associer avec les APV pour des raisons stériques. Afin de vérifier si ce phénomène de déstabilisation a lieu dans notre cas, nous avons réalisé des expériences par spectroscopie infrarouge, afin de vérifier l'influence du ferrocène (Fe^{II}) et de son produit d'oxydation, le ferricinium (Fe^{III}), sur les APV (Figure III-20).

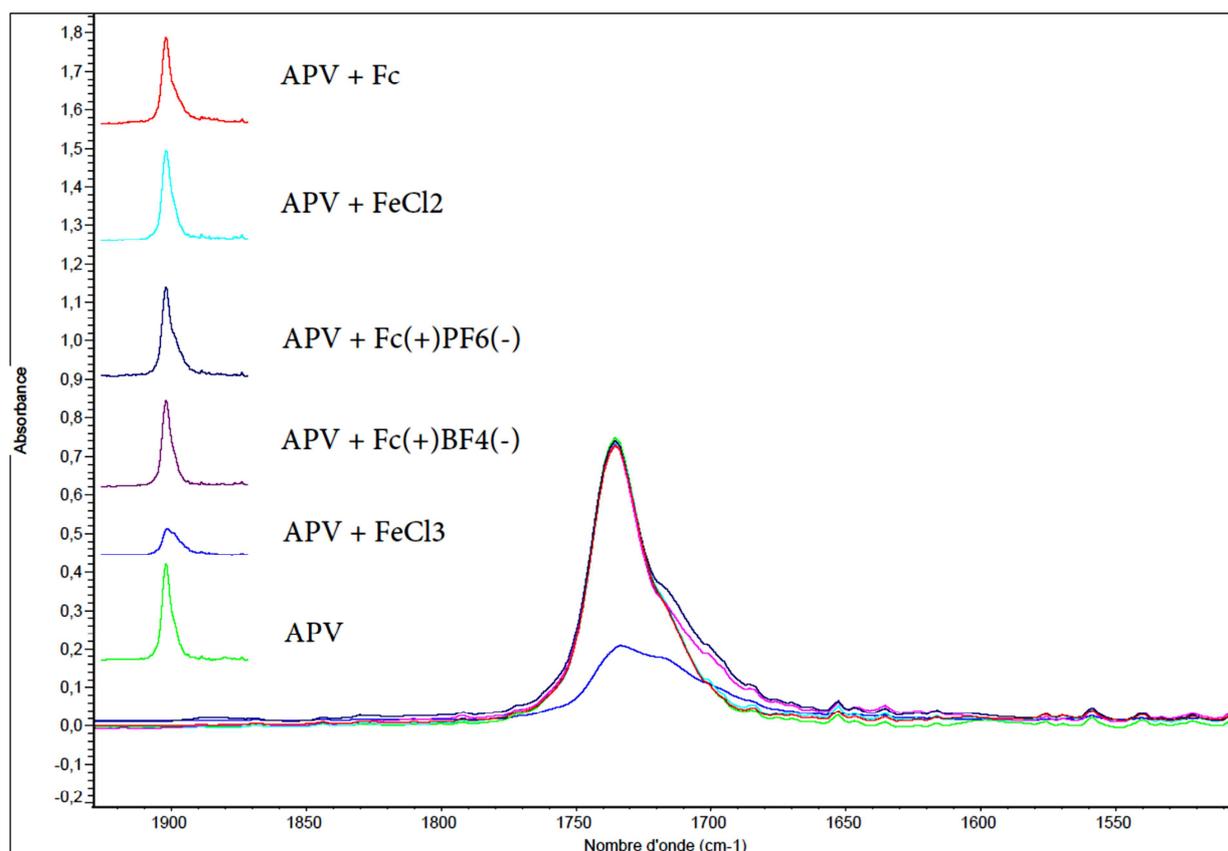


Figure III-20 : Evaluation de l'interaction de différents types composés à base de fer sur les APV par spectroscopie Infrarouge.

Pour ces expériences, nous avons utilisé un APV avec un degré d'hydrolyse de 45%. Le solvant de dilution choisi est le dichlorométhane.

La mesure sur l'APV seul montre une bande intense entre 1600 et 1780 cm^{-1} centrée sur 1739 cm^{-1} . L'addition de ferrocène ou de chlorure de fer (II), en quantité équimolaire par rapport aux APV, n'a aucune influence sur l'intensité de la bande carbonyle. Ceci indique que le fer sous forme (II) ne semble pas avoir d'interaction avec les alcools polyvinyques.

Lorsque le ferricinium, avec différents contre-ions (BF_4^- , PF_6^-), est associé aux APV, la bande s'élargit très légèrement, mais elle reste toujours aussi intense. Il semblerait que le ferricinium n'ait pas ou a très peu d'interactions avec les APV bien qu'il s'agisse de fer au degré d'oxydation III. En revanche, lorsque le chlorure de fer (III) est associé à son tour aux APV, l'intensité de la bande carbonyle diminue drastiquement. Le fer (III) sous forme chlorure, en accord avec les précédents résultats d'INEOS, semble bien avoir de fortes interactions avec les APV et pourrait être l'un des responsables des problèmes d'encroûtement.

Nous avons démontré ici que le ferrocène et le ferricinium n'ont pas le même comportement que le chlorure de fer sur les tensioactifs de types alcools polyvinyliques. Tandis que les premiers n'ont quasiment pas d'interactions avec les APV, le chlorure de fer^{III} interagit fortement avec ces derniers.

Ces expériences ont été menées avec des quantités stœchiométriques de fer par rapport aux APV, mais dans nos conditions expérimentales, il est utilisé en quantité catalytique et toujours en présence d'un excès de réducteur. Il se trouvera ainsi sous sa forme fer (II), ferrocène, tout le long de la réaction et même s'il s'oxydait en ferricinium, ce dernier ne semble pas avoir d'influence non plus sur les tensioactifs.

Une fois ce doute levé, il fallait chercher le problème ailleurs, précisément au niveau des APV.

III.II.C.2. Augmentation de la quantité d'APV

Afin de mieux stabiliser le milieu réactionnel, nous avons doublé la quantité de tensioactif de types APV et introduit une étape supplémentaire de pré-agitation à température ambiante. Cette étape est censée permettre une meilleure dispersion des différents constituants du mélange dans l'eau avant le début de la réaction de polymérisation. Le graphique de la Figure III-21 représente le test TCPA (test 9) avec 2000 ppm d'APV au lieu de 1000 ppm habituellement.

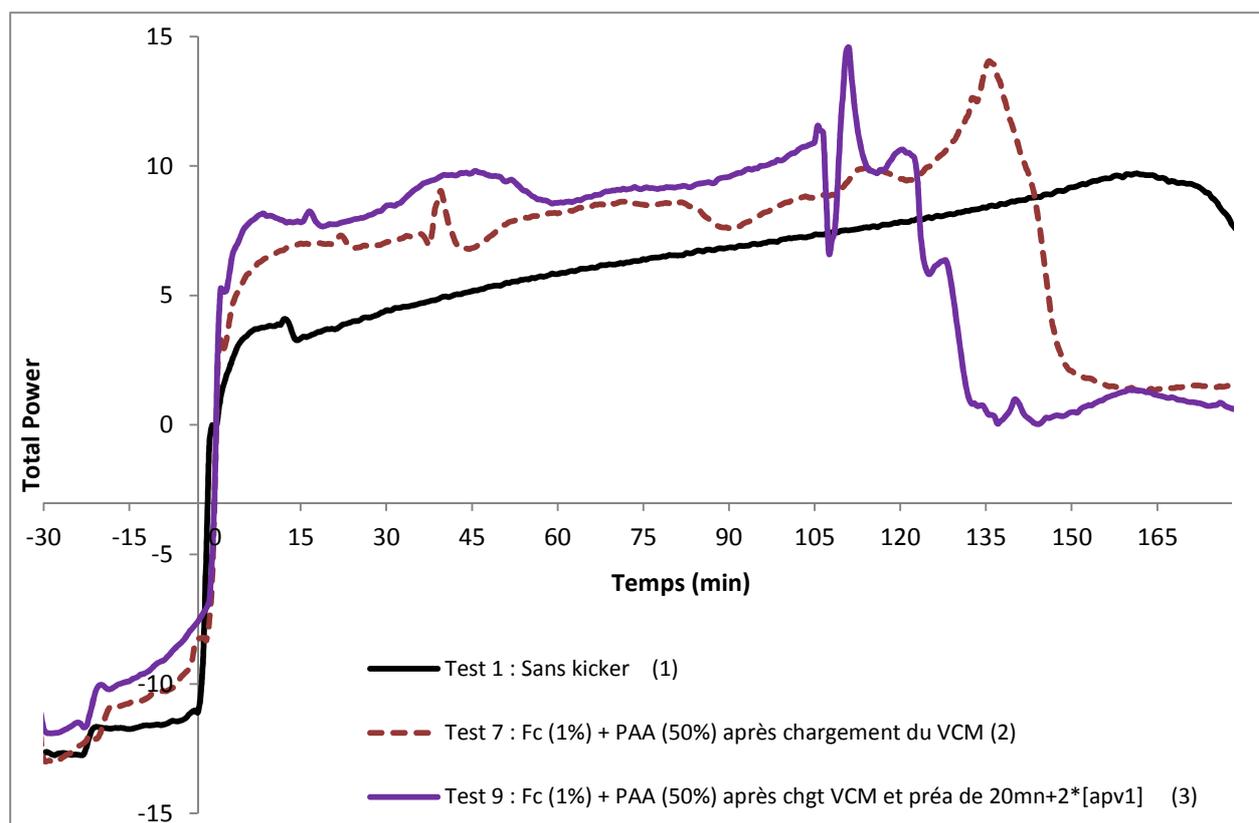


Figure III-21 : Echanges thermiques observés lors de la polymérisation du chlorure de vinyle en présence de kickers avec 2 fois plus d'APV. Test 9 vs tests 1 et 7.

En doublant la quantité totale de tensioactifs et avec 20 minutes de pré-agitation, en présence de kicker, l'exothermie de la réaction augmente (courbe 3). Ceci se traduit par une diminution de la durée de la réaction, 110 minutes contre 170 minutes pour l'expérience sans kicker. Il y a même une amélioration comparée à la réaction précédente avec la même quantité de kicker mais sans pré-agitation et avec deux fois moins de tensioactifs (courbe 2). Dans ce cas, l'amélioration de la vitesse cinétique peut être due à l'étape de pré-agitation au cours de laquelle la réaction avec kicker démarrerait à 20 °C comme indiqué sur le graphique ci-dessous (Figure III-21, test 9 vs tests 7 et 1). Elle peut également être due à une meilleure dispersion du système amorceur dans le monomère.

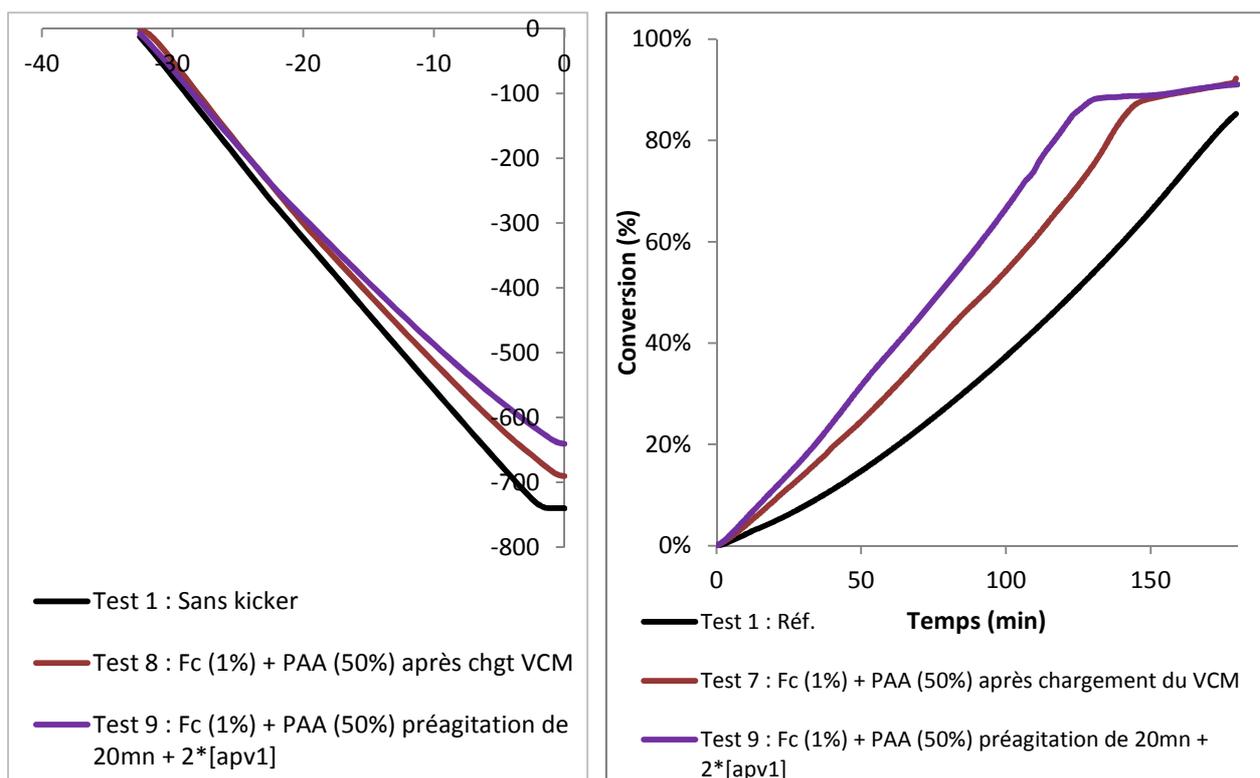


Figure III-22 : Apport en calories lors de la chauffe du réacteur (à gauche) et courbe de conversion avec ou sans kicker, avec et sans pré-agitation (à droite).

Lors de la phase de chauffe du réacteur, un dégagement important de chaleur est observé par rapport à la réaction sans pré-agitation et celle sans kicker. Ceci semble indiquer que la réaction de polymérisation a déjà démarré. Le maximum de conversion (85 %) est atteint 50 minutes plus tôt que la réaction sans kicker. En revanche, il n'y a aucune amélioration au niveau de l'encroûtement qui reste toujours aussi important.

Ainsi, l'augmentation de la quantité d'APV ne permet pas de résoudre le problème d'encroûtement. Aussi, d'autres paramètres, notamment la nature du réducteur, ont été modifiés afin de pallier ce problème majeur et rédhibitoire pour une utilisation industrielle.

III.II.C.3. Modification de l'acide ascorbique.

Dans le but de vérifier le rôle joué par le réducteur dans le phénomène d'encroûtement, nous avons réalisé au TCPA une expérience uniquement en présence du réducteur palmitate d'ascorbyle (test 10, Figure III-23). En plus de son rôle de réducteur, le PAA peut également avoir un effet tensioactif [136]. Il pourrait ainsi se localiser à l'interphase et perturber le rôle protecteur des APV ce qui conduirait à la coalescence des gouttelettes entre elles provoquant ainsi l'encroûtement lorsque la polymérisation a lieu.

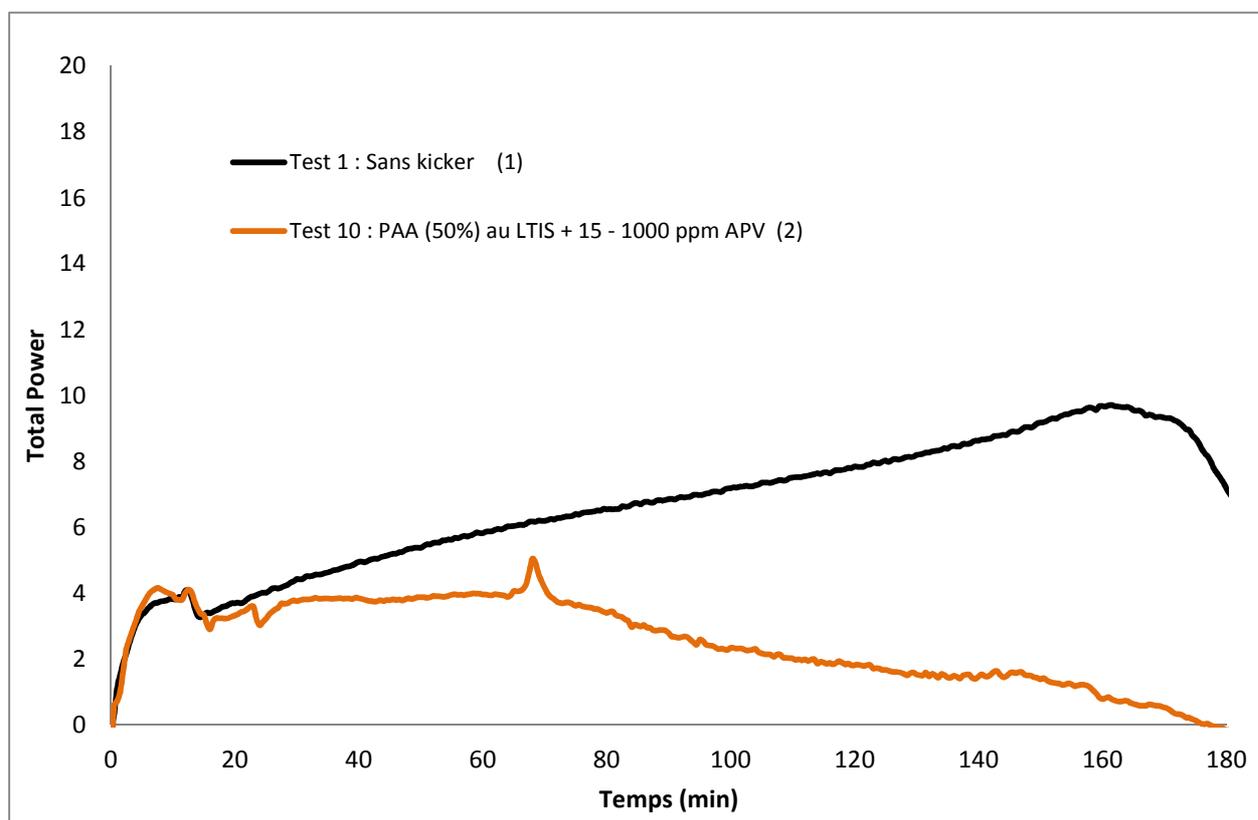


Figure III-23: Echanges thermiques lors de la polymérisation du VCM en présence uniquement de 50% molaire de PAA / EHP au LTIS + 15 min.

L'ajout du palmitate d'ascorbyle, au LTIS + 15 minutes, après la stabilisation du milieu réactionnel, conduit à une démixtion de l'émulsion que l'on observe visuellement. Ce phénomène est confirmé par la forte baisse et l'instabilité du Total_Power (courbe 2, Figure III-23). Le milieu réactionnel n'étant plus homogène, la mesure des échanges de chaleur devient alors moins précise.

D'après ces résultats, il semblerait que ce soit le palmitate d'ascorbyle qui soit le responsable de la démixtion de l'émulsion et donc qui serait à l'origine de l'encroûtement. Plus précisément, il semblerait que ce soit la chaîne grasse de 16 carbones, seule différence avec l'acide ascorbique (qui ne provoque pas d'encroûtement d'après les expériences conduites avec ce dernier) qui soit responsable de la déstabilisation de l'émulsion.

Afin de vérifier cette hypothèse et en même temps essayer de trouver des alternatives au palmitate d'ascorbyle, nous avons voulu tester différents acides ascorbiques fonctionnalisés, mais toujours solubles en phase organique. N'étant pas tous disponibles commercialement, nous avons synthétisé certains d'entre eux.

a. Synthèse d'esters d'acide ascorbique

En faisant l'hypothèse que les problèmes d'encroûtement pouvaient provenir de la chaîne grasse du groupement palmitoyle du palmitate d'ascorbyle, nous avons voulu la remplacer par des chaînes plus courtes.

Les esters d'acide ascorbique sont obtenus par réaction d'estérification de l'acide carboxylique correspondant avec l'alcool primaire en position 6 de l'acide ascorbique, et en présence d'acide sulfurique concentré à 45 °C pendant 16 h [137]. Les esters d'acide ascorbique présentés Schéma III-5 ont été préparés selon cette méthode et caractérisé par RMN ¹H et ¹³C (cf annexes).

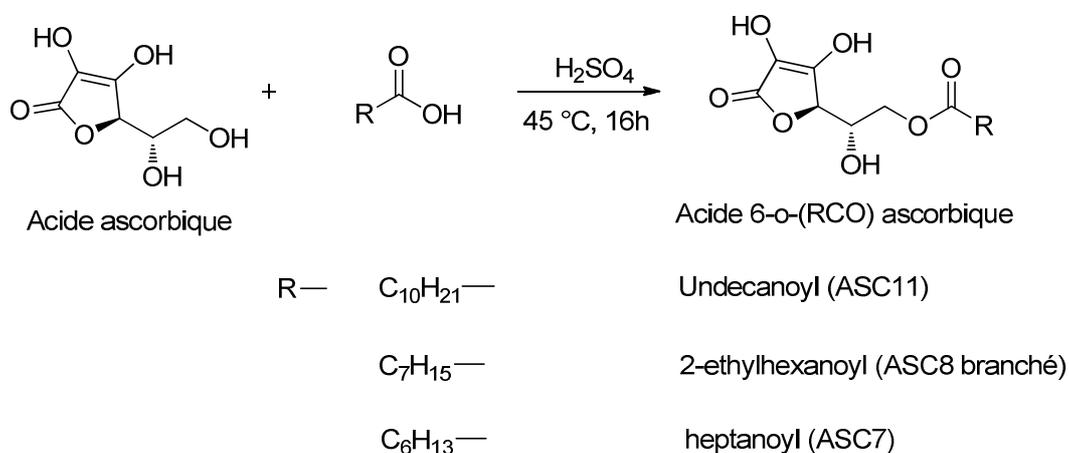


Schéma III-5 : Synthèse des esters d'ascorbyle.

Les undécanoate, 2-ethylhexanoate et heptanoate d'ascorbyles sont obtenus avec des rendements respectifs de 30 %, 10 % et 6 %. Plus la chaîne carbonée de l'acide carboxylique est courte, plus la recristallisation du produit est difficile, ce qui explique les faibles rendements en produit pur pour l'ASC8 (branché) et l'ASC7.

b. Utilisation de ASC11, ASC8 ou ASC7 dans le système kickers

Une fois synthétisés, ces esters ont été utilisés comme co-réducteur dans la réaction de polymérisation du VCM en présence de 1% molaire de ferrocène. Les esters sont utilisés à la concentration de 50% molaire par rapport à l'EHP. Le résultat des expériences est représenté sur la Figure III-24.

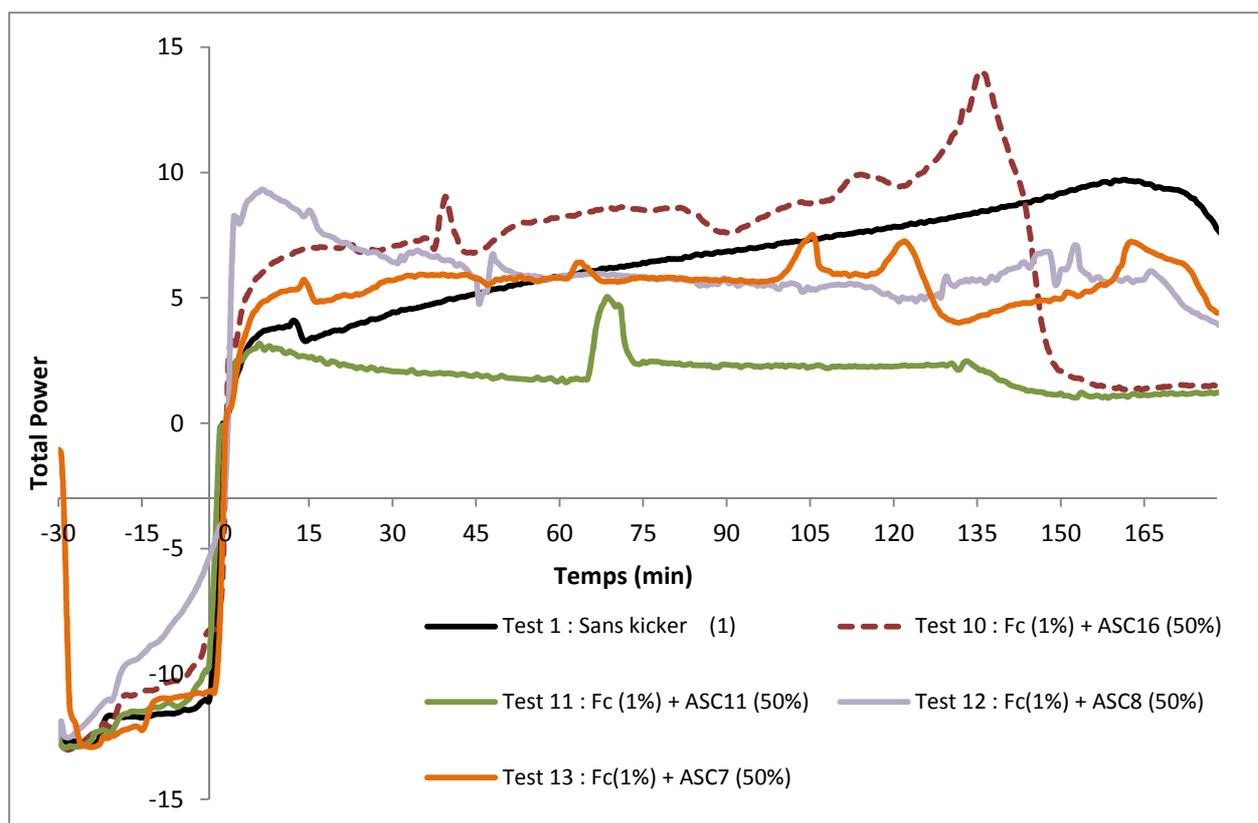


Figure III-24: Comparaison des acides ascorbiques substitués : test 10(ASC16), test 11 (ASC11), test 12 (ASC8) et test 13 (ASC7).

Au début de la réaction, une démixtion du milieu réactionnel est observée visuellement au TCPA, quel que soit le type de réducteur utilisé. Cette démixtion n'est pas due au ferrocène puisque ce dernier a été utilisé seul et ce phénomène n'a pas été observé lors de ces expériences.

La déstabilisation du milieu réactionnel conduit à l'encroûtement du polymère sur la sonde de température. Ainsi, les échanges thermiques transmis, représentés par le Total_Power, sont imprécis et logiquement plus l'encroûtement est important plus le profil des courbes est en « dent de scie ».

Un phénomène de désactivation est observé, par rapport à la réaction sans kicker, en utilisant l'ASC11 comme réducteur (test 11, Figure III-24). En rajoutant du réducteur supplémentaire au LTIS + 70 minutes, la tendance reste la même et il n'y a aucune amélioration de la vitesse de la réaction. On observe une exothermie ponctuelle qui pourrait être due à l'amplification de l'encroûtement sur la sonde de température.

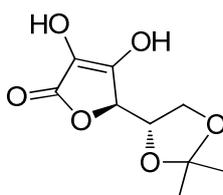
L'ASC8 et l'ASC7 induisent une activation de réaction au départ, mais qui est suivie par une désactivation apparente qui serait peut-être due à l'encroûtement.

Le meilleur résultat reste celui obtenu avec l'ASC16 comparée à l'ASC11, l'ASC8 branché et à l'ASC7. Cependant, tous ces esters d'acide ascorbique semblent déstabiliser le milieu réactionnel. Ainsi, le changement de réducteur n'aura pas permis de régler les problèmes d'encroûtement.

Une autre possibilité de modification des propriétés physicochimiques en termes de solubilité de l'acide ascorbique a été explorée et consiste en l'utilisation de son dérivé acétal.

c. Utilisation de l'acide 5,6-isopropylidène ascorbique

Ce réducteur est disponible commercialement et sa structure est représentée sur le Schéma III-6.



Acide 5,6-isopropylidène ascorbique

Schéma III-6 : Structure de l'acide 5,6-isopropylidène ascorbique.

L'acétal ascorbique est stable en milieu neutre ou basique. Avec un $\text{Log } P = -1,328 \pm 0,508^v$, il semble être soluble aussi bien dans l'éthanol que dans l'eau avec une préférence pour cette dernière.

Il est important que ce dernier soit soluble en phase organique étant donné qu'à priori la réaction se passe plutôt dans cette dernière phase (cf. cas de l'acide ascorbique non fonctionnalisé qui avait un effet kicker uniquement à la fin de la réaction). En revanche, pour les tests de polymérisation utilisant ce réducteur, nous nous sommes placés en milieu légèrement basique afin d'éviter l'hydrolyse de l'acétal. À cet effet, nous avons ajouté 300 ppm (quantité utilisée habituellement à INEOS Chlorvinylys pour obtenir un pH basique dans

^v Il s'agit de valeur prédite disponible sur scifinder, aucune donnée expérimentale du log P n'étant disponible dans la littérature concernant cette molécule.

le procédé) de carbonate de sodium au mélange standard. Le résultat des tests cinétiques au TCPA est représenté sur la Figure III-25 (test 14 vs test 15).

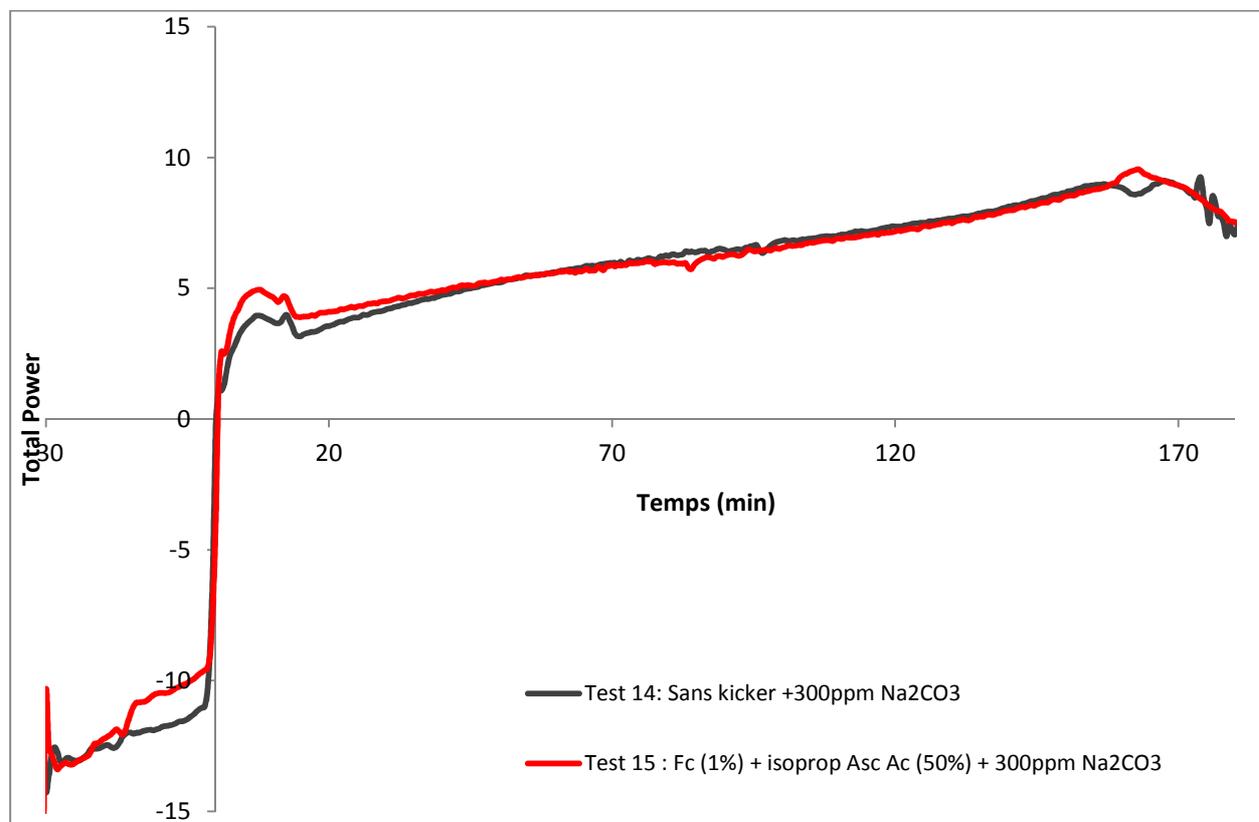


Figure III-25: Echange thermique lors de la polymérisation et évaluation du système kicker ferrocène (1 %) / l'acide 5,6-isopropylidène ascorbique (50 %). pH : 7-8.

Un léger effet kicker est observé au début et à la fin de la réaction. Nous sommes quand même très loin du système ferrocène / palmitate d'ascorbyle en termes de performances, mais il est à noter qu'il n'y a pas d'encroûtement.

La résolution du problème d'encroûtement par ces différentes variantes d'acide ascorbique n'ayant pas donné de résultats satisfaisants, nous avons décidé de réaliser un plan d'expérience nous permettant de cerner les conditions optimales de réaction permettant d'éviter ce problème.

III.II.C.4. Plan d'expériences

Les plans d'expériences, Design of Experiment (D.O.E.) en anglais, permettent d'organiser de manière rationnelle un minimum d'essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à

partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt et des variables dans un but d'optimisation. Pour les besoins de nos études, nous nous sommes intéressés au plan d'expérience L12 de Plackett-Burman [138]. Ce plan est représenté dans le Tableau III-4.

Facteurs	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tests											
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2
3	1	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2
4	1	2	1	2	2	1	2	2	1	1	2
5	1	2	2	1	2	2	1	2	1	2	1
6	1	2	2	2	1	2	2	1	2	1	1
7	2	1	2	2	1	1	2	2	1	2	1
8	2	1	2	1	2	2	2	1	1	1	2
9	2	1	1	2	2	2	1	2	2	1	1
10	2	2	2	1	1	1	1	2	2	1	2
11	2	2	1	2	1	2	1	1	1	2	2
12	2	2	1	1	2	1	2	1	2	2	1

Tableau III-4 : Plan d'expérience L12 de Plackett Burman à 2 niveaux. 1 représente le niveau bas et 2 le niveau haut.

Dans notre cas, l'hypothèse avancée est que l'encroûtement serait causé par la déstabilisation des gouttelettes de monomère dans l'eau. Il faut donc impérativement éviter la formation de grosses gouttelettes qui finissent par absorber les petites et devenir encore plus grosses.

Pour mettre en place le plan d'expérience, le VCM a été remplacé par un liquide modèle, le chlorobutane (ClBu), de solubilité comparable (17 et $17,4$ (J/cm^3)^{1/2} [139]). Nous avons sélectionné comme grandeur d'intérêt (réponse) le D90 qui représente la taille, en μm , des 10 % des gouttelettes d'émulsion les plus grosses, le but étant de diminuer au maximum cette valeur. Quelques facteurs susceptibles d'influencer fortement cette grandeur ont été choisis et en dernier lieu, nous avons choisi deux niveaux pour notre plan d'expérience (un niveau haut et un niveau bas). Il est important de garder une certaine cohérence dans le choix des facteurs et de leurs niveaux lors de l'établissement du plan d'expérience. À titre d'exemple, pour la quantité de tensioactifs, le niveau supérieur représenterait une quantité de 800 ppm par

rapport au ClBu et le niveau inférieur 300 ppm parce que ces quantités sont susceptibles d'être utilisées dans notre procédé de polymérisation. Les niveaux du plan d'expérience sont représentés dans le Tableau III-5.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Niv.	Ratio ClBu/eau	pH	T.A	[T.A] (ppm)	Types red	[red] (ppm)	Predisp. Org.	EtOH (10 g)	Types Fc	[Fc] (ppm)	Mél.
1	50/200	3	APV	300	AA	37* 740**	non	Sans	Fc	4* 78**	1 min
2	125/125	8	Methocel	800	PAA	87* 1741**	oui	Avec	Fc*	7* 137**	2 min

Tableau III-5 : Niveaux du plan d'expérience. * : niveaux bas ; ** : niveaux hauts. ppm massique /VCM.

Les facteurs sélectionnés ont tous un lien plus ou moins direct avec le D90. Ainsi, le ratio chlorobutane / eau pourrait influencer la taille des gouttelettes par la concentration. Le pH peut jouer un rôle sur l'efficacité des tensioactifs et leur pouvoir protecteur vis-à-vis des gouttelettes de monomère. Le type de tensioactif ainsi que la concentration de ce dernier influencent grandement la stabilité de l'émulsion formée. L'hydroxypropylmethylcellulose ou hypromellose (Methocel, Tableau III-5) est un tensioactif de type cellulosique. Il semblerait qu'il soit moins sujet aux phénomènes de déstabilisation lorsqu'il est utilisé pour la polymérisation du VCM selon une étude interne menée par INEOS. De plus, il est utilisé dans certaines unités de production de PVC d'INEOS.

L'éthanol, servant de solvant de dilution de kicker, avant ajout dans le milieu réactionnel, pourrait également influencer sur la stabilité de l'émulsion. Pour finir, nous avons également incorporé dans le plan la *pré-dispersion* préalable ou non de tous les composés organiques ensemble, pour qu'ils soient dès le départ dans la même phase, ainsi que le mélange du milieu réactionnel à l'ultraturax (mixeur).

Les mesures du D90 sont effectuées sur un appareil de la société MALVERN. Cet instrument sert à déterminer la taille des particules de PVC ou des gouttes d'une émulsion par diffusion de la lumière.

Pour le traitement des effets des différents facteurs, il faut :

- Calculer la Moyenne des résultats M
- Calculer l'effet simple de chaque facteur : exemple du pH
 - $E_{pH=3} = [Moyenne\ des\ résultats\ des\ tests\ (1, 5, 6, 7, 9, 12) - M]$
 - et $E_{pH=3} = -E_{pH=8}$
- Classer les effets par représentation sur le graphique de Pareto qui est un moyen simple pour classer les phénomènes par ordre d'importance. Ainsi en appliquant la règle des 20 / 80, il devient alors possible de déterminer les 20 % de facteurs qui sont généralement responsables de 80 % des effets observés.
- Conclure

En appliquant ce protocole à notre système, nous obtenons le Tableau III-6 ci-dessous :

Tests	D90 (μm)	Facteurs	Effet simple	Effet (%)
1	81	Types T.A (APV)	11	17 %
2	87	Types red (AA)	8	13 %
3	43	Mél ultraturax (2 min)	8	13 %
4	16	conc red (5 %)	7	11 %
5	41	Ratio (125/125)	6	9 %
6	41	T.A (300 ppm)	6	9 %
7	55	EtOH (sans)	6	9 %
8	50	conc fer (10 %)	4	6 %
9	63	pH (3)	3	5 %
10	46	Predisp orga (oui)	3	5 %
11	82	Types ferrocène (Fc)	2	3 %
12	81			

Tableau III-6 : Résultats du D90 (μm) des tests du plan d'expérience et calcul des effets.

Pour plus de lisibilité, les ppm massiques par rapport au VCM ont été remplacées par des concentrations molaires par rapport à l'EHP. Nous pouvons ainsi tracer le graphique de Pareto (Figure III-26) qui donnera des indications sur les facteurs qui influencent fortement l'**augmentation** de la taille des gouttelettes, le but étant bien entendu de réduire cette dernière.

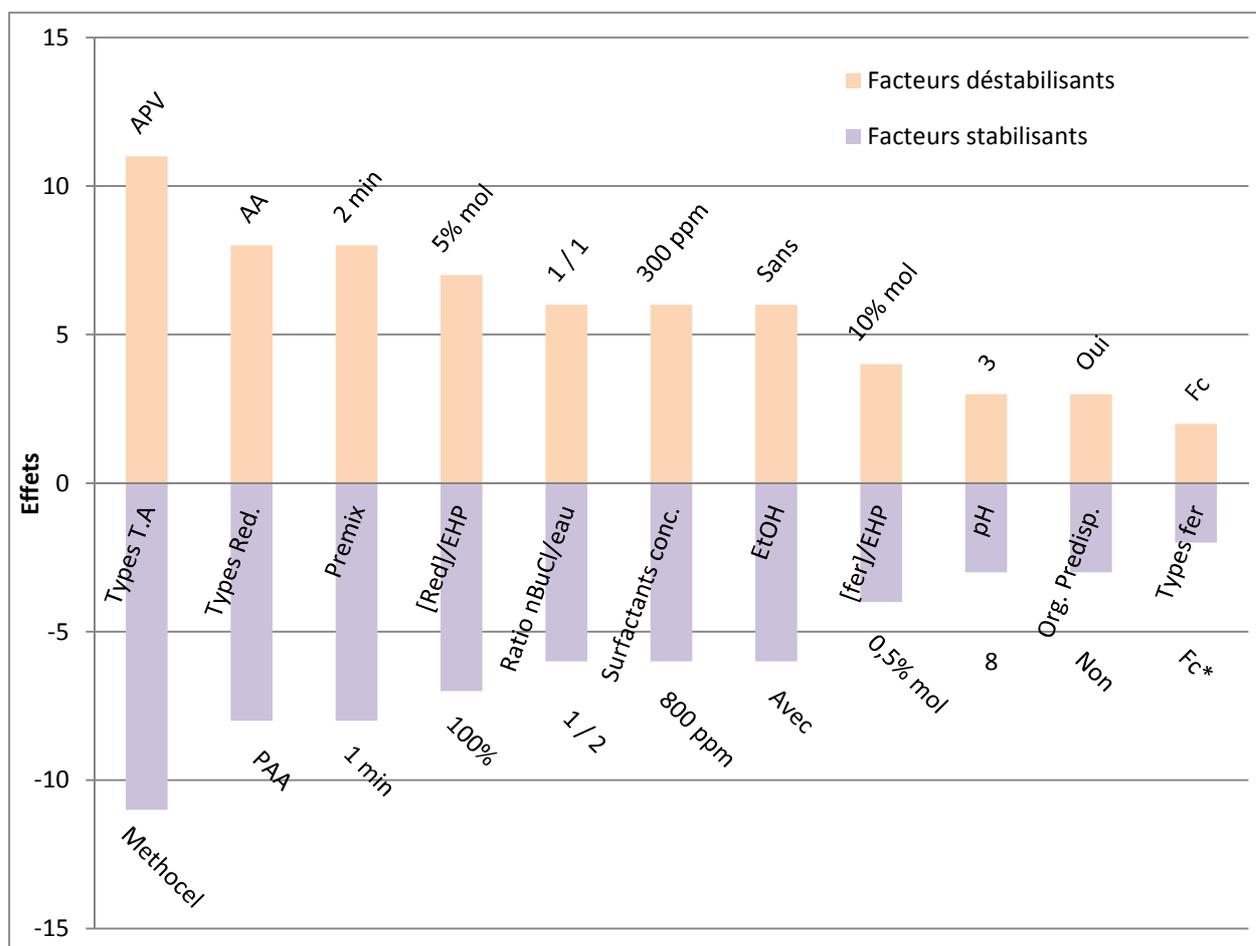


Figure III-26 : Graphique de Pareto des facteurs influençant l'augmentation du D90.

Les facteurs dans la zone positive sont ceux influençant fortement l'augmentation du D90, alors que ceux dans la zone négative sont ceux qui contribuent à la diminution du D90. Nous pouvons déduire de la Figure III-26 que l'utilisation de dérivés cellulosiques à une concentration supérieure à 300 ppm (concentration qui produit la diminution du D90), associée à l'ajout de palmitate d'ascorbyle à une concentration supérieure à 5 % molaire / EHP, et en mélangeant de manière plus efficace le milieu réactionnel avant la mise en chauffe, il serait théoriquement possible de mieux stabiliser les émulsions, et avoir ainsi un meilleur contrôle de la cinétique tout en diminuant l'encroûtement.

Cette démarche via le plan d'expérience a par la suite été évaluée sur le plan expérimental dans les conditions d'une réaction de polymérisation au TCPA.

III.II.C.5.Optimisation de la polymérisation au TCPA sur la base du plan d'expérience

Suite aux résultats du plan d'expérience, le type de tensioactif a été modifié par l'hydroxypropylmethyl cellulose (hypromellose) (cf chapitre I – tensioactif). Le kicker sera ajouté juste après le chargement du VCM, plutôt qu'en phase aqueuse avec les peroxydes afin d'avoir les tous réactifs dans la bonne phase. Une étape supplémentaire de pré-agitation, de 10 min à 20 °C, a été ajoutée afin d'améliorer la dispersion des réactifs dans les gouttelettes de monomère. Le résultat de ces expériences est représenté sur la Figure III-27.

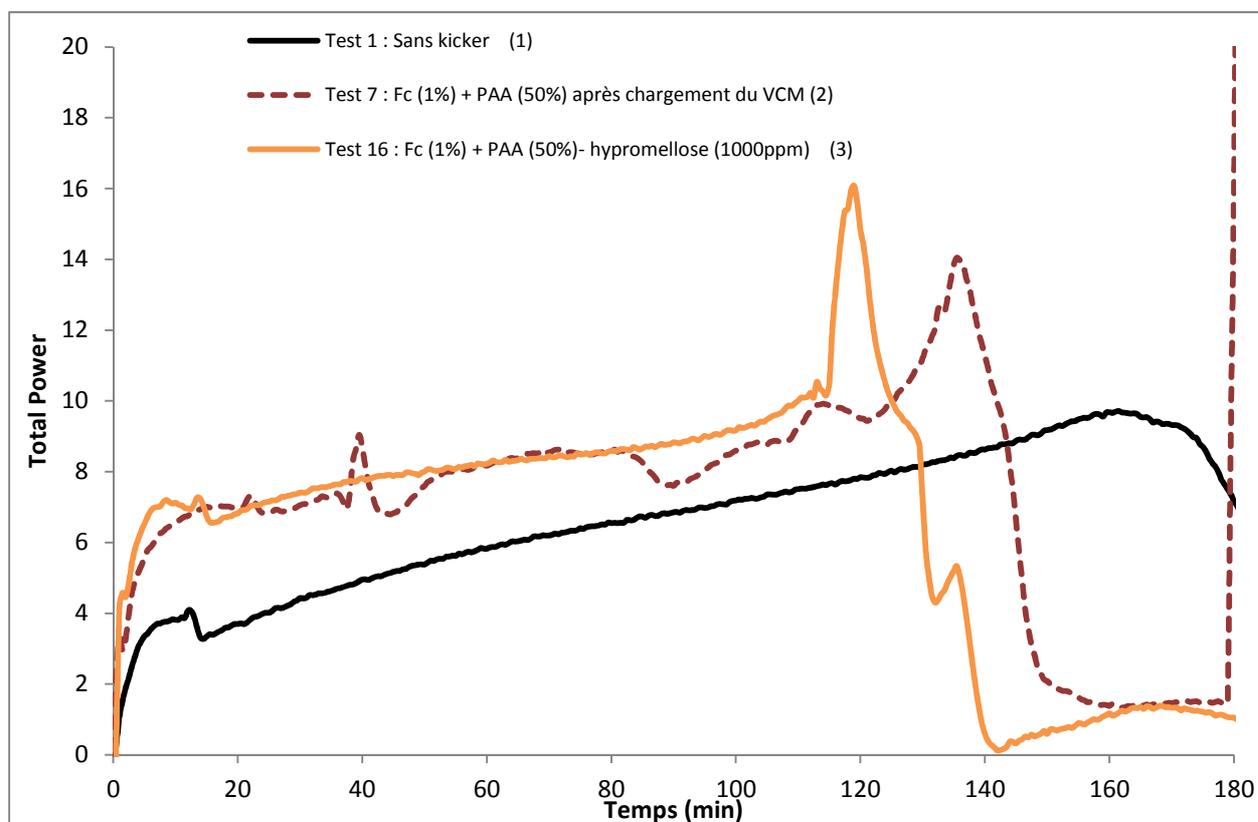


Figure III-27 : Echanges thermiques lors de la polymérisation du VCM et comparaison entre l'APV ou l'hypromellose en présence de kickers.

On constate que l'utilisation d'hypromellose permet un meilleur contrôle de la cinétique, avec une courbe plus régulière (courbe 3), étant donné qu'il y a moins de phénomènes de démixtion et donc d'encroûtement. Vers la fin de la réaction, le suivi de la cinétique semble moins fiable, ceci est dû à la formation d'un amas de polymère, observé a posteriori, sur la sonde de température. Il ne s'agit pas ici d'encroûtement à proprement parler, qui est une prise en masse, mais plutôt d'un phénomène d'agrégation des grains de PVC (Figure III-28).



Figure III-28 : Agrégation du polymère lors du test 16 en présence du système kicker et de l'hypromellose.

Pour éviter cette agglomération, nous avons doublé la quantité de tensioactif (2000 ppm au lieu de 1000 ppm / VCM). S'en est suivie une démixtion et une cinétique moins contrôlée, que nous avons attribuée à l'augmentation des interactions entre les tensioactifs et le réducteur. Nous avons alors changé de méthode : plutôt que d'injecter une grande partie de tensioactif en une seule fois au départ, nous avons opté pour un ajout fractionné. Ainsi, nous avons commencé la réaction avec 1000 ppm d'hypromellose, et nous avons rajouté au LTIS + 90 minutes, soit juste avant la déstabilisation du Total_Power observé sur la Figure III-29 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, 500 ppm de tensioactif cellulósique supplémentaires. Le résultat du test cinétique est représenté sur la Figure III-29 (test **17** vs tests **1** et **16**).

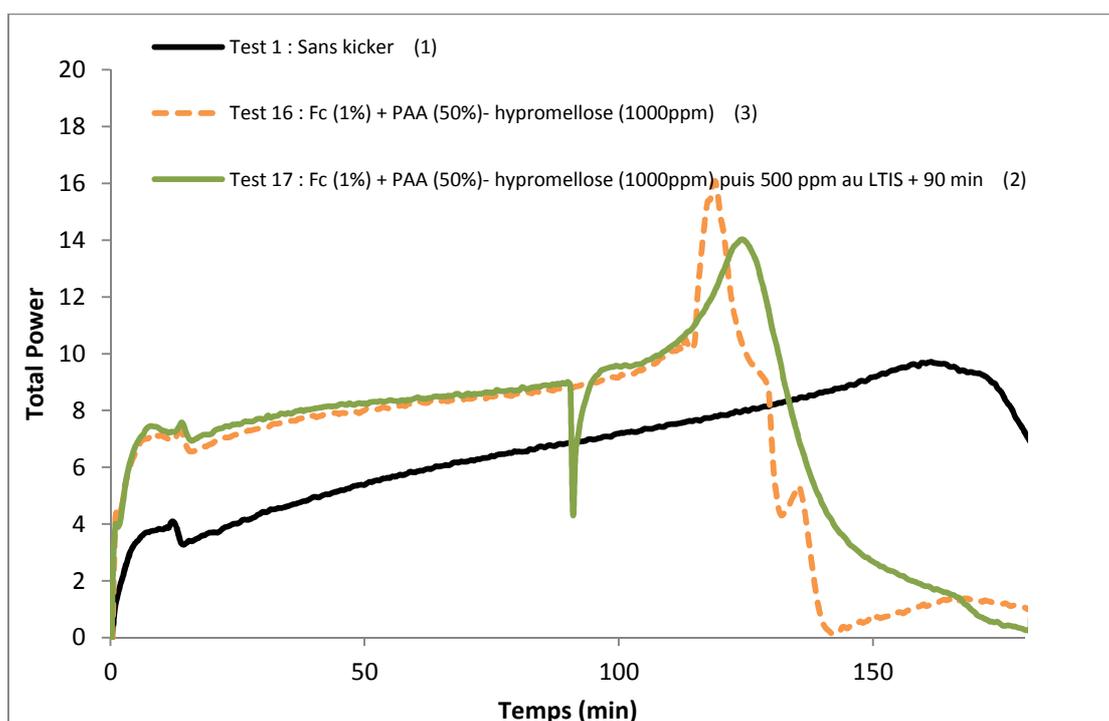


Figure III-29 : Echange thermique lors de polymérisation du VCM. Stabilisation du milieu réactionnel par ajout de 500 ppm supplémentaire au LTIS + 90 minutes.

Il semblerait que l'ajout de tensioactifs, à un moment où la morphologie des grains est figée, conduise à une amélioration de la cinétique de fin de réaction et évite les phénomènes d'agrégation. Néanmoins, nous observons de l'encroûtement, mais en quantité moindre qu'auparavant.

Pour remédier à ce problème, nous avons procédé à l'ajout d'une étape supplémentaire de solubilisation de tous les composés organiques afin d'améliorer la stabilité du mélange réactionnel. Ainsi, le ferrocène et le palmitate d'ascorbyle sont dilués dans l'éthanol avant leur dispersion dans le VCM puis mélangés dans l'eau. En procédant ainsi nous espérons améliorer la stabilité de la réaction du début jusqu'à la fin. Les résultats de ces expériences sont représentés sur la Figure III-30 (test **18** vs test **1**).

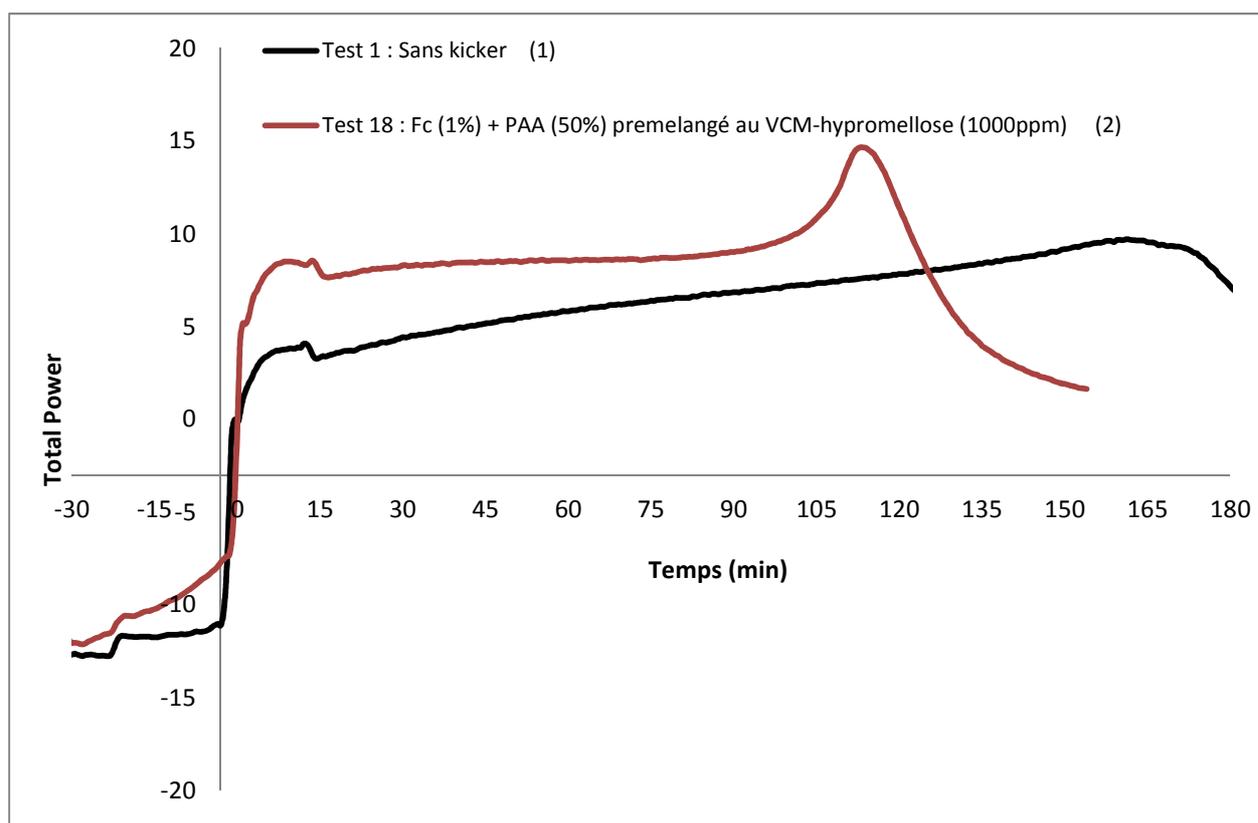


Figure III-30 : Echanges thermiques lors de la polymérisation du VCM. Effet du pré-mélange sur la stabilité de la réaction.

L'ajout de cette étape supplémentaire de solubilisation de tous les composés organiques permet une meilleure stabilité de l'émulsion. On constate (courbe 2) que l'apport calorifique,

lors de la période de chauffe du réacteur, est diminué d'un facteur 2 et la réaction est beaucoup plus exothermique comparée à celle sans kicker.

En outre, la conversion en présence du système kicker est également augmentée pour un même temps de réaction identique aux tests sans kicker, comme indiqué sur la courbe de conversion ci-dessous (Figure III-31).

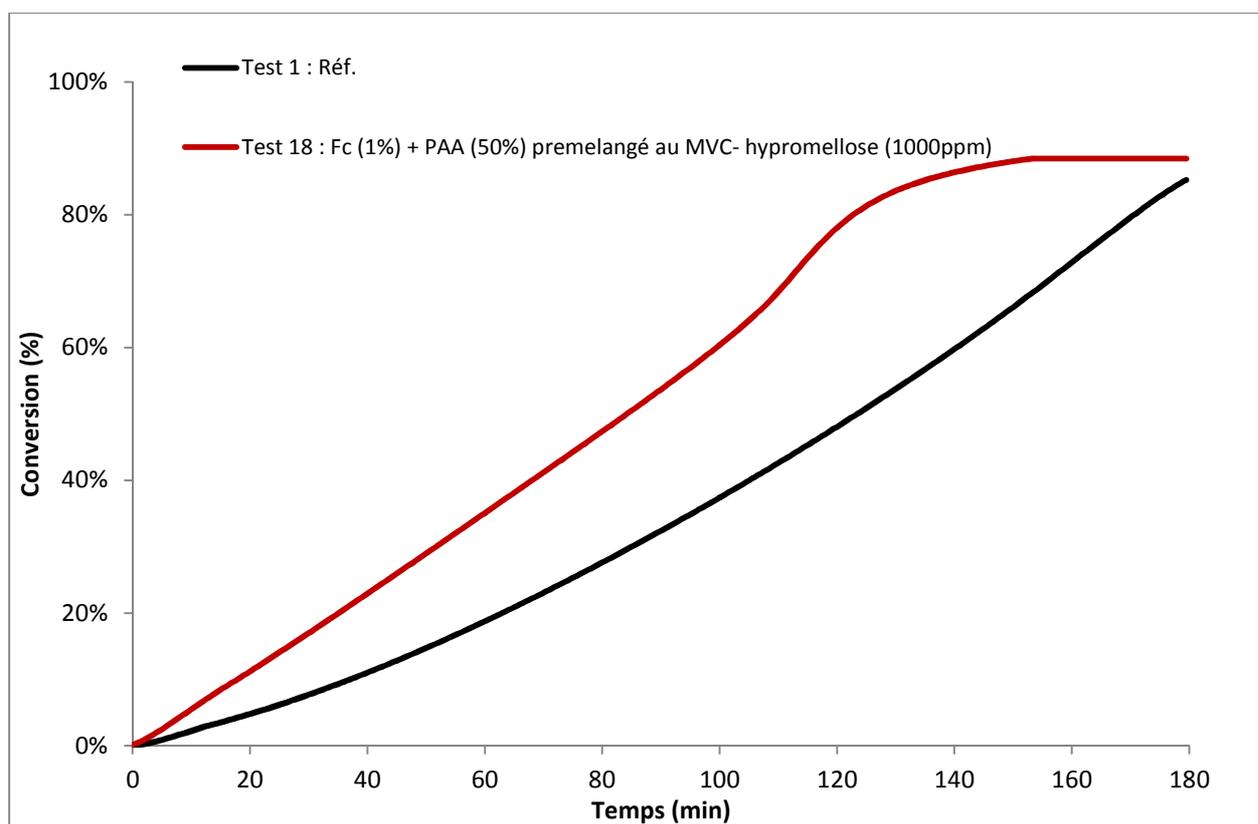


Figure III-31 : Conversion du chlorure de vinyle en fonction du temps avec l'hypromellose comme tensioactif.

Dans ces conditions expérimentales, l'utilisation du système amorceur permet d'augmenter la conversion d'un facteur 1,5 par rapport à la réaction sans kicker pour un même temps de polymérisation (1,5 pour $t = 2h$). La vitesse de la réaction est presque doublée en présence de kicker. Ceci montre la réelle efficacité du système kicker sur la polymérisation du chlorure de vinyle.

Toutes les études qui suivront seront donc réalisées en utilisant l'hypromellose comme tensioactif et en prenant en compte une solubilisation préalable des composés organiques.

Ces conditions expérimentales ont ensuite été testées dans le réacteur pilote qui est une étape indispensable à l'industrialisation du procédé.

III.II.C.6. Confirmation des résultats au réacteur pilote

Outre la confirmation de l'efficacité du système kicker à l'échelle pilote, il est indispensable de vérifier que les problèmes de stabilité du milieu réactionnel ne se manifestent pas à grande échelle où les facteurs sont légèrement moins contrôlés que sur un mini-réacteur.

Sur le plan de l'ingénierie du système, il a d'abord fallu disperser le système kicker dans le chlorure de vinyle ce qui implique un mode de chargement du réacteur complètement différent de ce qui était fait jusque-là au pilote. Pour cela, il fallait introduire le VCM en premier avec les kickers dans le réacteur. Ensuite, l'eau déminéralisée a été dégazée à part, afin de remplacer l'oxygène par de l'azote, avant son introduction dans le réacteur. La réaction est réalisée, comme au TCPA, avec 1000 ppm d'hypromellose, 1% molaire de Fc et 50% molaire de PAA par rapport à l'EHP. Les résultats obtenus en mettant en œuvre ces modifications sont représentés Figure III-32 (test **P3**) ci-dessous :

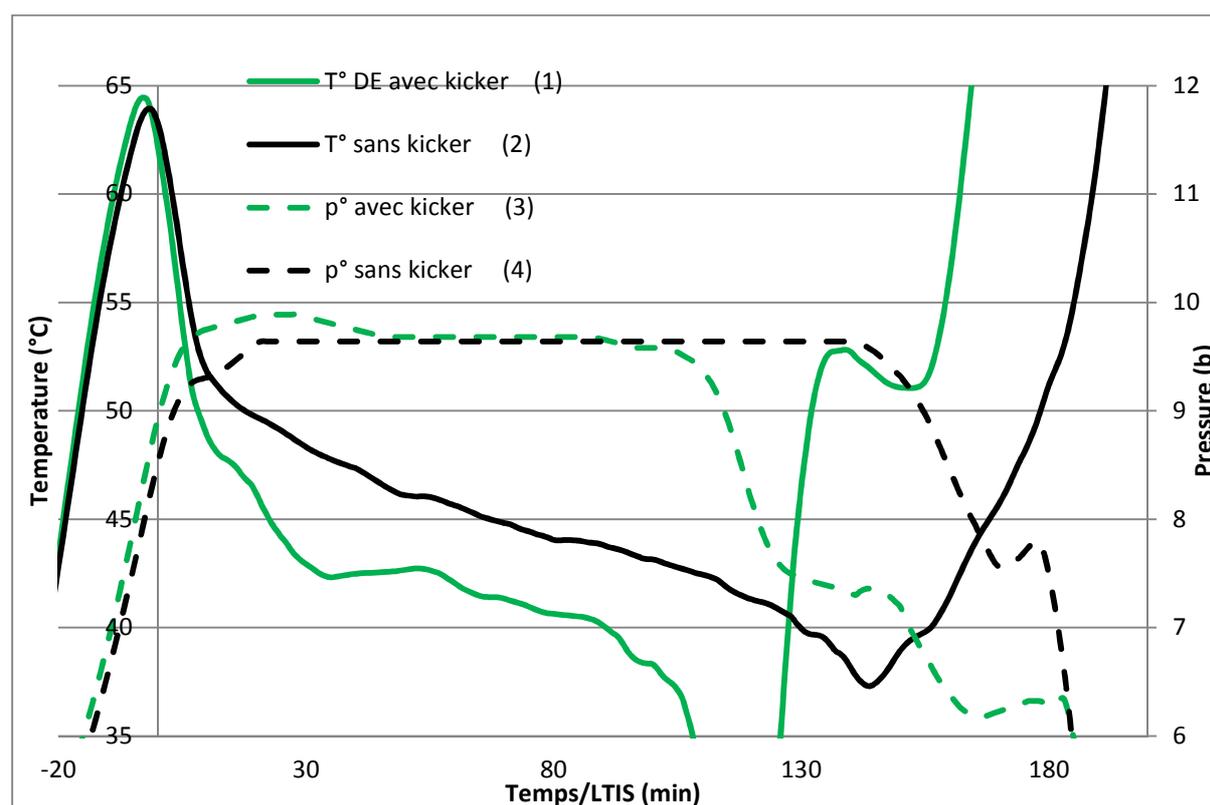


Figure III-32 : Echange thermique lors de la polymérisation du VCM dans le réacteur pilote en présence de kickers.

Pour rappel, les courbes 1 et 2 désignent la température de la double enveloppe et les courbes 3 et 4 désignent la pression. Pour plus de lisibilité, la courbe représentant la température dans le réacteur a été volontairement supprimée.

En étudiant la courbe de pression (courbe 4, Figure III-32) sans kicker, on observe que la pression commence à chuter vers 140 minutes, correspondant à la fin de réaction, et que cette dernière est parfaitement contrôlée du début à la fin.

En comparant ces courbes avec celles en présence de kickers (courbe 1 vs 2, Figure III-32), on observe que là aussi la réaction est parfaitement contrôlée. La double enveloppe est plus froide, ce qui indique que la réaction est plus rapide. La fin de la réaction s'accompagne d'une exothermie très importante, on est alors obligé de refroidir fortement la double enveloppe pour maintenir la température dans le réacteur. Malgré cela, la température dans le réacteur a augmenté de 5 °C, soit 58 °C au lieu de 53 °C.

En revanche, la chute de pression intervient plus rapidement, au bout de 1 heure 40 minutes contre 2 heures 20 minutes pour la réaction sans kicker. Ces différences de réactivité sont du même ordre de grandeur que de ceux obtenus au TCPA. Il n'y a pas du tout d'encroûtement dans les deux cas et la conversion finale est autour de 85%, mais pour un temps plus court avec kicker (2h vs 2h 40).

Pour résumer, le système kicker semble être très efficace également pour la polymérisation du chlorure de vinyle, à l'image de son action dans le cas de l'acétate de vinyle. La vitesse de la réaction ainsi que la conversion, pour un même temps, sont significativement augmentées par rapport à la réaction sans kicker.

Moins de calories sont apportées lors de la période de chauffe et le temps de réaction est diminué d'environ un tiers. Ceci représente des économies substantielles en termes d'énergie.

Il est à noter que nous avons également réalisé quelques tests pour évaluer la sensibilité du système kicker vis-à-vis de l'oxygène (cf chapitre bibliographique). Un test pilote a donc été effectué en présence d'une quantité définie et contrôlée d'oxygène (100 mmHg). Ce test a conduit à un résultat dont la cinétique est identique à une réaction sans kicker, comme si l'oxygène désactivait complètement le ferrocène. Cela n'est pas étonnant au regard de la bibliographie [13].

III.II.D. Utilisation du décaméthylferrocène

Le fer (III) est connu pour abaisser la stabilité thermique du PVC notamment à cause des réactions de déshydrochloruration [4]. Cette dernière étant catalysée par l'ion fer et ne

connaissant pas le comportement du ferrocène dans cette réaction, nous avons entrepris de diminuer au maximum sa quantité.

À cet effet, nous avons pensé à l'utilisation de système kicker plus réactif, et l'option consistant à utiliser un dérivé substitué du ferrocène avait fait l'objet d'une étude préalable sur la polymérisation de l'acétate de vinyle. Le décaméthylferrocène (C_5Me_5)₂Fe (noté Fc*), semble tout indiqué pour cette étude.



Schéma III-7 : Schéma du Fc et du Fc*

Le Fc* est disponible commercialement et avec un Log P = 4,64, il présente une meilleure solubilité en phase organique que le Fc (Log P = 3,5) [120]. En effet, l'apport de la présence de substituants sur le ferrocène modifie ses caractéristiques de solubilité, de même que celles de son ion ferricinium associé.

Nous avons donc à nouveau réalisé des tests avec le Fc* sur le TCPA.

III.II.D.1. Décaméthylferrocène (Fc*) / Pal Asc

En parallèle des tests réalisés sur l'acétate de vinyle avec le Fc associé aux APV, nous avons également testé le Fc* avec les mêmes tensioactifs.

Les résultats obtenus sur le VCM au TCPA avec 1% molaire de Fc* et 50% de PAA, injecté au LTIS + 15 minutes afin de mesurer l'efficacité réelle du Fc* (aire sous la courbe), sont représentés sur la Figure III-33 (test 19).

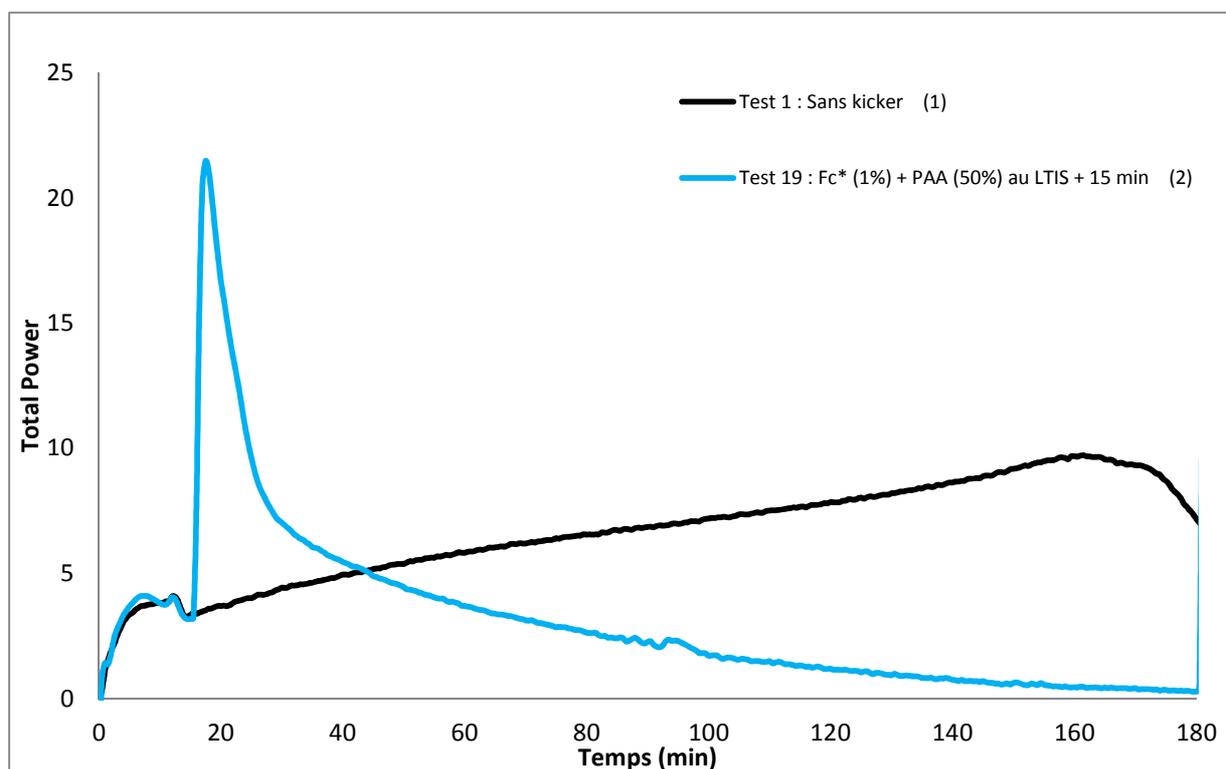


Figure III-33 : Echanges thermiques lors de la polymérisation du VCM en présence de Fc* et de PAA.

Le Fc* (log P = 4,64) est 14 fois plus soluble en phase organique que le ferrocène. Le décaméthylferricinium, Fc*(+) correspondant est donc nécessairement plus organosoluble que le ferricinium. Lorsqu'il est associé au palmitate d'ascorbyle, lui-même fortement organosoluble (log P = 4,97), on constate une très forte augmentation de l'exothermie de la réaction (courbe 2, Figure III-33). En revanche, cette accélération s'estompe très rapidement. Ceci pourrait s'expliquer par la décomposition de la totalité du peroxyde en une seule fois et majoritairement en phase organique. Il est à noter qu'il n'y avait pas d'encroûtement lors de ces tests.

III.II.D.2.Fc* associé au palmitate d'ascorbyle

Nous avons ensuite poursuivi nos expériences en comparant la cinétique du Fc* à celle du Fc, tous deux associés au réducteur palmitate, en utilisant comme tensioactifs l'hypermellose au lieu des APV avec lesquels nous avons déjà testé le Fc. Le résultat de ces expériences est représenté sur la Figure III-34 (test 20 vs tests 1 et 18).

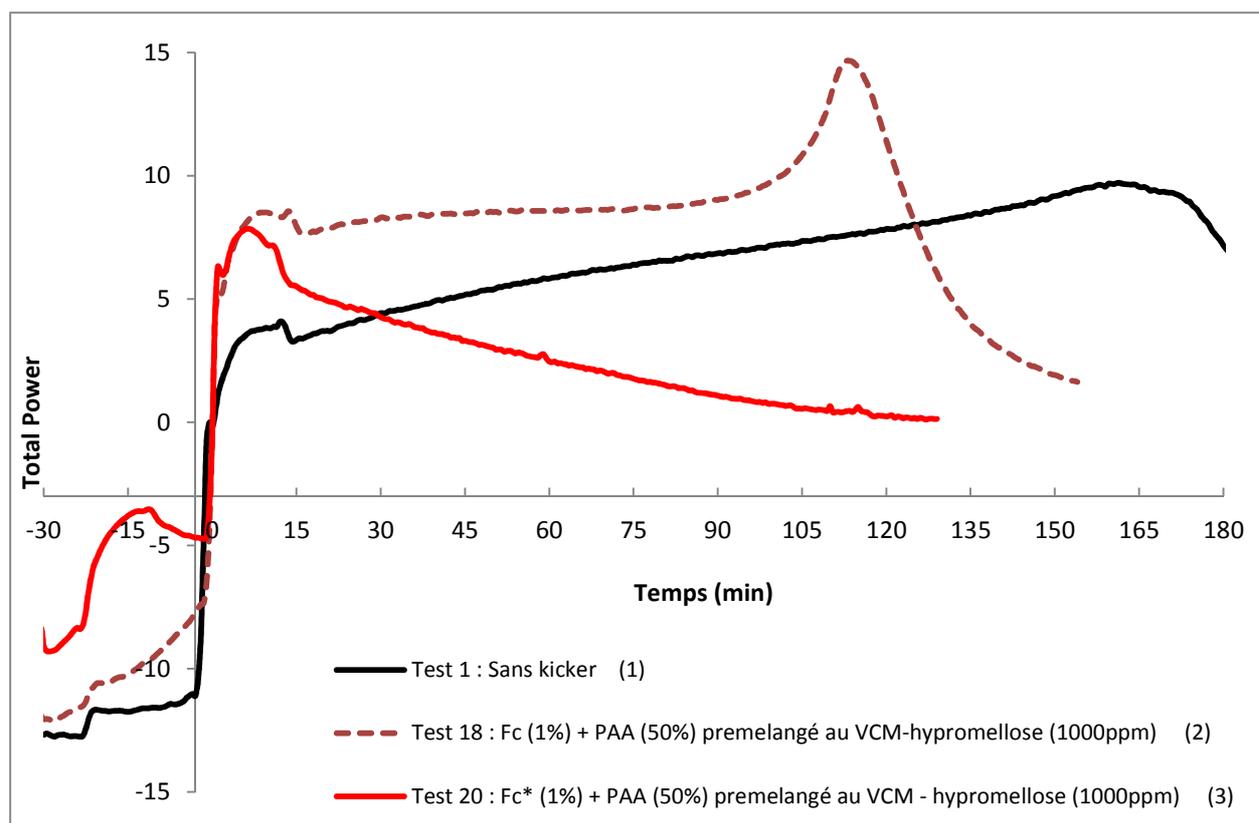


Figure III-34 : Echanges thermiques lors de la polymérisation du VCM. Comparaison du système Fc vs. Fc*

L'ajout du Fc* au chargement du réacteur (courbe 3, Figure III-34) permet de diminuer significativement les calories apportées lors de la période de chauffe par rapport à la réaction sans kicker (courbe 1, Figure III-34) ou même celle réalisée avec le ferrocène (courbe 2, Figure III-34).

Cependant, l'effet kicker de ce dérivé du ferrocène semble s'estomper rapidement après la période de chauffe puisque la réaction ralentit très rapidement (15 minutes après le LTIS). En revanche, le rendement de la réaction est tout à fait honorable, 43 %, pour une réaction qui n'aura duré que 45 minutes contre 140 minutes avec le ferrocène et 190 minutes pour la réaction sans kicker en incluant la période de chauffe.

Lors de la période de chauffe, le Fc* est tellement réactif que pour respecter la consigne de chauffe de 1 °C/min, le système est refroidi, au lieu d'être chauffé. La température dans le réacteur augmente donc rapidement, à un tel point qu'il est nécessaire d'abaisser la température du bain thermostaté. Les courbes de chauffe du réacteur permettent de mieux visualiser cet effet kicker du Fc* (Figure III-35).

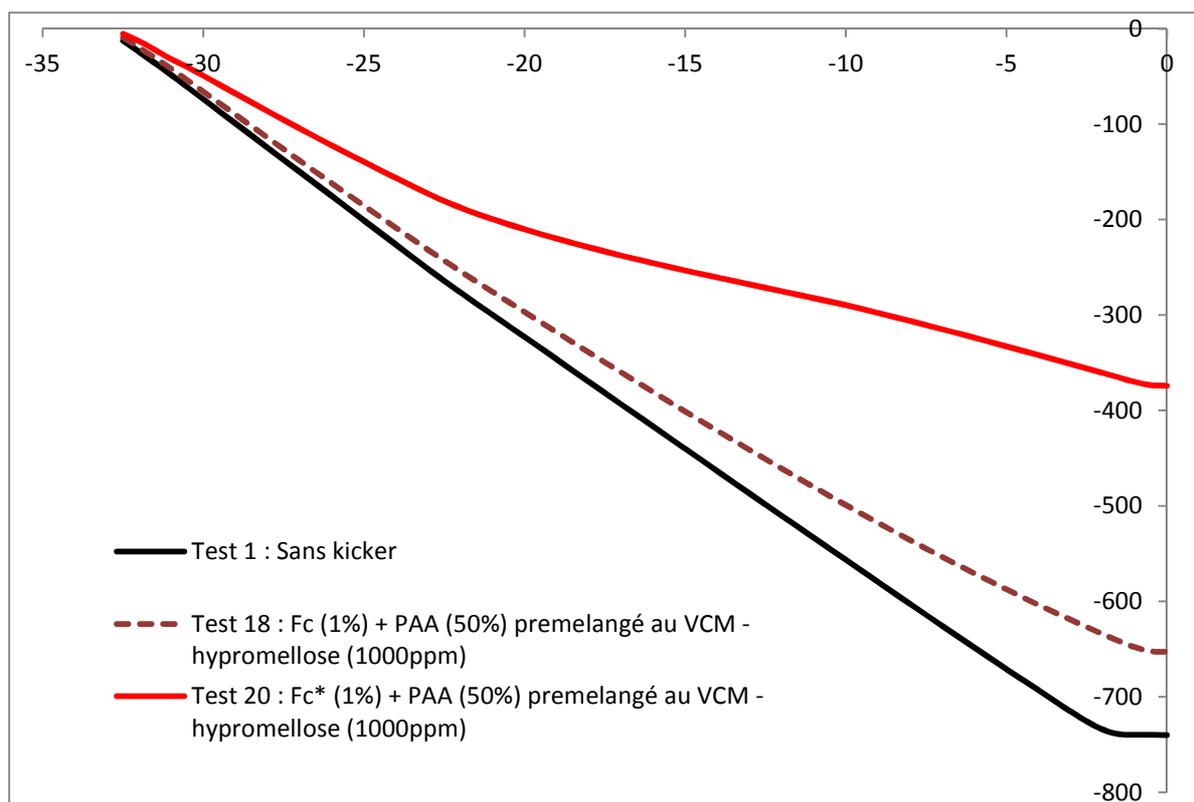


Figure III-35 : Apport calorifique lors de la période de chauffe

En utilisant le Fc* à la place du Fc, les apports calorifiques sont diminués de moitié par rapport à la réaction sans kicker, contre seulement 13 % avec le ferrocène. On pourrait imaginer obtenir un meilleur gain en réajustant la consigne de chauffe.

La différence de solubilité entre le Fc et Fc* pourrait expliquer cette différence de réactivité. En effet, le Fc* et sa forme oxydée se trouveraient majoritairement dans la même phase que le PAA où ils seraient plus facilement réduits. L'EHP étant théoriquement dans la même phase, le système kicker fonctionnerait de manière instantanée ce qui conduirait à une décomposition trop rapide de l'EHP.

On est ici au cœur de l'objectif principal de la thèse, qui est de diminuer significativement les calories apportées lors de la période de chauffe afin de réaliser des économies d'énergie. Ainsi, le système kicker devient très modulable. En utilisant le Fc* avec une quantité donnée de réducteur, il serait possible de décomposer rapidement un certain pourcentage de peroxyde pour assurer plus rapidement la chauffe du réacteur. L'exothermie de la réaction de polymérisation prendrait ensuite le relais une fois que cette dernière est suffisamment activée.

En revanche, si c'est l'activation en continu qui est visée, il faudrait soit diminuer drastiquement la quantité de Fc* soit utiliser un mélange Fc/Fc*, soit injecter le réducteur en continu pour mieux contrôler la génération catalytique des radicaux.

III.II.D.3. Utilisation du mélange de ferrocènes Fc*/Fc

En utilisant un mélange de Fc et Fc*, il devient possible de diminuer la quantité globale d'ions fer tout en maintenant une bonne vitesse. Les proportions relatives sont choisies dans ce sens. La Figure III-36 montre les résultats obtenus avec le Fc* (0,1 % molaire/EHP) associé au Fc (0,4 % molaire/EHP) pour se situer à 0,5 mol % de fer total par rapport au peroxyde (courbe verte, test 21):

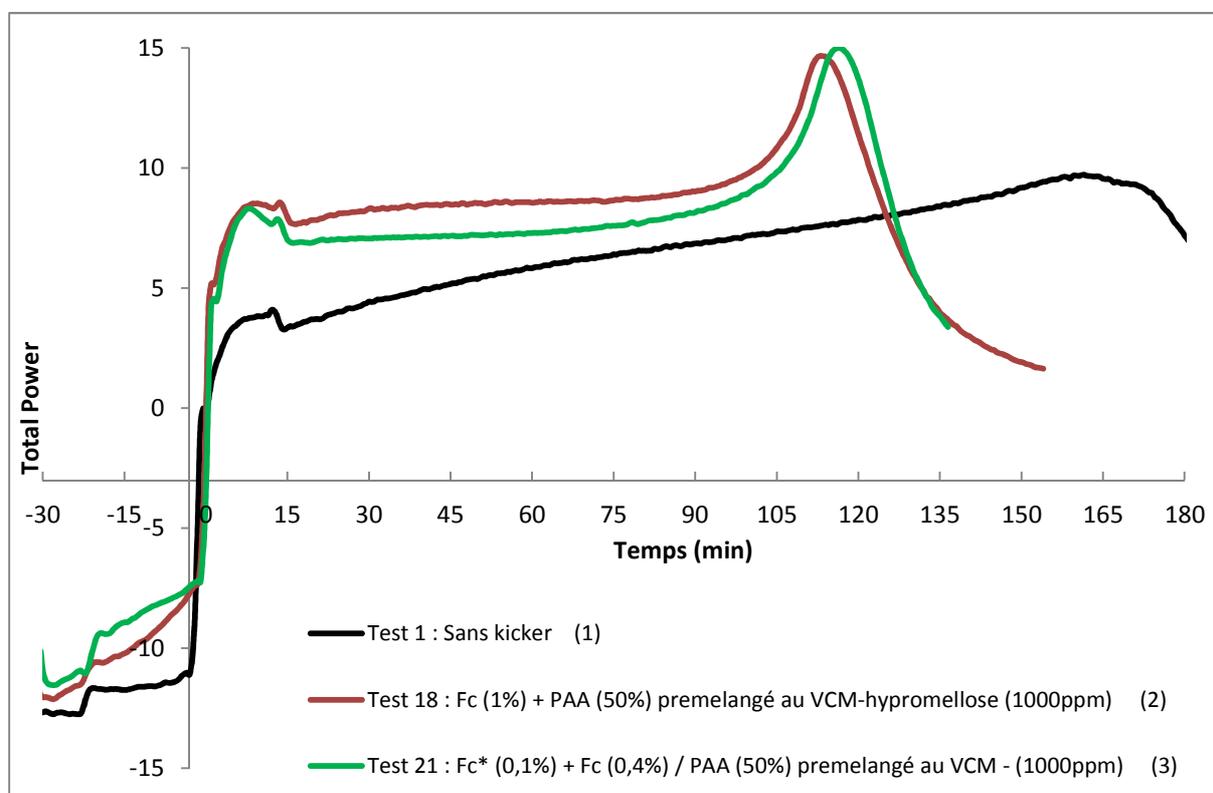


Figure III-36 : Echanges thermiques lors de la polymérisation du VCM en utilisant un mélange Fc / Fc*.

Lors de la période de chauffe préliminaire du réacteur, on observe que la quantité de calories apportées est moindre par rapport à la réaction sans kicker (courbe 1) ou bien celle avec le ferrocène (courbe 2) tout en demeurant inférieure par rapport à la réaction avec uniquement du Fc* à 1 % molaire (courbe 3, Figure III-35). Ainsi, avec 2 fois moins de fer, nous arrivons à la même vitesse que la réaction avec 1 % molaire de Fc / EHP, toujours en association avec

le réducteur palmitate d'ascorbyle. Un tel procédé pourrait donc aboutir à un produit fini moins coloré et moins instable thermiquement.

Pour pousser plus avant cette démarche, nous avons encore diminué la quantité de ferrocène*.

III.II.D.4.Fc* (0,1 %) / PAA (50%)

Nous avons réalisé une réaction avec le Fc* à la concentration de 0,1 % molaire par rapport au peroxyde EHP, soit 10 fois moins de fer que la réaction initiale avec le ferrocène. Les résultats de ce test sont représentés sur la Figure III-37 test 22).

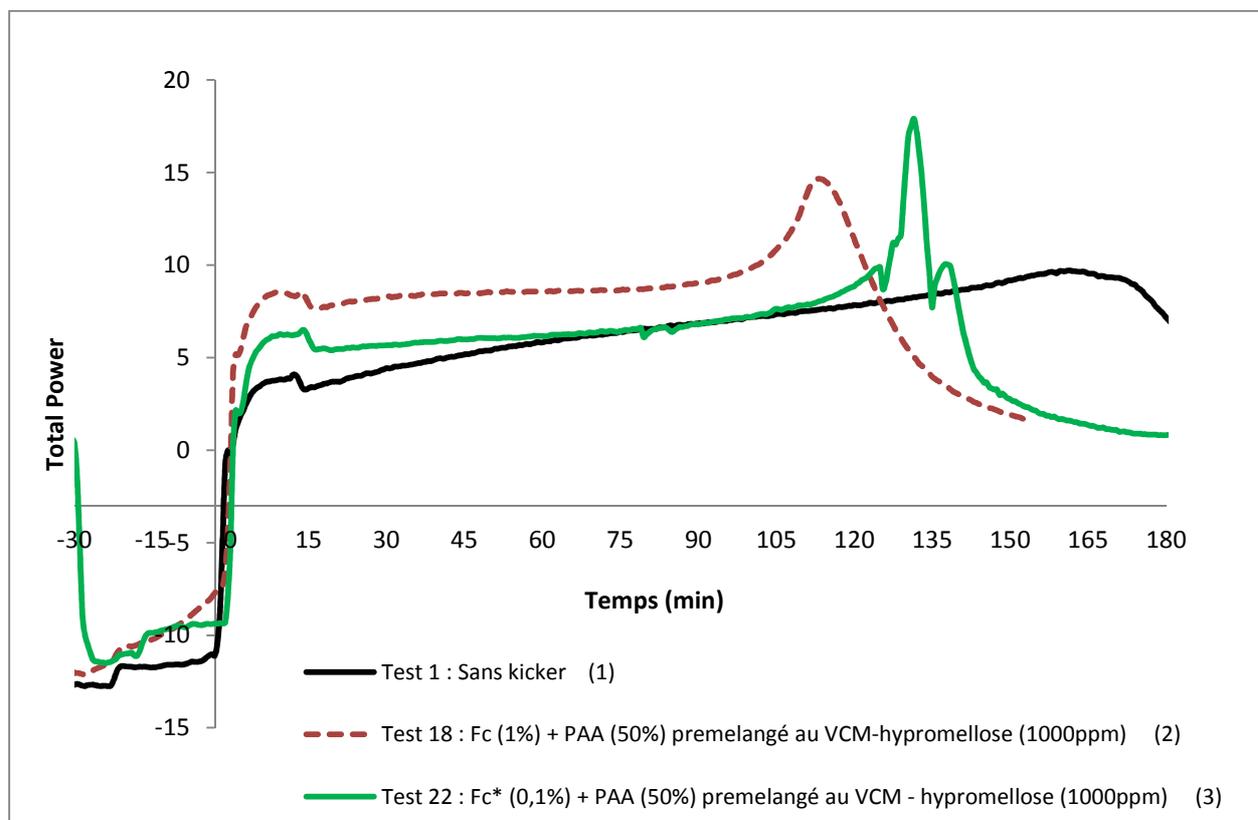


Figure III-37 : Echanges thermiques lors de la polymérisation du VCM. Réaction avec 10 fois moins de fer.

Au niveau de la période de chauffe, moins de calories sont apportées et la cinétique de début de réaction est bonne (test 22, Figure III-37). En revanche, la conversion se stabilise progressivement et rejoint celle sans kicker après 80 minutes puis redémarre juste avant la fin de la réaction. Ces résultats laissent à penser qu'il reste encore du peroxyde dans le milieu mais que la quantité de Fc* commence à être insuffisante pour observer un effet notable.

Toutefois, le temps de polymérisation est semblable à la réaction avec 1 % molaire de ferrocène. Ceci indique que l'activation du peroxyde a bien lieu même si l'exothermie de la réaction est moindre par rapport à celle avec 1 % molaire de ferrocène.

Nous avons ensuite voulu confirmer ces résultats au réacteur pilote.

III.II.D.5. Test au réacteur pilote avec Fc*

Afin de reproduire au réacteur pilote les résultats obtenus au TCPA avec le Fc* à 0,1 % molaire, nous avons adapté les proportions de réactifs sur le réacteur pilote, tel que consigné dans le Tableau III-7 ci-dessous, sans aucune autre modification du procédé.

	VCM	EHP	PAA	Fc*
Éq. mol. /VCM	/	0,026245 %	0,013 %	0,00003 %
Eq mass / VCM	/	1455	870	1
Éq. Mol. /EHP	/	/	50 %	0,1 %
n (mole)	400,00	1,05E -01	5,25E -02	1,05E -04
M (g/mol)	62,5	346,5	414,53	326,3
m (g)	25 000	36,3750	21,7583	0,0343
m dans H2O	/	60,6250	/	/

Tableau III-7 : Quantité de réactifs mise en jeu pour le test pilote avec 0,1 % molaire de Fc*/EHP

En reproduisant exactement la réaction TCPA sur le réacteur pilote avec 0,1 % molaire de Fc* et 50 % molaire de PAA, nous obtenons les résultats représentés Figure III-38 (test **P4**) :

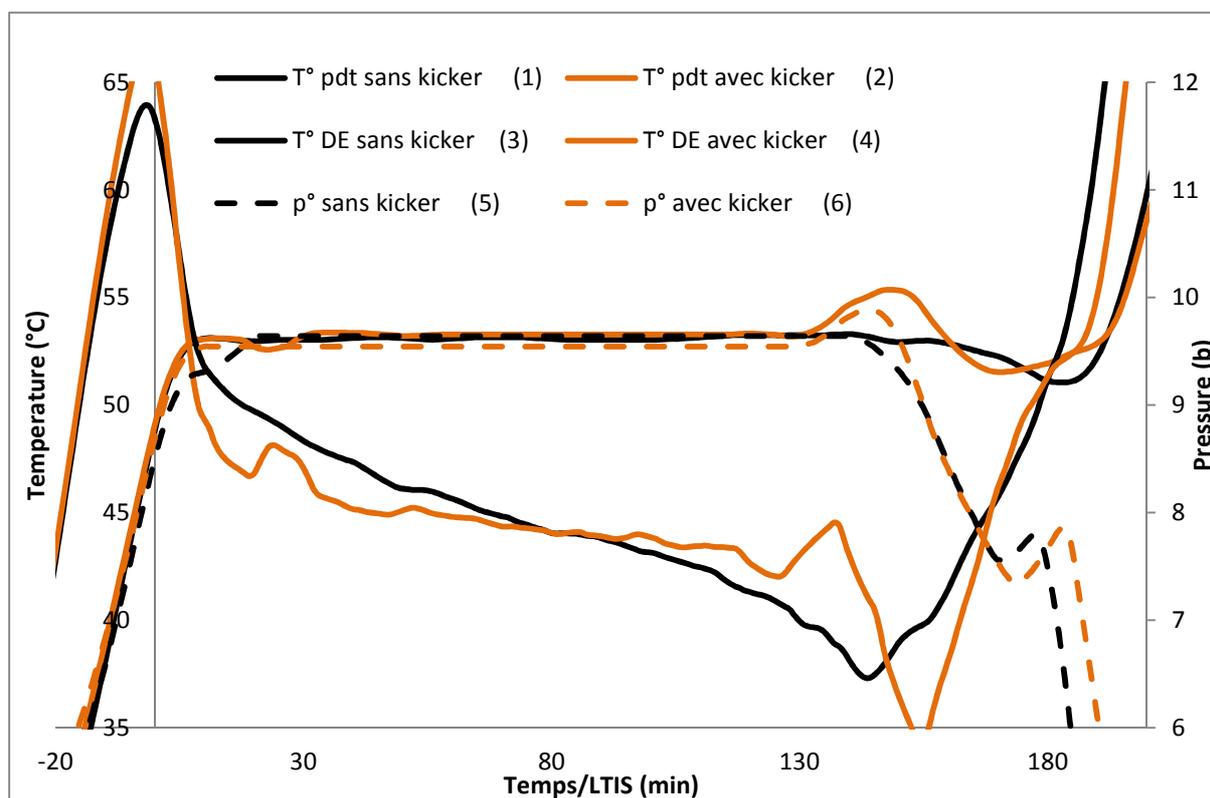


Figure III-38 : Echanges thermiques lors de polymérisation du VCM dans le réacteur pilote en présence de Fc^* (0,1% molaire / EHP).

Au début de la réaction, la vitesse est comparable à celle de la réaction avec le ferrocène à 1 % molaire/EHP. Toutefois, 15 minutes après le démarrage de la réaction, la courbe avec le Fc^* rejoint celle sans kicker et passe en dessous de cette dernière. Globalement, il n'y a pas de gain par rapport à la réaction sans kicker et le temps de polymérisation semble être le même autour de 140 minutes (correspondant à la chute de pression). Il n'est pas à exclure que des impuretés puissent réagir avec le Fc^* et pourraient ainsi désactiver ce dernier. Ce phénomène n'est pas observé au TCPA car les facteurs y sont mieux contrôlés, les quantités de réactifs utilisés étant moindres.

Il faudrait réajuster la quantité de Fc^* pour obtenir la même cinétique qu'avec 1 % molaires de ferrocène. Pour cela, une quantité intermédiaire de Fc^* semble tout indiquée, mais pour des questions de temps, nous n'avons pas pu réaliser cette dernière expérience.

III.III. Conclusion

Cette partie du travail a été consacrée à la transposition du système kicker développé au laboratoire pour l'acétate de vinyle, choisi comme monomère modèle, au chlorure de vinyle (VCM) sur le site industriel d'INEOS. Sur le plan expérimental, pour les premières expériences réalisées sur le VCM, les quantités relatives de réactifs utilisées ont été celles qui avaient conduit aux meilleurs résultats avec le VAc. Des réactions à deux échelles de grandeur ont été mises en œuvre, une approche micro-pilote utilisant le calorimètre (TCPA) de notre partenaire industriel, qui a permis d'étudier finement la réaction de polymérisation en mesurant les échanges thermiques en présence et absence de kickers, et une approche pilote dans des conditions proches de la réalité industrielle.

Les tests réalisés au TCPA ont montré que le système kicker constitué du couple ferrocène/acide ascorbique s'est avéré être inefficace pour la polymérisation du VCM avec le peroxyde EHP. La solubilité de l'acide ascorbique, préférentiellement en phase aqueuse, et le probable confinement du ferricinium en phase organique ont été un frein à la réduction de ce dernier et donc à l'efficacité du système kicker. Bien que le ferrocène semble jouer son rôle de kicker en début de réaction, l'effet ne dure que le temps d'une réaction stœchiométrique avec le peroxyde. En revanche, en remplaçant l'acide ascorbique par un de ses dérivés organo-soluble, le palmitate d'ascorbyle, toujours en présence de ferrocène, ce nouveau système kicker a montré quant à lui une efficacité remarquable. Le dégagement de chaleur, en présence du système kicker, est supérieur d'un facteur 1,4 par rapport à la réaction sans kicker et le temps de polymérisation est réduit d'environ 1 h (pour une durée totale de 2 heures). En tout état de cause, l'effet kicker recherché initialement est clairement mis en évidence, et ces réactions menées au TCPA ont ouvert la voie vers une possibilité d'application de ce mode d'activation au stade pilote industriel.

En revanche, de nouveaux phénomènes indésirables sont apparus lors de ces tests et, notamment l'encroûtement d'une partie du polymère dans le réacteur, rendant impossible le transfert de ces conditions expérimentales sur réacteur pilote. Nous nous sommes alors intéressés, plus en détail, aux facteurs responsables de cet encroûtement afin de pouvoir éliminer ce phénomène.

Les réactions avec l'acide ascorbique ne donnant pas lieu à de l'encroûtement, une hypothèse était que la chaîne lipophile du palmitate d'ascorbyle pouvait être à l'origine de ce problème.

Nous avons donc synthétisé et utilisé des esters d'acide ascorbique avec des chaînes grasses plus courtes, contenant 11, 8 ou 7 carbones au lieu de 16 pour le palmitate. Cependant, l'utilisation de ces réducteurs n'a pas permis d'enrayer le problème d'encroûtement.

Afin de solutionner le problème de l'encroûtement, un plan d'expérience a été mis en place, permettant d'identifier les facteurs qui influencent la stabilité de l'émulsion VCM/eau lors de la réaction en présence du système kicker, et certains paramètres ont été modifiés dans ce sens. Ainsi, en remplaçant les tensioactifs de types polyalcool vinyliques par des dérivés cellulosiques, et en rajoutant des étapes de pré-dispersion, la stabilité du milieu réactionnel est accrue. Les tests sur le TCPA avec ces nouveaux constituants montrent que le phénomène d'encroûtement est bien maîtrisé et les résultats ont ensuite été confirmés sur le réacteur pilote.

Au bilan, pour une polymérisation type avec kicker, la quantité de calories apportées est diminuée de 13 % et le temps de réaction est diminué d'un facteur 1/3.

Nous avons ensuite anticipé les problèmes qui pourraient survenir sur la qualité du PVC final en diminuant la quantité de fer, ce dernier pouvant causer des problèmes de coloration du matériau ou baisser sa stabilité thermique. Pour cela, nous avons utilisé un dérivé du ferrocène, le décaméthylferrocène (Fc*). L'utilisation de ce ferrocène modifié, très organo-soluble, permet d'améliorer encore la décomposition du peroxyde EHP. Les calories apportées lors de la période chauffe sont diminuées de moitié, mais la réaction ne va pas à son terme à cause de la décomposition prématurée de la totalité du peroxyde. En diminuant la quantité de Fc*, ou en le mélangeant au Fc, nous observons une cinétique comparable avec au minimum deux fois moins de fer.

Ceci ouvre la voie à une certaine modularité du système. Ainsi, en utilisant une pompe HPLC pour introduire le Fc* ou le réducteur en continu il serait possible de piloter la cinétique de la réaction. Ceci permettrait un gain de temps sur la durée de la réaction de polymérisation et un gain d'énergie.

**CHAPITRE IV: Caractérisation du PVC
synthétisé aux réacteurs TCPA et pilote**

Les chapitres précédents ont fourni des informations essentiellement au niveau de la synthèse du PVC, à travers la description de l'approche méthodologique choisie, la mise en œuvre sur monomère modèle, et la transposition technologique au chlorure de vinyle, en présence ou en absence de kicker. Dans le présent chapitre, nous allons nous focaliser sur le matériau PVC obtenu, et tenter d'étudier l'impact des différents paramètres de la réaction sur :

- la morphologie résultante des grains de polymère,
- les grandeurs macromoléculaires,
- la stabilité thermique du matériau.

Les paramètres de réaction, comme le taux de chlorure et le pH, qui sont directement liés au procédé de polymérisation (en particulier en présence de kickers), qui peuvent conditionner les caractéristiques du matériau final, seront également analysés. La morphologie du PVC sera observée par microscopie électronique à balayage (MEB) et des tests de stabilité thermique permettront de déduire si le polymère produit en présence de kickers se situe dans la gamme de propriétés requises pour les applications visées.

IV.I. Évolution du pH et de la quantité de chlorure dans le milieu réactionnel

Il est communément admis que la stabilité thermique du PVC est fortement affectée par la présence d'oxygène dans le réacteur en début de polymérisation [14, 140]. Il a été établi que la polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle est accompagnée simultanément d'une déshydrochloration, provoquant la libération d'acide chlorhydrique dans le milieu (induisant une évolution du pH) et la formation de doubles liaisons dans la chaîne de PVC [141].

La mesure du pH en cours de réaction s'avérant compliquée à mettre en œuvre sur le réacteur TCPA, il est possible néanmoins de procéder à l'analyse des eaux résiduelles de la réaction de polymérisation. Celle-ci peut donner des indications sur le pH final de réaction, ainsi que sur la quantité de chlorure présent (par dosage à l'argent). Les eaux résiduelles des tests TCPA ont été systématiquement analysées en ce sens. Nous nous sommes focalisés sur les essais avec le PAA comme réducteur dans le système kicker, ceux-ci ayant donné ensuite les meilleurs résultats pour la production de PVC au réacteur pilote. Les résultats de ces analyses sont consignés dans le Tableau IV-1 ci-dessous. Les réactifs sont ajoutés lors du chargement

du réacteur sauf si précisé (LTIS + x min). Le numéro des tests correspond aux courbes cinétiques présentées dans le chapitre III. En parallèle de ces tests, nous avons réalisé un test avec l'hypromellose comme tensioactif en l'absence de kicker (test **23**, la courbe cinétique de ce test est reportée en annexe III). Il est à noter que les tests **1** et **23**, réalisés sans kicker avec APV ou hypromellose comme tensioactifs, donnent des profils cinétiques similaires.

Essai	Réf. Chap. III	pH	Chlorures (mmol/l)	Rendement en PVC (%)
Réaction de référence sans kicker (APV)	1	4	0,21	86
Essai 1 + EtOH	2	3,65	0,44	86
Essai 1 + Fc (2,5%) au LTIS + 15 min puis Fc (2,5%) au LTIS + 75 min	3	3,54	0,39	75
Essai 1 + Fc (2,5%) + AA (50%) au LTIS + 15 min	4	3,18	0,83	91
Essai 1+ Fc (2,5%) + PAA (50%) au LTIS + 15 min	5	3,33	1,55	65
Essai 1 + Fc (1%) + PAA (50%) au LTIS + 15 min	6	3,32	0,58	86
Essai 1 + Fc (1%) + PAA (50%)	7	3,22	0,68	87
Essai 1 + Fc (0,5%) + PAA (50%)	8	/	/	75
Essai 1 + 2 * APV + Fc (1%) + PAA pré-agitation 20 minutes	9	2,99	0,99	91
PAA (50%) au LTIS + 15 min	10	3,78	0,77	67
Hypromellose 1000 ppm + Fc (1%) + PAA (50%)	16	3,13	/	81
Essai 16 + 500 ppm d'hypromellose au	17	/	0,8	89

Essai	Réf. Chap. III	pH	Chlorures (mmol/l)	Rendement en PVC (%)
LTIS + 90 min				
1000 ppm hypromellose - Fc (1%) + PAA (50%) pré-mélangée au VCM	18	3,98	0,8	87
Fc* (1%) + PAA (50%) au LTIS + 15 min	19	3,17	0,31	71
Fc* (1%) + PAA (50%) pré-mélangé au VCM – 1000 ppm hypromellose	20	4,51	0,29	43
1000 ppm d'hypromellose – Fc*(0,1%) + Fc(0,4%) + PAA (50%)	21	4,24	0,42	90
1000 ppm d'hypromellose – Fc*(0,1%) + PAA (50%)	22	3,65	0,43	83
1000 ppm d'hypromellose (sans kicker)	23	4,49	0,5	88

Tableau IV-1 : Évolution du pH et des quantités de chlorures en fonction des conditions opératoires sur le réacteur TCPA.

La Figure IV-1 montre l'évolution de la quantité de chlorure et du pH en fonction de la formulation du milieu réactionnel.

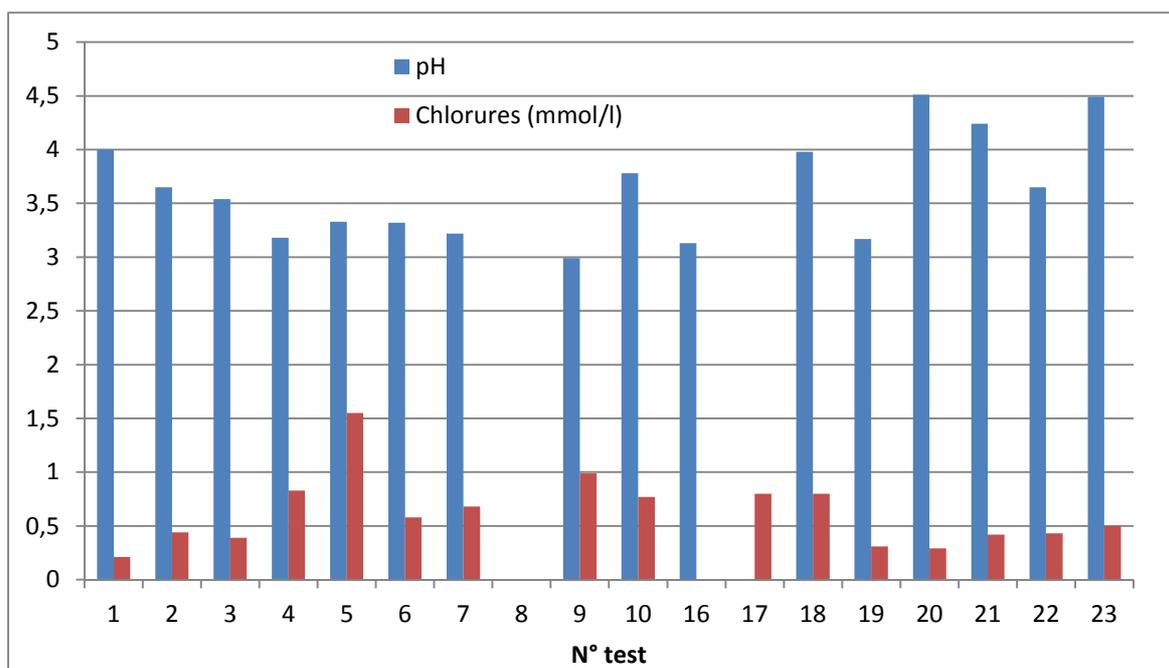


Figure IV-1 : Évolution du pH et de la quantité de chlorure.

Les tests **1** à **10** et le test **19** ont été réalisés avec les APV comme tensioactifs et les tests **16** à **23** (sauf le test **19**) ont été réalisés avec l'hypromellose. Dans tous ces tests, le pH varie entre 3 et 4,5. Dans les conditions de polymérisation standard sans kicker (test **1**, Tableau IV-1), le pH se situe autour de 4 et le taux de chlorure est assez faible (de l'ordre de 0,21 mmol/l). En rajoutant 0,5 ml d'éthanol, le taux de chlorure est multiplié par deux et le pH baisse également (test **2**, Tableau IV-1). Ceci pourrait s'expliquer par un possible rôle de l'éthanol dans la réaction de déshydrochloration. En effet, il a été proposé qu'à 150 °C, un mélange éthanol/eau pourrait induire la déshydrochloration du PVC pour former de l'acide chlorhydrique HCl comme mentionné par Rogestedt et Hjertberg [142]. Toutefois, la réaction dans notre cas est menée à 53 °C et on peut aussi mentionner une possible contamination du milieu réactionnel provenant de l'entrée d'air (et donc d'O₂) dans le réacteur lors de l'injection du mélange éthanol/eau, qui peut elle aussi conduire à la formation de HCl (cf chapitre I, formation des PPCV).

Le changement de tensioactif semble également avoir une grande influence sur la production de chlorure (test **23** vs test **1**). Ainsi, en remplaçant les APV par l'hypromellose, la quantité de chlorure produite est multipliée par 2 (0,21 vs 0,5 mmol/l). Cependant, le pH à l'issue de la polymérisation est moins acide dans le cas de l'hypromellose (4,5 vs 4).

Dans toutes les réactions impliquant le ferrocène dans le système kicker, la quantité de chlorure augmente par rapport aux réactions sans kicker quelques soit le même tensioactif (tests **2** à **10** vs test **1** pour les APV ; test **16** à **18** vs test **23** pour l'hypromellose). En revanche, on constate que les tests impliquant le décaméthylferrocène (Fc*) dans le système kicker conduisent quant à eux à une baisse de la production de chlorure avec l'hypromellose (test **20** vs test **23**). La fluctuation de la quantité de chlorure ne semble pas avoir d'influence directe sur le pH, on constate seulement que dans toutes les réactions en présence du système kicker ce dernier baisse. Cette baisse ne peut pas être due à la présence de l'acide ascorbique ou du palmitate d'ascorbyle, car d'une part ces derniers sont des acides faibles, et d'autre part leur concentration dans le milieu réactionnel est inférieure à 10^{-6} mol / l ($0,2 * 10^{-6}$ mol / l exactement).

La réaction avec l'hypromellose (test **23**) conduit au pH le plus élevé et la quantité de chlorure la plus élevée est obtenue avec 2,5 % molaire de ferrocène et 50 % de palmitate d'ascorbyle avec les tensioactifs de types APV (test **5**). Toutefois, le pH dans le test **5** est de 3,33. Il ne semble donc pas y avoir de causalité entre la quantité de chlorure et le pH. Ceci est étonnant dans la mesure où nous sommes en milieu aqueux et que toute évolution de la quantité de chlorure devrait donc avoir une incidence sur le pH. Cela ne semble pas être le cas ici.

En augmentant la quantité de ferrocène dans le système kicker (test **7**), la quantité de chlorure est multipliée par sept (1,55 vs 0,21 mmol / l) et le pH baisse également (3,33 vs 4) par rapport à la réaction sans kicker (test **1**). Cette production de chlorure pourrait correspondre à la formation d'insaturations dans le polymère.

Au bilan, le système kicker a donc une influence sur la production de chlorure et le pH, mais il est difficile de quantifier son réel impact sur l'évolution de ces paramètres.

IV.II. Analyse du polymère par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)

Les propriétés du PVC sont naturellement influencées par sa masse molaire moyenne en masse (\overline{M}_w) et son indice de polymolécularité ou dispersité (notée \mathcal{D}). Les masses molaires en poids des polymères ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le THF à 40 °C. Ces masses étant déterminées par rapport à des étalons de polystyrène,

on procède à leur correction en utilisant les coefficients de Mark-Houwink relatifs au PVC qui sont disponibles dans le Polymer Handbook [134].

Les analyses ont été réalisées sur les tests TCPA représentés sur le Tableau IV-2.

Essai	Réf. Chap. III	\overline{M}_w	D
Réaction de référence sans kicker (APV)	1	19800	1,99
Essai 1 + Fc (1%) + PAA (50%)	7	18700	2,03
Essai 1 + Fc* (1%) + PAA (50%)	19	17000	2,05
Hypromellose	23	16900	2,18
Fc (1%) + PAA (50%) pré-mélangé au VCM au chargement hypromellose	18	17200	2,17
Fc* (1%) + PAA (50%) au chargement hypromellose	20	17700	2,11

Tableau IV-2 : Masse molaire en poids et dispersité du PVC en présence de kicker.

La Figure IV-2 montre l'évolution de la masse molaire moyenne en masse du PVC en présence ou non de kicker. De gauche à droite sont représentés respectivement les tests 1, 7, 19, 23, 18 et 20 du Tableau IV-1.

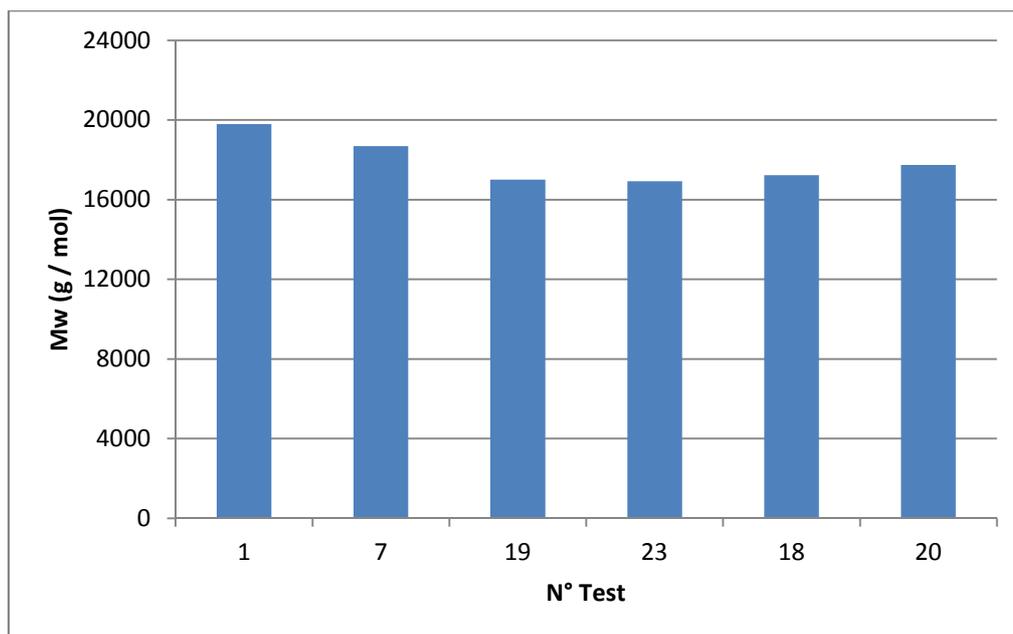


Figure IV-2 : Évolution de \overline{M}_w en présence de kicker.

La Figure IV-3 montre l'évolution de la dispersité (\mathcal{D}) en présence d'APV ou d'hypromellose. De gauche à droite sont représentés respectivement les tests 1, 7, 19, 23, 18 et 20 du Tableau IV-1.

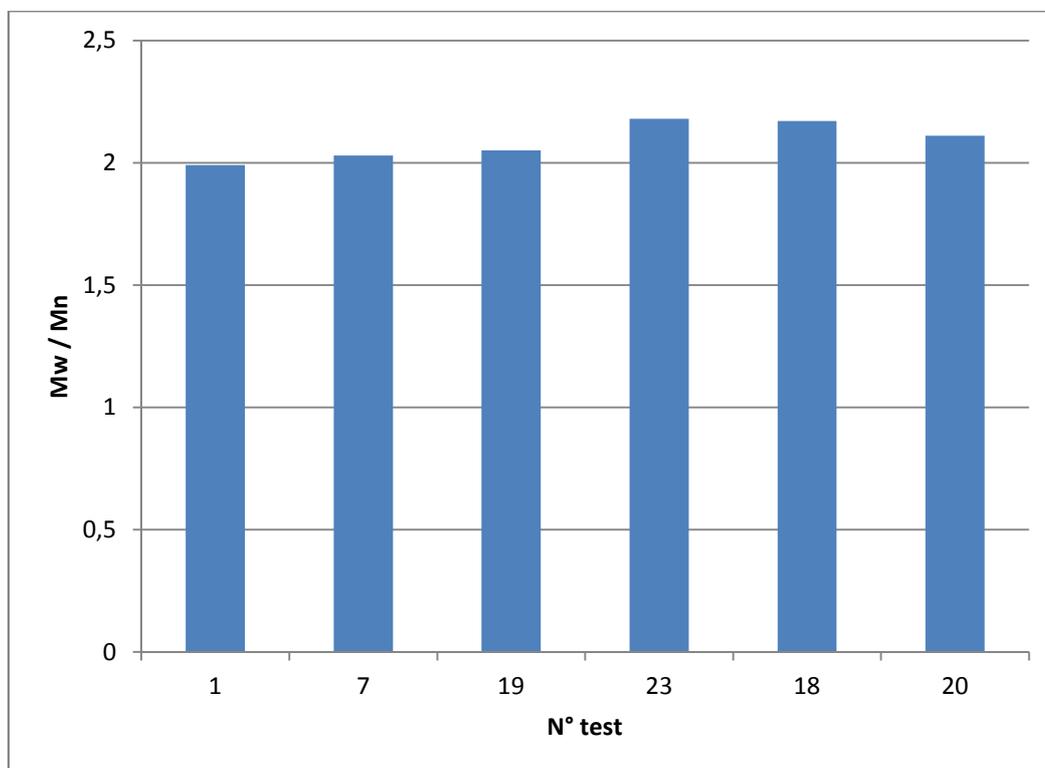


Figure IV-3 : Évolution de la dispersité en présence de kicker.

L'ajout du système kicker semble contribuer à une légère baisse de la masse molaire du PVC puisque c'est le seul paramètre qui a été modifié par rapport à la réaction de référence (18700 vs 19800, tests **7** et **1**). Lorsque le Fc* est utilisé à la place du Fc, la baisse est un peu plus importante (17000 vs 19800, tests **19** et **1**).

On constate que les réactions avec l'hypromellose, sans kicker, conduisent à un polymère de masse molaire inférieure à celui obtenu avec les APV (16900 vs 19800, tests **23** et test **1**). L'utilisation du système kicker avec les tensioactifs cellulosiques conduit à une augmentation non significative de la masse molaire du polymère (17200 vs 16900, tests **18** et **23**). Là aussi, c'est le Fc* qui a le plus d'influence sur ce paramètre (17700 vs 16900, tests **20** et **23**).

Les choses semblent plus claires dans le cas du procédé avec APV, le ferrocène étant kicker, il décompose plus de peroxyde ce qui conduit à une augmentation du nombre de chaînes

amorçées suivi par une augmentation de la dispersité. Le décaméthylferrocène étant plus réactif que le ferrocène, le phénomène est amplifié. En revanche, les tests avec l'hypromellose semblent évoluer dans le sens inverse. Plus le kicker est réactif, plus le \overline{M}_w augmente, mais la dispersité diminue. Ceci pourrait s'expliquer par une différence dans la manière avec laquelle ces deux tensioactifs dispersent le VCM dans l'eau. L'hypromellose semble conduire à des gouttelettes plus petites donc moins de monomère disponible pour la polymérisation, mais plus d'amorceur dans la gouttelette. À l'inverse, l'APV semble conduire à la formation de gouttelettes plus grosses donc plus de monomère disponible dans chaque micro-réacteur.

Les différences de masse molaire, entre 18 000 et 20 000, ne semblent pas réellement significatives. Ces observations ne sont pas étonnantes dans la mesure où dans la polymérisation du VCM la terminaison a lieu principalement par transfert au monomère (cf chapitre I). Ainsi, la masse molaire moyenne du polymère ne dépend que de la température. Il se pourrait que s'ajoute un phénomène d'exothermie locale en présence du système kicker, ce qui se traduirait par une augmentation locale de la température au sein de la gouttelette de monomère, et par voie de conséquence une augmentation de la dispersité.

IV.III. Analyse de la morphologie du polymère par microscopie électronique à balayage (MEB)

La taille et la forme des particules de polymère peuvent être visualisées par microscopie électronique à balayage (MEB). Dans le but d'observer la morphologie du polymère obtenu en présence du système kicker (ferrocène / palmitate d'ascorbyle), nous avons réalisé quelques clichés en MEB en comparant le polymère de référence obtenu avec les APV (test **1**, chapitre III) et celui obtenu avec l'hypromellose (test **23**, annexe III). Les clichés sont représentés Figure IV-4. La colonne de droite représente le test sans kicker avec les APV à grande échelle puis à différents grossissements, la colonne de gauche représente le test sans kicker avec l'hypromellose.

Pour le lot de polymère synthétisé sans kicker en présence d'APV, on observe que la population des particules est un peu plus grosse (par rapport à celui obtenu en présence de l'hypromellose) et présente deux types de formes : sphérique de taille moyenne d'environ 300 μm et longiforme d'environ 400 μm de longueur (test **1**). En revanche, l'hypromellose conduit à des particules plus petites d'environ 200 μm , et on retrouve également ici les

structures longiformes qui semblent être plus nombreuses comparées au test avec les APV (test **1**).

Nous avons procédé de la même manière en comparant le test en présence de kicker avec l'hypromellose (test **18**) avec celui contenant l'hypromellose seule (test **23**). Les clichés sont représentés Figure IV-5. Le polymère obtenu en présence du système kicker conduit à des particules de diamètres d'environ 300 μm de formes sphériques. On retrouve également les particules longiformes, mais en quantité bien moindre par rapport au test réalisé avec l'hypromellose seul (test **23**). Le système kicker semble améliorer la morphologie des particules qui se rapprochent alors un peu plus de la morphologie des particules obtenues avec les APV (mais de dimension légèrement inférieure, 300 μm vs 400 μm).

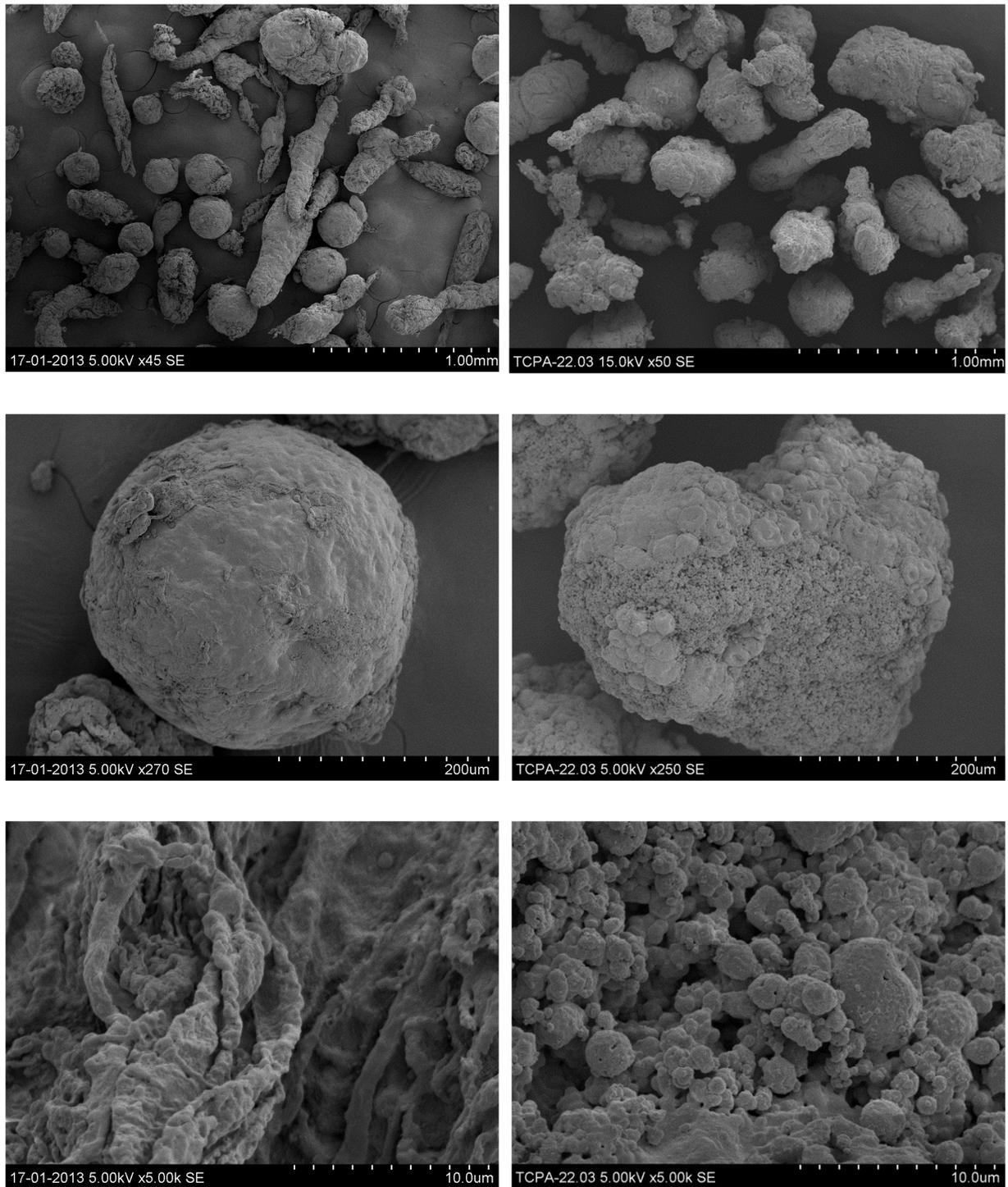


Figure IV-4 : Comparaison du polymère de référence (colonne de droite), avec le polymère obtenu avec le système kicker (colonne de gauche). Test 1 vs test 23 chapitre III.

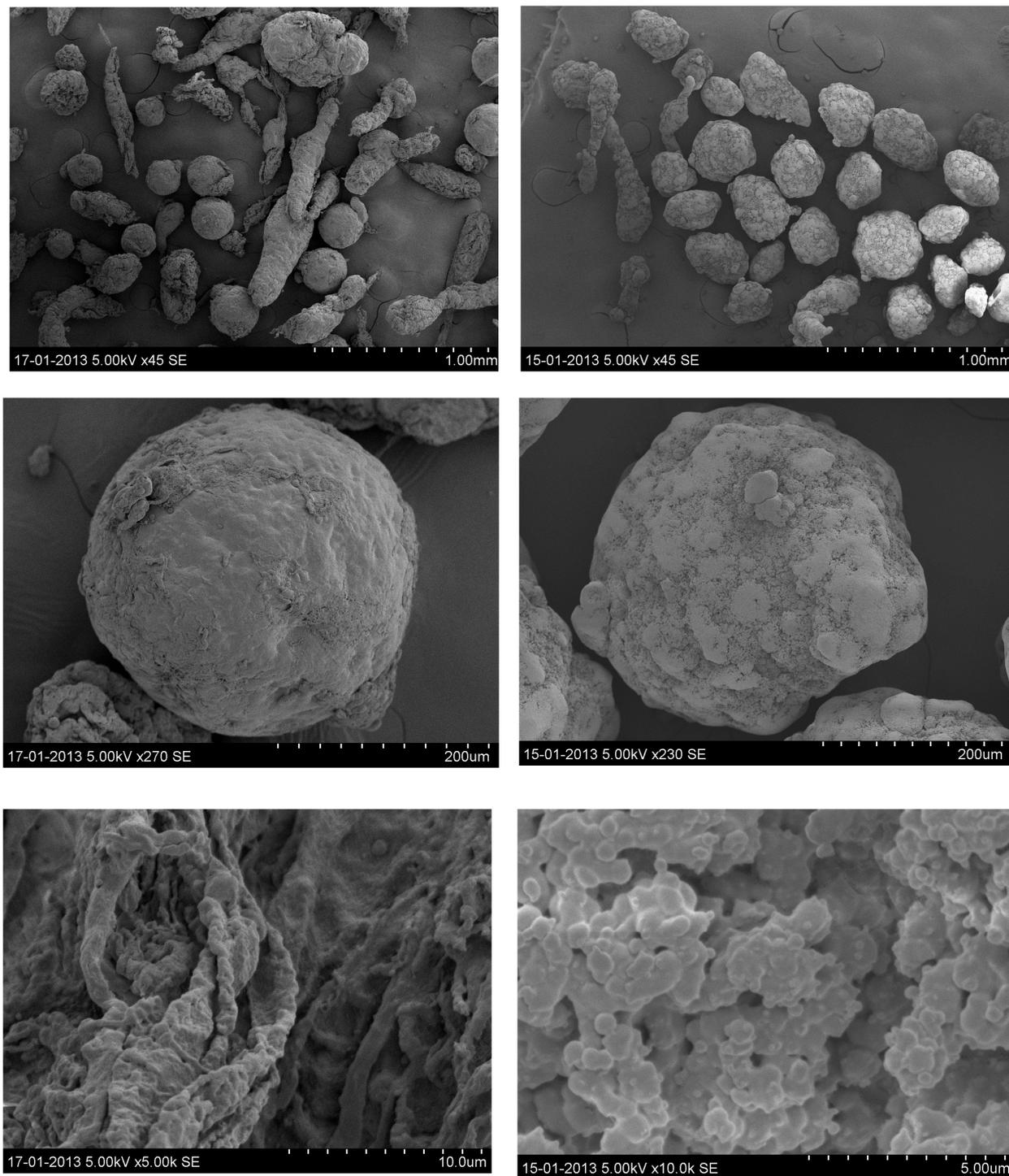


Figure IV-5 : Comparaison du polymère obtenu avec l'hypromellose seul (colonne de gauche), avec le polymère obtenu en présence d'un système kicker avec l'hypromellose (colonne de droite). Test 23 vs test 18 chapitre III.

Nous avons ensuite voulu étudier l'influence de la présence de ferrocène sur la morphologie du polymère obtenu avec les APV. Les clichés MEB correspondants sont représentés Figure IV-6.

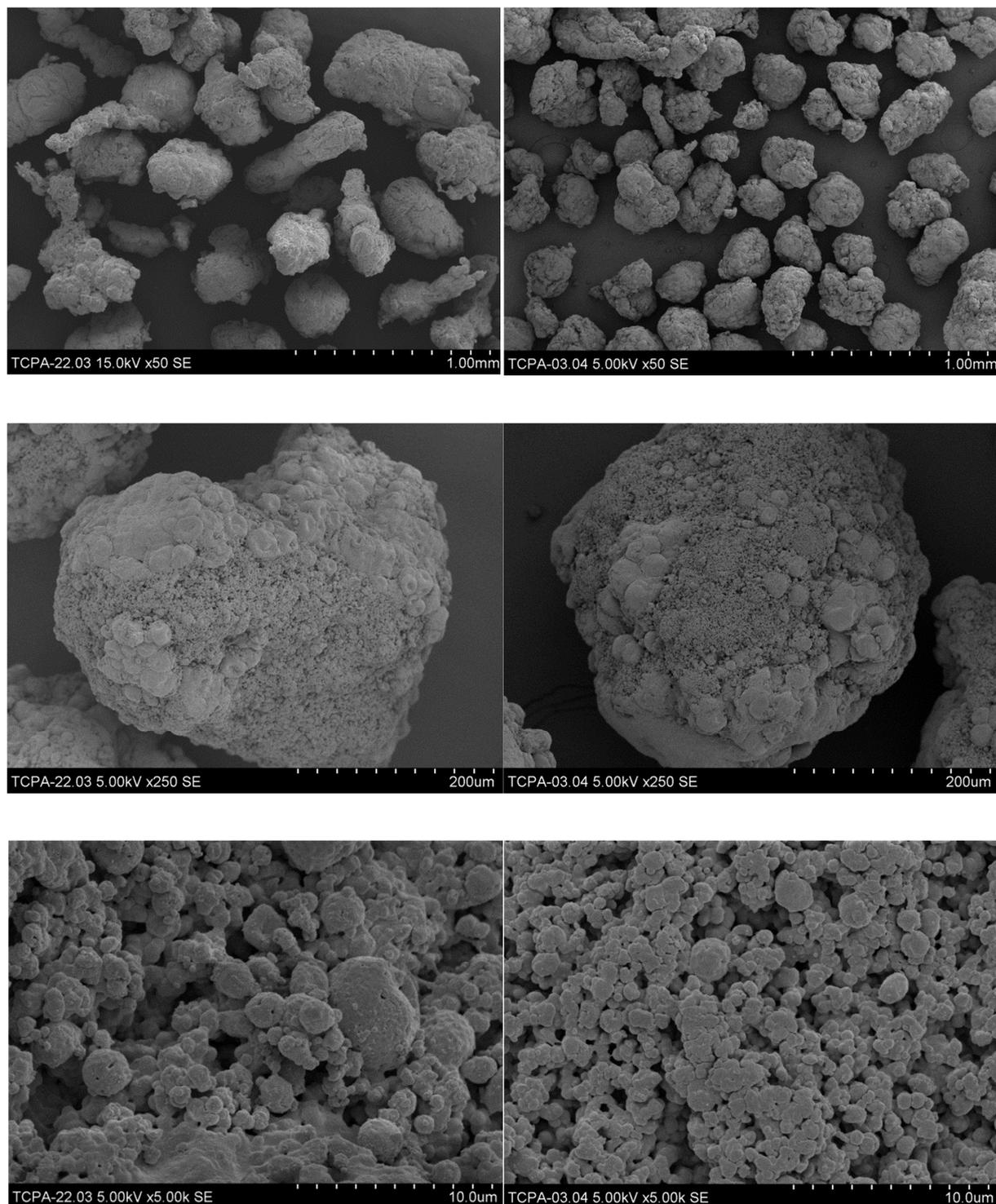


Figure IV-6 : Comparaison du polymère de référence (colonne de gauche, test 1), au polymère obtenu avec le ferrocène seul (colonne de droite, test 3).

La présence du ferrocène semble avoir une certaine influence sur la taille des grains. Les particules obtenues sont ainsi plus petites que celles obtenues sans kicker, avec un diamètre d'environ 200 μm (test 3). Elles présentent également une plus grande porosité par rapport à la réaction sans kicker (test 1). Ceci laisse présager de la morphologie que l'on pourrait

obtenir dans le cas où nous arriverions à résoudre les problèmes d'encroûtement observé avec les APV. L'une des solutions que nous pourrions envisager pour empêcher ce phénomène serait d'améliorer la compatibilité de l'acide ascorbique avec le système kicker. Nous avons donc analysé par microscopie le PVC obtenu avec le système ferrocène / acide ascorbique, afin de visualiser l'impact d'un tel système sur la morphologie des grains. Les clichés MEB sont représentés Figure IV-7.

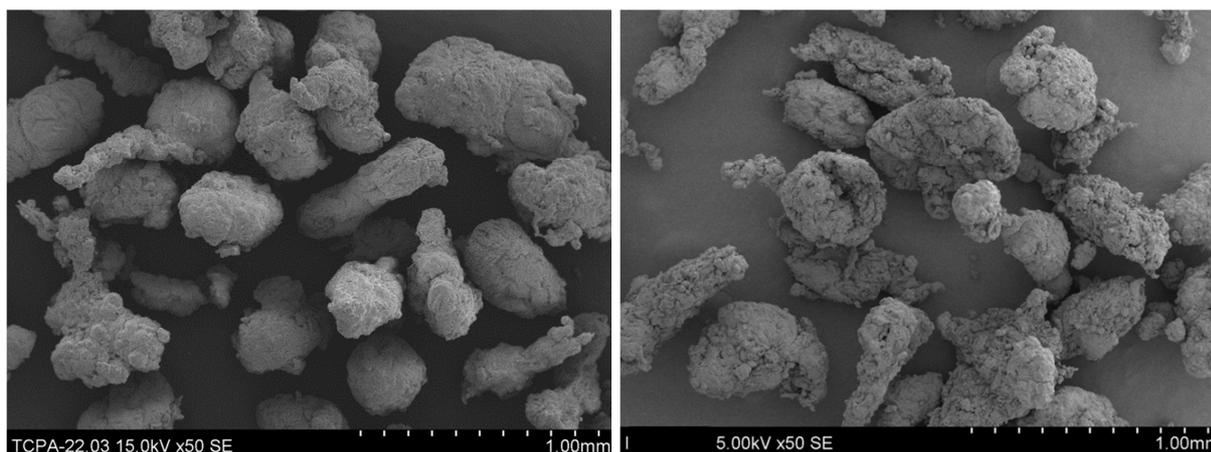


Figure IV-7 : Comparaison du polymère de référence (colonne de gauche, test 1), avec le polymère obtenu avec le ferrocène et de l'acide ascorbique (colonne de droite, test 4).

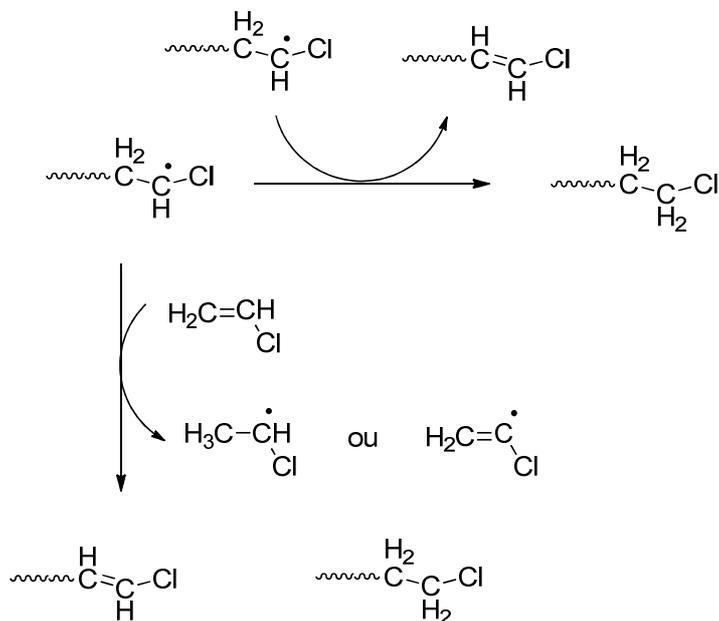
Pour le test réalisé avec le système ferrocène / acide ascorbique (test 4), on observe à la fois une augmentation de la porosité des grains de PVC, et une augmentation de la taille de ces mêmes grains. Ceci n'est pas étonnant dans la mesure où dans le chapitre III, lors de la réalisation du plan d'expériences, il avait été constaté que l'acide ascorbique participait à l'accroissement de la taille des gouttelettes du chlorobutane (comme liquide modèle du VCM). Ceci expliquerait que nous ayons des particules un peu plus volumineuses ici avec l'acide ascorbique par rapport à la réaction sans kicker (test 1).

Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que le système kicker n'est clairement pas indifférent à la morphologie finale des particules de PVC, en termes de taille, de distribution granulométrique, ou de porosité, que ce soit avec l'hypromellose, ou avec les APV.

IV.IV. Test de stabilité thermique

Le PVC est un matériau thermoplastique qui sans additif présente intrinsèquement une très faible stabilité thermique, celle-ci étant dûe à la présence de défauts de structure dans la chaîne (enchainements tête-à-tête, insaturations au milieu ou en fin de chaîne). Le Schéma

IV-1 montre un mécanisme de formation de ce type de défauts dans la chaîne polymère selon Purmova *et al.* [143].



*Schéma IV-1 : Formation des bouts de chaînes par réaction de terminaison par dismutation ou transfert au monomère selon Purmova *et al.* [143].*

Selon les auteurs de l'étude, chauffer à plus de 100°C du PVC contenant ces types de défauts de chaînes conduit à la formation de HCl, qui à son tour catalyse la formation d'une autre molécule d'HCl et ainsi de suite [4]. Au final, le PVC se transforme en polyène selon le mécanisme représenté Schéma IV-2. Ces polyènes évoluent par la suite par des réactions secondaires (β -scission) conduisant à des structures branchées affectant les propriétés du polymère.

Tous les PVC commerciaux présentent ces types de défauts, ils doivent donc être formulés pour les rendre utilisables dans un large domaine d'applications [3].

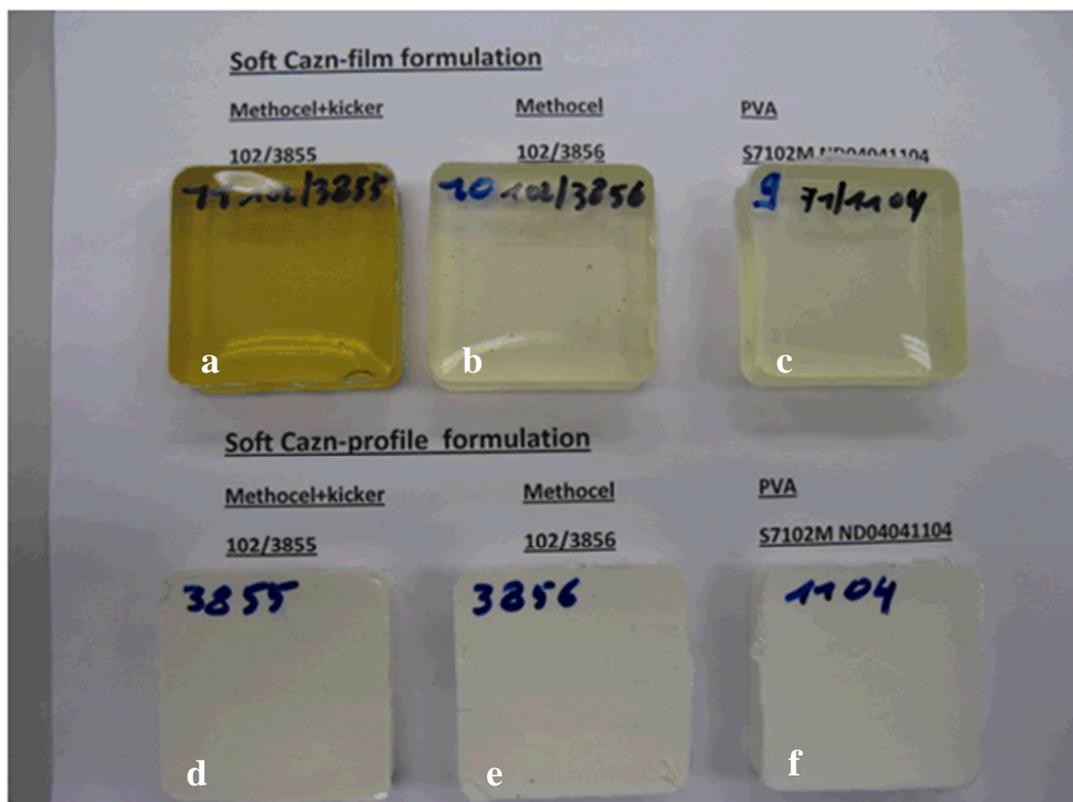


Figure IV-8 : Test de stabilité thermique en présence ou en absence de kicker avec différents tensioactifs. Test P3 chapitre III.

On observe des plaques plus jaunâtres pour les matériaux synthétisés en présence du système kicker / hypromellose (a, Figure IV-8) ou d’hypromellose seul (b, Figure IV-8) par rapport au PVC obtenu avec les APV et en absence de kicker (c, Figure IV-8). Ceci pourrait s’expliquer par la présence de défauts de chaînes dans le polymère, phénomène particulièrement marqué dans le cas (a). La coloration est moins prononcée dans les formulations opaques toujours à base de CaZn. La forte coloration jaune dans le cas (a) pourrait également provenir de la présence de résidus du système kicker dans le matériau final, induisant une baisse de stabilité thermique.

Dans le but de cerner l’éventuel l’impact du fer dans la formulation sur la tenue thermique, sachant que ce dernier est connu pour jouer un rôle dans les réactions de déshydrochloration [144], un test pilote a été réalisé en diminuant d’un facteur 10 la quantité de fer (test **P4**, chapitre III). Pour cela, nous avons utilisé 0,1% molaire / EHP de Fc* en présence de 50% molaire de palmitate d’ascorbyle par rapport à l’EHP. Le test de stabilité thermique a été réalisé dans des conditions similaires au test précédent en utilisant une formulation CaZn. Le résultat de ces tests est représenté sur la Figure IV-9. Le test a été réalisé une deuxième fois afin de confirmer les résultats.



Figure IV-9 : Test de stabilité thermique en présence ou en absence de kicker avec différents tensioactifs.

On constate que le polymère obtenu en présence de kicker / hypromellose (b et b', Figure IV-9) présente à nouveau cette coloration imputable à une faible stabilité thermique comparée aux tests réalisés avec l'hypromellose seul en absence de kicker (a et a', Figure IV-9). La matrice hypromellose (méthocel sur les clichés) présentant une faible stabilité thermique comparée au PVC obtenu avec les APV (a et a' vs c et c', Figure IV-9) et l'ajout du kicker conduit à une amplification du phénomène comme précédemment même en présence de quantités très faibles de fer (quantité initiale calculée 1 ppm massique / VCM, voir chapitre III).

La prochaine étape sera d'analyser minutieusement le polymère par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C afin de mettre en relation la présence d'éventuels défauts de structure, notamment la présence d'insaturations, avec cette relative faible tenue thermique.

IV.V. Conclusion

Ces tests de caractérisation des PVC obtenus lors de ce travail montrent qu'à ce stade et avant d'envisager une éventuelle industrialisation, il faudra contrôler plusieurs facteurs, notamment la génération de chlorure lors du procédé en présence de kicker, et améliorer la stabilité thermique du matériau. Bien que le PVC natif contienne déjà des défauts de chaînes, il faudrait comparer le PVC issu du procédé en présence de kicker avec celui de référence, afin de repérer les différences qui pourraient expliquer la dégradation des propriétés du matériau. Il n'est pas exclu que le système kicker lui-même, ou bien les produits de sa décomposition, soit l'un des responsables de la faible tenue thermique. Il faudra entreprendre une étude plus complète permettant d'identifier le cas échéant le composant du kicker auquel seraient imputables les problèmes rencontrés : ferrocène, palmitate d'ascorbyle ou sa forme oxydée, ou encore une combinaison de ces trois partenaires présents en fin de réaction.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Durant ce travail de thèse, différents points ont été étudiés afin d'arriver à l'objectif que nous nous étions fixé. L'étude bibliographique a permis au travers d'un large panel de kickers potentiellement efficaces pour la polymérisation radicalaire en suspension du chlorure de vinyle de faire un choix qui s'est avéré positif. La première partie du travail a consisté à développer un système kicker sur un monomère modèle, l'acétate de vinyle, ensuite ce système a été transposé sur le chlorure de vinyle et les caractéristiques physicochimiques et thermiques du polymère issu de ce procédé ont également été étudiées.

Les études sur le monomère modèle ont ainsi permis d'identifier le ferrocène comme étant un kicker efficace pour la polymérisation de l'acétate de vinyle. Nous avons montré qu'il était possible d'utiliser des quantités catalytiques de fer en associant ce dernier avec un réducteur tel que l'acide ascorbique. Le système kicker bi-composant ainsi développé permet d'augmenter la vitesse de polymérisation de l'acétate de vinyle d'un facteur 8,8 pour le peroxyde de lauroyle et 3 pour l'éthylhexylperoxydicarbonate (EHP).

La transposition du système kicker de l'acétate de vinyle au chlorure de vinyle a été réalisée à INEOS sur mini-réacteur puis au stade pilote avec le peroxyde EHP. Là aussi le système kicker a montré une bonne efficacité avec un gain de temps de réaction de 33% par rapport à la réaction sans kicker. Malheureusement, certains phénomènes indésirables comme l'apparition d'un encroûtement du PVC dans le réacteur sont survenus. Ce problème a été résolu en changeant la formulation du milieu réactionnel, en remplaçant les tensioactifs de type alcools polyvinyliques par des dérivés cellulosiques.

Néanmoins, une étude approfondie des caractéristiques du polymère a montré que le PVC ainsi synthétisé présentait une faible stabilité thermique et que la morphologie des grains était modifiée par rapport au procédé classique utilisé chez INEOS.

Il y a donc matière à analyser plus en détail les raisons de ces changements de morphologie, mais surtout du manque de stabilité, qui peut tout autant provenir de la présence de fer que du produit résultant de l'oxydation du palmitate, voire aussi d'une modification de la structure du polymère par la présence de défauts plus oxydables tels que la présence de doubles liaisons.

L'analyse par spectroscopie RMN, et des tests systématiques de mélanges de PVC standard associé aux divers constituants du système kicker devraient apporter des éléments de réponse à ces questions.

La poursuite des travaux est évidemment dépendante du résultat de ces tests, toutefois, il va de soi que l'on pourrait identifier des réducteurs autres que le palmitate d'ascorbyle et explorer les effets d'autres types de ferrocènes tel que les aminoferrocènes.

Afin de conserver le procédé utilisant les tensioactifs de types APV, qui sont les plus utilisés industriellement chez INEOS, une autre approche pourrait consister à mettre en jeu un kicker à base de ferrocène comportant des ligands cyclopentadiényles porteurs de substituant spécifiques. On peut imaginer qu'en y associant des groupements très fortement hydrosolubles (sulfate, carbonate, ammonium), il serait possible d'utiliser l'acide ascorbique comme réducteur étant donné que ce dernier ne présente aucun problème d'incompatibilité avec les APV.

Il serait également souhaitable d'élargir la gamme de possibilités concernant la composition du système kicker en variant le réducteur tout en gardant à l'esprit le fait que celui-ci doit avoir une structure adaptée en termes de solubilité dans ce mélange complexe que constitue la suspension. La benzoïne, l'hydrobenzoïne ou bien des dérivés de sucres, qui présentent l'avantage d'être bio-sourcés, pourraient être utile à cet effet.

Le contrôle de la réaction pourrait également être amélioré en procédant à des ajouts en continu du ferrocène, du réducteur ou bien des deux en même temps. Cette manière de procéder se rapprocherait du procédé CID (Continuous Initiator Dosing) développé par la société Akzo Nobel et impliquant le Trigonox 187 à base de peroxyde de diisobutyryle. Ce dernier étant onéreux et difficile à stocker (température de stockage de -25 à -15°C), son remplacement par un autre peroxyde, l'ethylhexylperoxydicarbonate par exemple, couplé au système kicker décaméthylferrocène / palmitate d'ascorbyle pourrait permettre des résultats similaires en efficacité tout en maximisant la sécurité sur le site industriel.

Ces études montrent également que bien que le PVC soit un polymère pour lequel des études ont été faites pour en améliorer les conditions de synthèse depuis des décennies, des améliorations peuvent être apportées en catalysant la décomposition de peroxydes relativement stables. Ceci étant, adapter ce procédé catalytique à la polymérisation radicalaire

d'autres monomères pourrait aussi constituer un développement futur de ce qui a été mis en évidence au cours de ce travail de thèse.

Le PVC est un polymère arrivé à maturité, mais les recherches le concernant sont pleinement d'actualité, et il a encore un bel avenir devant lui !

Partie expérimentale

Partie expérimentale

Les travaux décrits dans ce manuscrit de thèse ont été menés conjointement au laboratoire UCCS à l'école de chimie de Lille et sur site industriel chez INEOS Chlorvinyls à Mazingarbe.

Conditions générales de la polymérisation de l'acétate de vinyle

Solvant

L'acétate de vinyle a été distillé sous vide afin d'éliminer le stabilisant (hydroquinone). L'acétate d'éthyle, l'éthanol et l'isopropanol ont été utilisés sans purification particulière.

Préparation de la solution fille de LPO à 0,1% molaire

	VAc	LPO
Quantité de matière (mmol)	16,2	$16,2^{E-3}$
M (g/mol)	86,1	346,5
Masse (g)	1,395	0,0056133
Masse en solution dans H ₂ O (g)	-	0,0094 (0,0056133/0,6)
Pourcentage massique (%)		0,60

Tableau 0-1 : Quantité de matière LPO / VAc.

Préparation de 50 mL de solution de LPO par dilution de la solution mère de LPO à 60 % en masse :

Dans toutes les réactions, il y a environ 2 ml d'eau. La dilution sera donc réalisée de manière à ne plus rajouter d'eau après la prise d'essai. Ces 2 mL (env. 2 g) doivent correspondre à 0,0056133 g de EHP pur, soit 0,0093555 g de solution à 60 %. Si on en prépare 50 mL (env. 50 g), on pourra faire 25 expériences. Pour cette quantité totale, il faut donc : $25 \times 0,0093555 = 0,2338875$ g de solution à 60 % à prélever, que l'on complète à 50 mL d'eau.

Ainsi, en prélevant à chaque fois 2 mL de cette solution pour effectuer une réaction, et en ajoutant 1,395 g de VAc, on met bien en jeu un rapport monomère sur pré-amorceur de 0.1%

mol. A noter que la solution utilisée pour les réactions est à présent à $0,0065/2 = 0,28 \%$ de LPO en masse.

Calcul du pourcentage massique de LPO par rapport au monomère :

Par définition : $(\%)_{\text{mol}} = (\%)_{\text{m}} \times (M_{\text{VAc}}/M_{\text{LPO}})$

D'où $(\%)_{\text{m}} = 0,1 \times (346,5/86,1) = (1 \times 346,5) / (1000 \times 86,1) = 0,40 \%$ en masse dans nos conditions expérimentales

Remarque : il y a bien un rapport 1000/1 entre le monomère et le pré-amorceur (% pré-amorceur/monomère \neq fraction massique).

A Mazingarbe, ils rajoutent 500 ppm en poids de tensioactifs (TA) par rapport au chlorure de vinyle. A l'UCCS, ce sera bien entendu par rapport à l'acétate de vinyle :

Soit pour une expérience : $m_{\text{TA}} = 1,395 \times 500 \times 10^{-6} = 0,6975 \text{ mg} \sim 0,7 \text{ mg}$

Si cette quantité est ajoutée dans la solution diluée de LPO précédemment préparée pour plus de précision, on ajoutera donc $0,6975 \times 25 = 17,4 \text{ mg}$ de TA

A ceci a été ajouté également 20% poids d'isopropanol par rapport à la masse totale de la solution (50 mL). L'isopropanol améliorera l'homogénéité de la solution et servira d'antigel⁶.

Préparation mélange EHP à 0,1 % molaire

- ❖ La solution fille de EHP à 0,1%mol a été préparée de la même manière que précédemment avec les proportions indiquées dans le tableau ci-dessous :

	VAc	EHP
Quantité de matière (mmol)	16,2	$16,2^{E-3}$
M (g/mol)	86,1	398,6
Masse (g)	1,395	0,00645732

⁶ Brevet Akzo WO9931194A1

Masse en solution dans H₂O (g) - 0,0161433 (0,00645732/0,4)

Tableau 0-2 : Quantité de matière EHP.

Polymérisation du VAc

Réactifs	m (g) / V(mL)	M (g.mol ⁻¹)	d	n (mol)	Eq.	Teb
Vac	1,395g/1,5mL	86,09	0,93	16,2E-3	1	72-73 °C
SF peroxyde	2g / 2ml	18,00	1	88,9E-3	5	100°C
AcEt	0,36g/0,4 mL	88,11	0,9	4,1E-3	0,25	77,1°C

Tableau 0-3 : Quantité de matière pour un test de polymérisation du VAc.

1-Dégazage du réacteur puis introduction de 2 ml du mélange de peroxyde

2-Ajout du VAc préalablement distillé

3-Ajout de l'étalon interne

4-si réaction avec kicker organosoluble, l'ajouter à l'étalon interne à l'étape 3, sinon dissoudre dans un volume maximum 0,1 mL pour ne pas perturber le rapport eau / VCM.

Les prélèvements sont effectués à différents temps puis la prise d'essai est diluée dans de l'isopropanol.

Suivi de la cinétique par CPG

Le suivi de la réaction est réalisé par CPG sur une Varian 430. La température du four est représenté Figure 0-1.

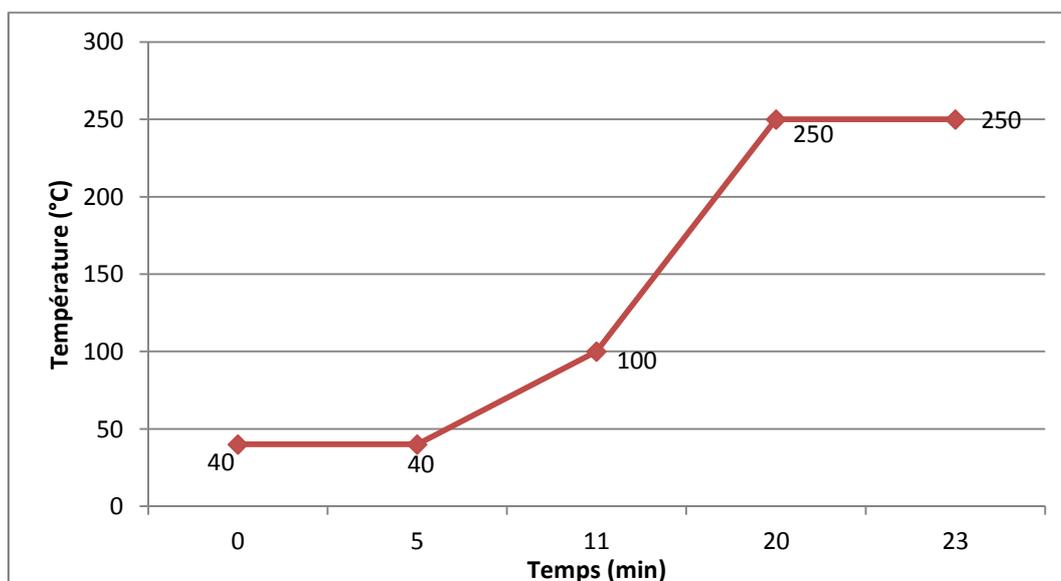


Figure 0-1 : Programme de température du four de la CPG.

Le détecteur FID est chauffé à 250 °C, le volume injecté est 1 μ L en mode split. On obtient les chromatogrammes représentés .

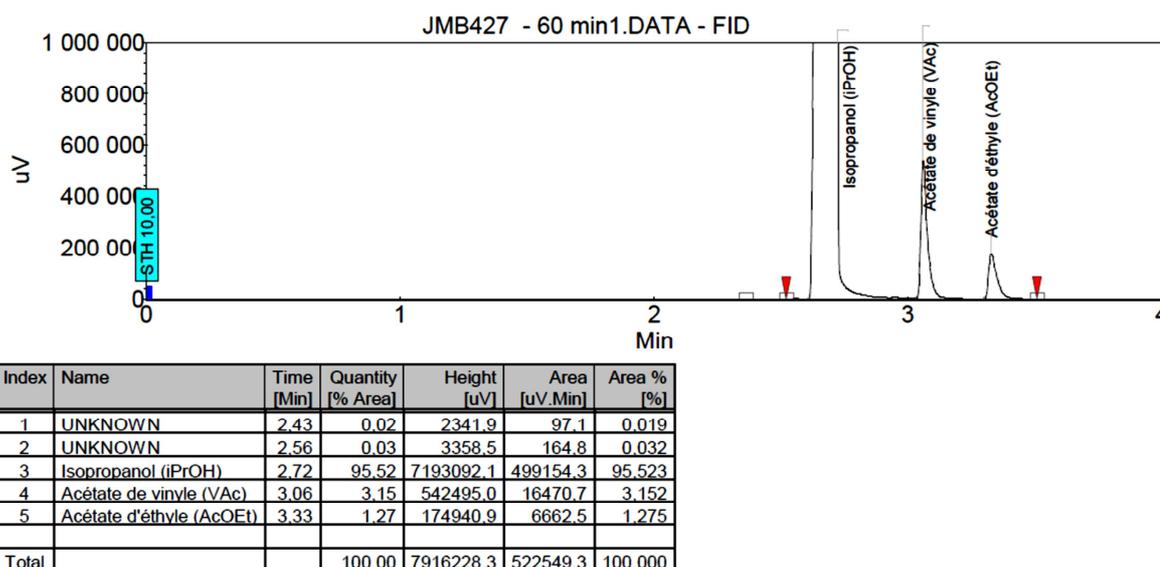


Figure 0-2 : Chromatogramme obtenu par CPG lors de la polymérisation du VAc.

L'isopropanol est le solvant de dilution, en faisant le rapport des aires acétate de vinyle/ acétate d'éthyle à différents temps, on obtient la quantité de monomère résiduelle.

Analyse du polymère par SEC

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une technique standard de chromatographie en phase liquide qui permet de déterminer les masses molaires moyennes en

nombre (M_n) ou en poids (M_w) ainsi que l'indice de polymolécularité (I_p) des polymères. Le polymère en solution est injecté et traverse une colonne contenant le plus souvent du gel de polystyrène poreux réticulé. Les molécules de polymère sont séparées selon leurs volumes hydrodynamiques (qui peuvent être corrélée avec la masse molaire et qui dépend de la nature du polymère, du solvant et de la température), les molécules de grandes tailles sortant en premier de la colonne, suivies par les plus petites. Les masses molaires sont déterminées à partir d'une courbe de calibration, le plus souvent réalisée à l'aide d'échantillons étalons de polystyrène de masses connues. Les échantillons analysés pouvant être de nature différente du polystyrène, ainsi des coefficients de corrections, appelés coefficients de Mark-Houwink [134], peuvent être appliqués afin d'obtenir les valeurs correctes des masses molaires. Ces coefficients dépendent de la nature du polymère, du solvant et de la température d'analyse et sont décrits pour la plupart dans la littérature [134]. Le PVAc est insoluble dans le pentane.

	$[\eta]$ styrène ((=)	$[\eta]$ vinyl acetate (PVAc)	(=>	$K_{ps} * M_{ps}^{\alpha_{ps}} = K_{PVAc} * M_{PVAc}^{\alpha_{PVA}}$		
	$\ln M_{pVAc} = (\alpha_{ps} / \alpha_{PVAc}) * \ln [(K_{ps} / K_{PVAc}) * M_{ps}]$						
	Or $\alpha_{ps} / \alpha_{PVAc}$		1,0240113	et	K_{ps} / K_{PVAc}	7,05E-01	
Données Marck-Houwink dans le THF à 25°C (298K) (source: Polymer Data Handbook, 1999, Oxford University Press							
	K_{ps}		1,10E+04 ml.g ⁻¹		masse molaire moyenne du polymère compris entre		
	α_{ps}		0,725		10-1000	kg/mol	
	M_{ps}		masse obtenu par la GPC				
Données Marck-Houwink dans le THF à 35°C (308K) (source: Polymer Data Handbook, 1999, Oxford University Press							
	K_{pvac}		1,56E+04 ml.g ⁻¹				
	α_{pvac}		0,708				
	M_{pvac}		masse recherchée				

Tableau 0-4 : Calcul de la masse du PVAc.

Conditions générales de la polymérisation du VCM

Le VCM provenant de la sphère de stockage est utilisé tel quel.

Le ferrocène est dilué dans de l'éthanol dans une fiole jaugée de 25 ml: 1mg (2,5%/EHP) => 50mg dans une fiole de 25ml d'éthanol soit 0,5ml pour avoir 2.5%/EHP.

Si utilisation d'AA dilution dans H₂O, dilution EtOH pour le PAA (1mL final de volume).

EHP W60 : $2.1 \cdot 10^{-4}$ mol soit $7.28 \cdot 10^{-2}$ g pur et 0.12g à 60% dans H₂O. Pour des raisons pratique 1,2g dans 10ml d'eau.

KP08-R : 500ppm soit 0,4941g de la solution à 5,06%.

W20N : 500ppm soit 0,4941g du mélange à 5,06%.

Introduction du Fc + AA : 0.5ml + 1ml (mélanger préalablement) au LTIS + 15 minutes.

Le pH est mesuré sur les eaux résiduelles à l'aide d'un pH-mètre SevenEasy™ S20 de la marque TOLEDO

Le taux de chlorure est mesuré selon une méthode analytique potentiométrique développé en interne chez INEOS.

Synthèse des acides ascorbiques

A 25 ml d'une solution de H₂SO₄ à 95 % flashé à l'argon, on ajoute 2 g d'acide ascorbique ($1,14 \cdot 10^{-2}$ mol). Après dissolution complète, on rajoute 2,1156 g d'acide undecanoïde ($1,14 \cdot 10^{-2}$ mol) puis on chauffe à 45 °C pendant 16 h. La solution qui était initialement orange vire au brun.

	Acide ascorbique	Acide undecanoïque	Acide 2- ethylhexanoïque	Acide heptanoïque
m(g)	2	1,9562	1,48	1,64
M (g/mol)	176,12	172,26	130,19	144,21
n(mmol)	11,4	11,4	11,4	11,4
Eq	1	1	1	1

Tableau 0-5 : Quantité de matière des différents réactifs impliqués dans la réaction d'estérification.

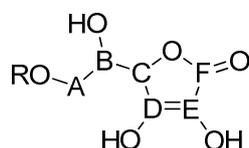
Le mélange obtenu est versé sur 100 g de glace et on attend jusqu'à ce que la température descende à l'ambiante.

On réalise une première extraction avec 100 ml d'ether diéthylique, puis une seconde et une troisième avec 50 ml à chaque fois. On élimine les ions sulfates en faisant 3 lavages à l'eau et

en vérifiant le pH à chaque lavage. Une fois le pH stabilisé (vers 4), on fait un dernier lavage à l'eau salée. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 puis filtrée et évaporée.

Le solide beige obtenu est recristallisé dans un mélange ether / ether de pétrole (30/70). La recristallisation se passe à froid dans un bain de glace ou en plaçant le mélange au congélateur pendant plusieurs heures. Après lavage des cristaux à l'éther de pétrole, on obtient 1,1451 g de l'acide le 6-o-undecanoïque ascorbique pur soit un rendement de 30%. Le composé est caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C .

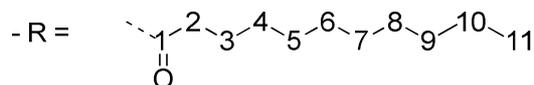
Les esters C8 et C7 sont synthétisés suivant le même protocole, et caractérisés également par RMN ^1H et ^{13}C . Tous les spectres RMN sont réalisés dans CDCl_3 , l'attribution de la structure de base de l'acide ascorbique est représentée ci- dessous :



^1H : A = 4,24 ; B = 4,32 et 4,36 ; C = 4,80 ; D et E (OH) = vers 5,70.

^{13}C : A = 63,67 ; B = 68,10 ; C = 76,13 ; D = 151,86 ; E = 119,36 ; F = 176,90.

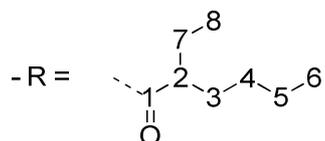
Acide 6-o-undecanoyle ascorbique



RMN ^1H : 2 (t, 2,35) ; 3 (m, 1,61) ; 4 à 10 (s, 1,25) ; 11 (0,87).

RMN ^{13}C : 1 (174) ; 2 (34,24) ; 3 (24,94) ; 4 à 9 (29,67) ; 10 (22,83) ; 11 (14,26).

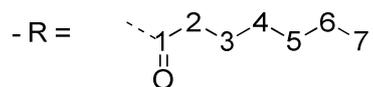
Acide 6-o-ethylhexanoyl ascorbique



RMN ^1H : 2 (m, 2,35) ; 3 et 7 (m, 1,55) ; 4 et 5 (m, 1,26) ; 6 et 8 (m, 0,88).

RMN ^{13}C : 1 (172,69) ; 2 (47,31) ; 3 (31,68) ; 4 (29,61) ; 5 (27,70) ; 6 (14,00) ; 7 (24,45) ; 8 (11,86).

Acide 6-o-heptanoyl ascorbique



RMN ^1H : 2 (t, 2,37) ; 3 (m, 1,61) ; 4 à 6 (m, 1, 29) ; 7 (t, 0,88).

RMN ^{13}C : 1 (172,69) ; 2 (34,27) ; 3 (31,56) ; 4 (28,91) ; 5 (24,88) ; 6 (22,61), 7 (14,17).

Ces valeurs sont en accord avec la littérature [137].

Annexe I : Procédure HAZOP

Composant / Fonction	Défaillance	Effet (s)	Cause (s)	F	G	D	C	Action Préventive	Corrétive	F'	G'	D'	C'
Dosage kickers/peroxyde cinétique	Trop haut	emballement	Mauvaise pesée	7	3	10	210	Ratio eau/MVC élevé	7	1	10	70	
Dosage eau	Trop bas	Exothermie forte/emballement	Méconnaissance de la chimie	9	3	10	270	Ratio eau/MVC élevé	9	1	10	90	
Dosage MVC	Trop haut	Exothermie forte/emballement	Compteur défaillant, erreur humaine	5	3	10	150	Vérification visuelle du niveau d'eau par trou de poing	5	1	5	25	
			Compteur défaillant, erreur humaine	5	3	10	150	Entrer en CC la quantité de MVC (mètres) avant de lancer la poly	5	1	3	15	

C = F x G x D – si C > 100 → Action correctrice ou préventive

Note	Fréquence d'apparition : F	Repeère	Gravité : G	Détection : D
1 ou 2	très faible - défaut inexistant à ce jour sur processus (analogie)	1/10.000 et +	0 ou 1 aucune influence sur les opérations de fabrication / la sécurité	1 ou 2 Système en Sécurité Positive/Détection continue
3 ou 4	faible - très peu de défauts sur processus (analogie)	1/1.000 et +	2 ou 3 effet mineur, 1 ^{er} soins, légère gêne sans perturbation sur les opérations	3 ou 4 détection planifiée - signes avant-coueurs évidents à détecter
5 ou 6	modérée - plusieurs défauts apparus occasionnellement sur...	1/200 et +	4 ou 5 effet significatif, blessure, légère perturbation sur les opérations	5 ou 6 détection planifiée - signes avant-coueurs possibles à détecter
7 ou 8	élevée - défauts fréquents sur processus (analogie)	1/50 et +	6 ou 7 des opérations, remise en état, effet significatif, blessure invalidante, importante perturbation, remise en état ++	7 ou 8 détection aléatoire par l'Homme (caractère fortuit)
9 ou 10	très élevée - certain que le défaut se produira souvent	1/10 et +	8 effet majeur, blessure fatale, perturbation majeure, remise en état ++++	9 ou 10 détection quasi impossible
			9 effet majeur, plusieurs victimes, problème de Sécurité majeur, Arrêt des installations.	
			10	

Annexe II : Test TCPA hypromellose (courbe bleu, test 23) vs APV sans kicker (courbe noire, test 2).

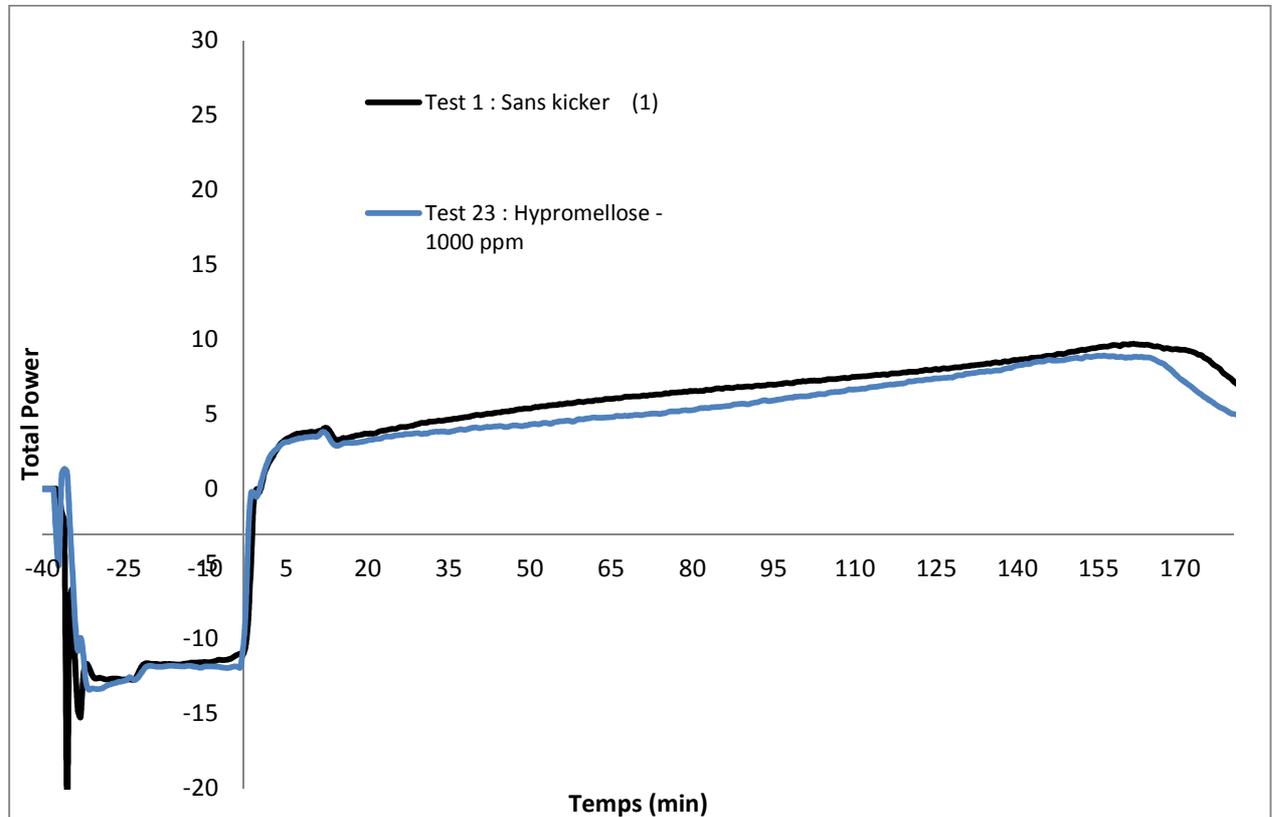


Figure 0-3 :Echanges thermiques lors de la polymérisation du VCM avec les APV (test 1) et les cellulosiques (test 23).

Références bibliographiques

- [1] Mishra MK, Yagci Y. Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology: CRC Press/Taylor & Francis; 2009.
- [2] Odian G. Radical Chain Polymerization. Principles of Polymerization: John Wiley & Sons, Inc.; 2004. p. 198-349.
- [3] Patrick S, Limited RT. Practical Guide to Polyvinyl Chloride: Rapra Technology; 2005.
- [4] Endo K. Synthesis and Structure of Poly(Vinyl Chloride). Progress in Polymer Science. 2002;27(10):2021-2054.
- [5] Viola PA, Bigotti A. Oncogenic Response of Rat Skin, Lungs, and Bones to Vinyl Chloride. Cancer Res. 1971;31(5):516-522.
- [6] Alexopoulos AH, Kiparissides C. On the Prediction of Internal Particle Morphology in Suspension Polymerization of Vinyl Chloride. Part I:: The Effect of Primary Particle Size Distribution. Chemical Engineering Science. 2007;62(15):3970-3983.
- [7] Xie TY, Hamielec AE, Wood PE, Woods DR. Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerization at High Conversion: Mechanism, Kinetics and Modelling. Polymer. 1991;32(3):537-557.
- [8] Xie TY, Hamielec AE, Wood PE, Woods DR. Suspension, Bulk, and Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride—Mechanism, Kinetics, and Reactor Modelling. Journal of Vinyl Technology. 1991;13(1):2-25.
- [9] Titova VA, Zegel'man VI, Pessina AY, Popov VA, Bort DN. Effect of the Nature of the Initiator on the Kinetics of Polymerization of Vinyl Chloride at High Conversion and the Thermal Stability of Poly(Vinyl Chloride). Vysokomol Soedin, Ser A. 1982;24(6):1207-1211.
- [10] Nilsson H, Silvergren C, Uustalu J. Drop and Grain Size Distribution During Suspension Polymerization of Vinyl(Chloride). Polymer Communications. 1983;24(September):268-269.
- [11] Lennart Marten F. Vinyl Alcohol Polymers. Encyclopedia of Polymer Science & Engineering. 1990;2nd Edition - Vol. 17:167-198.
- [12] Malmonge SM, Santos LR. Emergency Stopper for Vcm Suspension Polymerization. Journal of Vinyl & Additive Technology. 1996;2(3):211-215.
- [13] Zilberman EN. The Role of Oxygen in the Polymerization of Vinyl Chloride. Journal of Macromolecular Science, Part C. 1992;32(2):235-257.
- [14] Garton A, George MH. Effect of Oxygen on the Polymerization of Vinyl Chloride. Ii. Polymer Properties. J Polym Sci, Polym Chem Ed. 1974;12(12):2779-2788.
- [15] Hegedic D. Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of Benzoyl Peroxide in Benzene. Naucno-Teh Pregl. 1978;28(7):32-36.
- [16] Cavell EAS, Gilson IT, Jennings BR, Jerrard HG. Determination of a Mark-Houwink Type Relationship for Poly-N-Tert-Butylacrylamide in Methanol. Journal of Polymer Science Part A: General Papers. 1964;2(8):3615-3622.
- [17] Gregg DC, Blood CA, Jr., Weiman DE. Oxidation of Aryl Trityl Sulfides with Hydrogen Peroxides. J Am Chem Soc. 1953;75:4344.
- [18] Berezhnykh-Földes T, Tüdös F. Kinetics of Radical Polymerization—Xv. I. Investigations on Condensed Aromatic Hydrocarbons. European Polymer Journal. 1966;2(3):219-227.
- [19] Gregg RA, Alderman DM, Mayo FR. Chain Transfer in the Polymerization of Styrene. V. Polymerization of Styrene in the Presence of Mercaptans. Journal of the American Chemical Society. 1948;70(11):3740-3743.
- [20] George MH, Onyon PF. Polymerization of Styrene in Carbon Tetrachloride. Transactions of the Faraday Society. 1963;59(0):1390-1396.
- [21] Baxendale JH, Evans MG, Park GS. Mechanism and Kinetics of the Initiation of Polymerization by Systems Containing Hydrogen Peroxide. Trans Faraday Soc. 1946;42:155-169.

- [22] Haber F, Weiss J. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. *Proc R Soc London, Ser A.* 1934;147:332-351.
- [23] Halfpenny E, Robinson PL. Pernitrous Acid. The Reaction between Hydrogen Peroxide and Nitrous Acid, and the Properties of an Intermediate Product. *J Chem Soc.* 1952:928-938.
- [24] Schulz RC, Cherdron H, Kern W. Die Redox-Polymerisation Des Acroleins in Wäßrigem Medium. *Polymere Acroleine.* 6. Mitteilung. *Die Makromolekulare Chemie.* 1957;24(1):141-151.
- [25] Kern vW. Die Autox- Und Metallautox-Katalyse Der Polymerisation Ungesättigter Verbindungen. *Die Makromolekulare Chemie.* 1948;2(1):48-62.
- [26] Hasegawa S, Nishimura N, Miura K. Organic Peroxides. Vi. Thermal Analysis of the Decomposition of Benzoyl Peroxide by Ferrous Ion. *Bull Chem Soc Jpn Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 1960;33:1323-1328.
- [27] Hasegawa S, Nishimura N. Organic Peroxides. V. Decomposition of Benzoyl Peroxide by Iron(Ii). *Bull Chem Soc Jpn Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 1960;33:775-779.
- [28] Kolthoff IM, Medalia AI. The Reaction between Ferrous Iron and Peroxides. Iii. Reaction with Cumene Hydroperoxide, in Aqueous Solution. *Journal of the American Chemical Society.* 1949;71(11):3789-3792.
- [29] Furukawa J, Tsuruta T. Oxygen Compounds as Cocatalyst for Triethylboron-Catalyzed Vinyl Polymerization. *J Polym Sci.* 1958;28:227-229.
- [30] O BH Aqueous Solid Diacyl Peroxide Suspensions for Polymerizing Styrene. WO2010112534A1, 2010.
- [31] Vicari R Suspension Polymerization of 4-Acetoxy Styrene and Hydrolysis to 4-Hydroxystyrene Polymers. EP343986A2, 1989.
- [32] Marshall RA, Hershberger JW, Hershberger SA Micro-Suspension Polymerization of Vinyl Chloride by Use of Redox Catalyst Systems. EP306433A2, 1989.
- [33] Kuhlwilm V, Kaltwasser H, Stude J, Ernst M, Klodt RD, Nosske L Dispersing Agents for Suspension Polymerization of Vinyl Chloride. DD257434A1, 1988.
- [34] Suspension Polymerization of Ethylenically Unsaturated Compounds. GB852593, 1960.
- [35] Meissner H, Heublein G. Grafting Reactions on Poly(Vinyl Alcohol). 5. Suspension Polymerization of Vinyl Acetate in the Presence of Poly(Vinyl Alcohol) as a Protective Colloid. *Acta Polym.* 1985;36(6):343-344.
- [36] Strong WA. Organic Peroxides - Diisopropyl Peroxydicarbonate. *Industrial and Engineering Chemistry.* 1964;56(12):33-&.
- [37] Strain F, Bissinger WE, Dial WR, Rudoff H, Dewitt BJ, Stevens HC, et al. Esters of Peroxycarbonic Acids. *Journal of the American Chemical Society.* 1950;72(3):1254-1263.
- [38] Cohen SG, Sparrow DB. Some Reactions of Diisopropyl Peroxydicarbonate. *Journal of the American Chemical Society.* 1950;72(1):611-614.
- [39] Wieme J, Reyniers MF, Marin GB. Microkinetic Modeling of Structural Properties of Poly(Vinyl Chloride). *Macromolecules.* 2009;42(20):7797-7810.
- [40] Longeway GD, Witenhafer DE. Increasing Pvc Suspension Polymerization Productivity by Using Temperature-Programmed Reactions. *Journal of Vinyl & Additive Technology.* 2000;6(2):100-103.
- [41] Kronman AG, Semchikov YD, Groshev GL, Kanakov AE. Influence of the Initiation System Composition on the Topochemistry of Suspension Polymerization of Vinyl Chloride and the Polymer Morphology. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya a & Seriya B.* 1997;39(10):1588-1592.
- [42] Arslanalp C, Erbay E, Bilgic T, Savasci OT. Effects of Long-Chain Alkyl Peroxydicarbonates on the Properties of Pvc Produced by Suspension Polymerization. *Angewandte Makromolekulare Chemie.* 1991;193:99-112.

- [43] Sharetskii AM, Svetozarskii SV, Zil'berman EN, Kotlyar IB Polymerization of Vinyl Chloride. GB1164250, 1969.
- [44] Ulbricht J, Mueller G. Polymerization of Vinyl Chloride with Redox Systems at Low Temperatures. Synthesis of Poly(Vinyl Chloride) at -15.Deg. Plaste Kaut. 1974;21(6):410-414.
- [45] Ulbricht J, Vu NT. Effect of Redox Systems on the Degree of Polymerization and Inhomogeneity of Poly(Vinyl Chloride). Plaste Kaut. 1974;21(3):186-188, 190.
- [46] Palit SR, Guha T. Some Observaions on the Effect of the Physical Nature of the Separating Phase on the Rate of Heterogeneous Polymerization. Journal of Polymer Science. 1959;34(127):243-250.
- [47] Ghosh P, Chadha SC, Palit SR. Endgroup Studies in Persulfate-Initiated Vinyl Polymer by Dye Techniques. Part Ii. Initiation by Redox Persulfate Systems. Journal of Polymer Science Part A: General Papers. 1964;2(10):4441-4451.
- [48] Tadasa T, Kakitani H Scale Prevention in Suspension Polymerization of Vinyl Chloride. JP53114892A, 1978.
- [49] Kazanska.Vf, Smirnova SV. Polymerization of Styrene in Presence of Benzoyl Peroxide and Mercaptanes. Vysokomolekulyarnye Soedineniya Section B. 1970;12(7):523-&.
- [50] Misra GS, Bhasilal NM. Aqueous Polymerization of Acrylamide by Persulphate/Thiolactic Acid Initiator System. European Polymer Journal. 1978;14(11):901-904.
- [51] Husain MM, Misra SN, Singh RD. Studies on Aqueous Polymerization of Acrylamide, 4. Potassium Persulfate/Thioglycolic Acid Redox System. Die Makromolekulare Chemie. 1978;179(2):295-300.
- [52] Srinivas S, Taylor KG. Amine-Induced Reactions of Diacyl Peroxides. J Org Chem Journal of Organic Chemistry. 1990;55(6):1779-1786.
- [53] Guo X, Qiu K, Feng X. Studies on the Kinetics and Initiation Mechanism of Acrylamide Polymerization Using Persulfate/Aliphatic Diamine Systems as Initiator. Makromol Chem Makromolekulare Chemie. 1990;191(3):577-587.
- [54] Nuggehalli SK. Mechanisms of Amine-Induced Decomposition of Diacyl Peroxides 1987.
- [55] Habib AM, El-Sheikh MY, Saafan AA, Kandil SH. Catalytic Decomposition of Organic Peroxides by 4,4'-Diamino-Trans-Stilbene (Dts)/Montmorillonite Complex. I. Dibenzoyl Peroxide (Dbp). J Inclusion Phenom Journal of Inclusion Phenomena. 1985;3(4):379-387.
- [56] Morsi SE, Zaki AB, El-Khyami MA. The Role of Charge Transfer Interactions in the Decomposition of Organic Peroxides. Ii. Spontaneous and Amine-Induced Decomposition of Dibenzoyl Peroxide in Partially Restricted Media. Eur Polym J European Polymer Journal. 1977;13(11):851-854.
- [57] Imoto M, Otsu T, Kimura K. Vinyl Polymerization .4. Influence of Dimethylaniline on Solution Polymerization of Vinyl Chloride Catalyzed by Benzoyl Peroxide. Journal of Polymer Science. 1955;15(80):475-484.
- [58] Walling C, Indictor N. Solvent Effects and Initiator Efficiency in the Benzoyl Peroxide-Dimethylaniline System. Journal of the American Chemical Society. 1958;80(21):5814-5818.
- [59] Meltzer TH, Tobolsky AV. Kinetics of Polymerization of Styrene Initiated by the System Benzoyl-Peroxide Dimethylaniline. Journal of the American Chemical Society. 1954;76(20):5178-5180.
- [60] Imoto M, Takemoto K. Vinyl Polymerization .6. Polymerization of Acrylonitrile in the Presence of Substituted Benzoyl Peroxides and Dimethylaniline. Journal of Polymer Science. 1955;18(89):377-387.
- [61] Lal J, Green R. Effect of Amine Accelerators on the Polymerization of Methyl Methacrylate with Benzoyl Peroxide. Journal of Polymer Science. 1955;17(85):403-409.

- [62] Takemoto K, Nishio A, Iikubo Y, Imoto M. Vinyl Polymerization .49. Polymerization of Styrene in the Presence of Benzoyl Peroxide and Di-N-Alkylaniline. *Makromolekulare Chemie*. 1960;42(1):97-107.
- [63] Opeida IA, Turovskii NA, Kushch OV, Turovskaya MK. Kinetics of Reactions of Organic Peroxides with 4-[4-(Dimethylamino)Styryl]Pyridine in Chlorobenzene. *Ukr Khim Zh (Russ Ed) Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Edition)*. 2005;71(5-6):92-95.
- [64] Morsi SE, Zaki AB, El-Shamy TM, Habib A. The Role of Charge Transfer Interactions in the Decomposition of Organic Peroxides. I. Benzoyl Peroxide-Amine Systems in Nonrestricted Fluid Media. *Eur Polym J European Polymer Journal*. 1976;12(7):417-420.
- [65] Odriscoll KF, McArdle SA. Dead-End Polymerization with Redox Initiators. *Journal of Polymer Science*. 1959;40(137):557-561.
- [66] Odriscoll KF, Schmidt JF. Polymerization with Redox Initiators .2. The System Styrene-Benzoyl Peroxide-Dimethylaniline at Elevated Temperatures. *Journal of Polymer Science*. 1960;45(145):189-194.
- [67] Odriscoll KF, Ricchezza EN. Polymerization with Redox Initiators .5. Substituent Effects in the Initiator System Diethylaniline-Benzoyl Peroxide. *Makromolekulare Chemie*. 1961;47(1):15-18.
- [68] Sato T, Takemoto K, Imoto M. Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Benzoic Anhydride/Dimethylaniline N-Oxide System and Acceleration by Alcohol - Vinyl Polymerization .165. *Makromolekulare Chemie*. 1967;104(MAY):297-&.
- [69] Mazitova FN, Ryzhmano.Ym. Oxidation of Methyl Ether of O-Amino-N-Tert-Butylphenol as Investigated by Means of Electron Spin Resonance. *Doklady Akademii Nauk Sssr*. 1965;161(6):1346-&.
- [70] Bartlett PD, Nozaki K. The Decomposition of Benzoyl Peroxide in Solvents .2. Ethers, Alcohols, Phenols and Amines. *Journal of the American Chemical Society*. 1947;69(10):2299-2306.
- [71] Odriscoll KF, Ricchezza EN. Polymerization with Redox Initiators .3. Complex Formation between Benzoyl Peroxide and Dimethylaniline. *Journal of Polymer Science*. 1960;46(147):211-216.
- [72] Horner L, Schwenk E. *Uber Die Polymerisation Von Vinylverbindungen Durch Das System - Diacylperoxyd - Tertiäres Amin. *Annalen Der Chemie-Justus Liebig*. 1950;566(1):69-84.
- [73] Turovskii NA, Pasternak EN, Raksha EV, Golubitskaya NA, Opeida IA, Zaikov GE. Supramolecular Reaction of Lauroyl Peroxide with Tetraalkylammonium Bromides. *Oxid Commun Oxidation Communications*. 2010;33(3):485-501.
- [74] Turovskii NA, Tselinskii SY, Opeida IO, Nikolaevskii AM, Khmely'nitskaya DL, Baranovskii EL, et al. Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by the Benzoyl Peroxide-Quaternary Ammonium Salt System. *Ukr Khim Zh (Russ Ed) Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Edition)*. 1995;61(5-6):67-71.
- [75] Turovskii NA, Tselinsky SY, Opeida IA, Shapiro YE. Influence of Cation Structure on the Decomposition of Diacyl Peroxides Activated by Amine Chloride Salts. *Teor Eksp Khim Teoreticheskaya i Eksperimental'naya Khimiya*. 1992;28(4):324-328.
- [76] Turovskii NA, Tselinskii SY, Opeida IA, Kucher RV. Activation of Decomposition of Diacyl Peroxides by Quaternary Alkyl Ammonium Halides. *Dokl Akad Nauk Ukr SSR Doklady Akademii Nauk Ukrainskoi SSR*. 1991(3):137-140.
- [77] Lebedeva YV, Trubitsy.Sn, Askarov MA, Margarit.Mf. Some Peculiarities of Homopolymerization and Copolymerization of Styrene and Methyl-Methacrylate by Initiating System Peroxide-Cetylpyridinium Chloride. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya B*. 1973;15(8):612-615.

- [78] Ghosh P, Maity SN. Polymerization of Methylmethacrylate with Cetyl Pyridinium Bromide (Cpb) Benzoyl Peroxide (Bz₂O₂) Combination as a Redox Initiator and with Cpb as a Lone Photoinitiator. *European Polymer Journal*. 1979;15(8):787-795.
- [79] Ghosh P, Maity SN. Polymerization of Methyl-Methacrylate with Use of Acetyl Trimethyl Ammonium Bromide Benzoyl Peroxide Combination as Initiating System. *European Polymer Journal*. 1978;14(10):855-859.
- [80] Maiti S, Saha MK. Detection and Incorporation of Amino Endgroups in Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Journal of Polymer Science Part a-1-Polymer Chemistry*. 1967;5(1PA1):151-&.
- [81] Gaylord NG Peroxyester-Monosaccharide Redox Catalyst System for Vinyl Chloride Polymerization. US4261870A, 1981.
- [82] Gaylord NG Peroxygen Compound-6-O-Alkanoylisoascorbic Acid Redox Catalyst System for Suspension Polymerization of Vinyl Chloride. US4382133A, 1983.
- [83] Roll H, Wergau J, Dockhorn W Vinyl Chloride Polymers. DE2208442A1, 1973.
- [84] Cornell JA Quick Method of Making Pure Vinyl Chloride Polymers. US3534010A, 1970.
- [85] Prell KH, Plaschil E, Germanus H Poly(Vinyl Chloride) Production Using Redox Systems as Catalysts. DD75395, 1970.
- [86] Da Cunha L, Ilundain P, Salazar R, Alvarez D, Barandiaran MJ, Asua JM. Voc Formation During Monomer Removal by Post-Polymerization. *Polymer*. 2001;42(2):391-395.
- [87] Fischer N, Boissel J, Kemp T, Eyer H Vinyl Chloride (Co)Polymers. SU587869A3, 1978.
- [88] Kamio K, Tadasa T, Nakanishi K Polymerization of Olefins. JP45025513B4, 1970.
- [89] Oszwałdowski S, Zawistowska K. Copper Chelates with 2-Pyridylazo Ligands as Test Probes for Characterization of Micellar Effects. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008;315(1-3):259-267.
- [90] Li P, Qiu K-Y. Copper(II) Compound Catalyzed Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Benzoyl Peroxide. *Macromolecules*. 2002;35(23):8906-8908.
- [91] Schirge H, Schlegel R. Investigation of the Polymerization of Vinyl-Chloride in Microsuspension .1. *Acta Polymerica*. 1991;42(9):423-427.
- [92] Schirge H, Schlegel R. Investigation of the Polymerization of Vinyl-Chloride in Microsuspension .2. *Acta Polymerica*. 1991;42(9):427-430.
- [93] Lin T-Y, Wu C-H. Activation of Hydrogen Peroxide in Copper(II)/Amino Acid/H₂O₂ Systems: Effects of Ph and Copper Speciation. *Journal of Catalysis*. 2005;232(1):117-126.
- [94] Ryabov AV, Dodonov VA, Ivanova YA. Polymerization of Vinyl Chloride Initiated by an Organoboron Compound-Peroxide Catalytic System. *Tr Khim Khim Tekhnol*. 1970(1):238-240.
- [95] Contreras J, Grotewold J, Lissi EA, Rozas R. Methyl Methacrylate Polymerization Initiated by Triethylborane-Peroxide Mixtures. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 1969;7(8):2341-2349.
- [96] Gaylord NG Peroxygen Compound-Stannous Chloride Redox Catalyst System for Suspension Polymerization of Vinyl Chloride. US4269958A, 1981.
- [97] Sharetskii AM, Svetozarskii SV, Zil'berman EN, Kotlyar IB Polymerizing Vinyl Chloride. US3594359A, 1971.
- [98] Konishi A, Nambu K. Suspension Polymerization of Vinyl Chloride at Low Temperature with the Use of Monomer-Soluble Redox Initiators. *J Polym Sci*. 1961;54:209-219.
- [99] Murinov YI, Grabovskiy SA, Islamova RM, Kuramshina AbR, Kabal'nova NN. Mechanism of Methyl Methacrylate Polymerization Initiated by Benzoyl Peroxide and Ferrocene in the Presence of Oxygen. *Mendeleev Commun*. 2013;23(1):53-55.

- [100] Monakov YB, Islamova RM, Frizen AK, Golovochesova OI, Nazarova SV. Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Benzoyl Peroxide, Ferrocene and Zirconocene Dichloride. *Mendeleev Commun.* 2012;22(1):55.
- [101] Yumagulova RK, Medvedeva NA, Kolesov SV. The Effect of Ferrocene on the Initial Rate of the Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Fullerene C60. *Polym Sci, Ser B.* 2011;53(7-8):371-374.
- [102] Islamova RM, Golovochesova OI, Monakov YV, Utepova IA, Musikhina AA, Chupakhin ON. The Effect of Heterocyclic Ferrocene Derivatives on Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene. *Vysokomol Soedin, Ser A Ser B.* 2010;52(12):2184-2194.
- [103] Sigaeva NN, Yumagulova RK, Frizen AK, Kolesov SV. Complex-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Metallocenes. *Vysokomol Soedin, Ser A Ser B.* 2009;51(7):1211-1217.
- [104] Puzin YI, Yamagulova RK, Budtov VP, Kolesov SV, Monakov YB. Acceleration of Vinyl Polymerization by Ferrocene in the Presence of Fullerene C60. *Vysokomol Soedin, Ser A Ser B.* 2005;47(3):539.
- [105] Zaikina AV, Yarmukhamedova EI, Puzin YI, Fatykhov AA, Monakov YB. N,N-Dimethyl-N-(Methylferrocenyl)Amine as a Bifunctional Component of Initiating Systems for Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Vysokomol Soedin, Ser A Ser B.* 2006;48(5):741-746.
- [106] Lorkowski HJ, Wende A. Ferrocene Derivatives. Iv. Activation of Peroxide Polymerization of Unsaturated Compounds by Ferrocene and Its Substitution Products. *Plaste Kautsch.* 1965;12(9):527-528.
- [107] Puzin YI, Yumagulova RK, Kraikin VA. Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene in the Presence of Ferrocene. *Eur Polym J.* 2001;37(9):1801-1812.
- [108] Sigaeva NN, Friesen AK, Nasibullin II, Ermolaev NL, Kolesov SV. Initiation of Complex-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Metallocenes. *Polym Sci, Ser B.* 2012;54(3-4):197-204.
- [109] Kawakado H, Isobe Y, Imaizumi S, Morita T, Hayashi H Suspension Polymerization of Vinyl Chloride. JP54158491A, 1979.
- [110] Shen PK Suspension Polymerization of Pvc Polymers and Copolymers at Reduced Temperatures. US3668194A, 1972.
- [111] Abdollahi M, Massoumi B, Yousefi MR, Ziaee F. Free-Radical Homo- and Copolymerization of Vinyl Acetate and N-Butyl Acrylate: Kinetic Studies by Online 1h Nmr Kinetic Experiments. *Journal of Applied Polymer Science.* 2012;123(1):543-553.
- [112] Erbil YH. Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers: Taylor & Francis; 2010.
- [113] Gustin J-L, Laganier F. Understanding Vinyl Acetate Polymerization Accidents. *Organic Process Research & Development.* 2005;9(6):962-975.
- [114] Semsarzadeh M, Karimi A, Eshtad M. Polymerizations of Vinyl Acetate in Solution. *Iranian Polymer Journal.* 1997;6:261-268.
- [115] Das J, Krishnan V. Suspension Polymerization of Vinyl Acetate by "Redox Initiation". *Oil Technol. Assoc. India South. Zone;* 1982. p. 25-26.
- [116] Bulatov MA, Kononenko VI, Sukin AV, Shevchenko VG. Effect of Powders of Aluminum, Rare Earth Metals, and Their Alloys on the Decomposition of Organic Peroxides. *Izv Akad Nauk SSSR, Ser Khim Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya.* 1984(9):1961-1964.
- [117] Horner L, Anders B. Studies on the Course of Substitution. Xxii. The Polar and Radical Course of the Reaction of Diacetyl Peroxide with Primary, Secondary, and Tertiary Amines,

and with Phosphines, Arsine, Thioethers, and Ethers. *Chem Ber Chemische Berichte*. 1962;95:2470-2484.

[118] Ghosh SK, Gould ES. Electron Transfer. 98. Copper (Ii) and Vanadium (Iv) Catalysis of the Reduction of Peroxide-Bound Chromium (Iv) with Ascorbic Acid. *Inorganic Chemistry*. 1989;28(10):1948-1951.

[119] Lacroix-Desmazes P. Polymérisations En Milieux Dispersés. Groupe Français d'Etudes et d'Application des polymères (GFP). 2010:208 pages.

[120] Bergren AJ, Porter MD. Selectivity Mechanisms at Self-Assembled Monolayers on Gold: Implications in Redox Recycling Amplification Systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2007;599(1):12-22.

[121] Monakov YB, Islamova RM, Golovochesova OI, Utepova IA, Musikhina AA, Chupakhin ON. Complex Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Heterocyclic Ferrocene Derivatives. *Dokl Chem*. 2010;432(1):140-143.

[122] Mortamet A-C, Pethrick RA. Redox Initiated Free Radical Polymerization of 4-Methylstyrene. *J Appl Polym Sci Journal of Applied Polymer Science*. 2011:No pp. yet given.

[123] Uchida T, Wakakura M, Miyake A, Ogawa T. Thermal Decomposition of Organic Peroxide with Metals Using Calorimeters. *J Therm Anal Calorim Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008;93(1):47-52.

[124] Pankevich RV, Dutka VS. Kinetics of Thermal Decomposition of Diacyl Peroxides in the Presence of Transition Metal Oxides. *Kinet Katal Kinetika i Kataliz*. 1992;33(5-6):1087-1092.

[125] Bulatov MA, Kononenko VI, Sukin AV. Effect of Solid Vanadium Compounds on Decomposition of Organic Peroxides. *Zh Obshch Khim Zhurnal Obshchei Khimii*. 1985;55(3):512-516.

[126] Haber F, Weiss J. Über Die Katalyse Des Hydroperoxydes. *Naturwissenschaften*. 1932;20(51):948-950.

[127] Won K, Kim YH, An ES, Lee YS, Song BK. Horseradish Peroxidase-Catalyzed Polymerization of Cardanol in the Presence of Redox Mediators. *Biomacromolecules*. 2004;5(1):1-4.

[128] Kolthoff IM, Medalia AI, Raaen HP. The Reaction between Ferrous Iron and Peroxides. Iv. Reaction with Potassium Persulfate^{1a}. *Journal of the American Chemical Society*. 1951;73(4):1733-1739.

[129] Acevedo-Morantes CY, Melendez E, Singh SP, Ramirez-Vick JE. Cytotoxicity and Reactive Oxygen Species Generated by Ferrocenium and Ferrocene on Mcf7 and Mcf10a Cell Lines. *J Cancer Sci Ther*. 2012;4(9):271-275.

[130] Islamova RM, Golovochesova OI, Monakov YB, Chupakhin ON, Utepova IA, Musikhina AA, et al. Production of Poly(Methyl Methacrylate) by Radical Bulk Polymerization. RU2412950C2, 2011.

[131] Sigaeva NN, Yumagulova RK, Nasretdinova RN, Frizen AK, Kolesov SV. Kinetics of the Complex-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Initiating Metallocene Systems. *Kinet Catal*. 2009;50(2):168-173.

[132] Islamova R, Puzin Y, Ionova I, Syrbu S, Koifman O, Monakov Y. Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Fe(Iii) and Co(Iii) Porphyrins. *Polymer Science Series B*. 2009;51(3):110-116.

[133] Sigaeva N, Friesen A, Nasibullin I, Ermolaev N, Kolesov S. Metallocene Catalysis in the Complex-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Kinetics and Catalysis*. 2012;53(4):470-476.

[134] Mark JE. *Polymer Data Handbook* (2nd Edition). Oxford University Press.

- [135] Blazsó M, Jakab E. Effect of Metals, Metal Oxides, and Carboxylates on the Thermal Decomposition Processes of Poly (Vinyl Chloride). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999;49(1–2):125-143.
- [136] Palma S, Jiménez-Kairuz A, Fratoni L, Lo Nostro P, Manzo R, Allemandi D. Coagels from Alkanoyl–6-O-Ascorbic Acid Derivatives as Drug Carriers: Structure and Rheology. *Il Farmaco*. 2003;58(12):1271-1276.
- [137] Cousins R, Seib P, Hosney R, Deyoe C, Liang Y, Lillard D. Synthesis of 6-Fatty Acid Esters of Span -Ascorbic Acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1977;54(8):308-312.
- [138] Deng LY, Tang BX. Generalized Resolution and Minimum Aberration Criteria for Plackett-Burman and Other Nonregular Factorial Designs. *Statistica Sinica*. 1999;9(4):1071-1082.
- [139] Chatzi EG, Kiparissides C. Drop Size Distributions in High Holdup Fraction Dispersion Systems: Effect of the Degree of Hydrolysis of Pva Stabilizer. *Chemical Engineering Science*. 1994;49(24B):5039-5052.
- [140] Bauer J, Sabel A. Effect of Oxygen on the Polymerization of Vinyl Chloride in the Example of Suspension Polymerization. *Angew Makromol Chem*. 1975;47(1):15-27.
- [141] Boissel J. Double Bonds in Poly(Vinyl Chloride). *J Appl Polym Sci*. 1977;21(3):855-857.
- [142] Rogstedt M, Hjertberg T. Degradation of Poly(Vinyl Chloride) with Increased Thermal Stability. *Macromolecules*. 1992;25(23):6332-6340.
- [143] Purmova J, Pauwels KFD, Van ZW, Vorenkamp EJ, Schouten AJ, Coote ML. New Insight into the Formation of Structural Defects in Poly(Vinyl Chloride). *Macromolecules*. 2005;38(15):6352-6366.
- [144] Uegaki Y, Nakagawa T. Thermal Dehydrochlorination of Poly(Vinyl Chloride). I. Effect of Iron Oxide on the Rate of Dehydrochlorination. *Journal of Applied Polymer Science*. 1977;21(4):965-973.