

Thèse de Doctorat de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg 1

Discipline : Sciences de l'Ingénieur

Spécialité : Génie des Procédés

Présentée par

Carine Rosenfeld

Les systèmes microfluidiques : de nouveaux outils en génie de la polymérisation. Application à la synthèse de polymères et copolymères à blocs

Soutenue publiquement le 26 Novembre 2007 devant le jury composé de :

Rapporteur externe	B. CHARLEUX	Professeur, Université Pierre et Marie Curie Paris VI
Rapporteur externe	L. FALK	Directeur de recherche, CNRS, ENSIC Nancy
Président	A. GRIFFITHS	Professeur, Université Louis Pasteur Strasbourg
Directeur de thèse	G. HADZIIOANNOU	Professeur, Université Louis Pasteur Strasbourg
Rapporteur interne	G. SCHLATTER	Professeur, Université Louis Pasteur Strasbourg
Examineur	C. SERRA	Maître de Conférences, Université Louis Pasteur Strasbourg

Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT) – UMR 7165
École de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM)
25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg cedex 2

Thèse de Doctorat de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg 1

Discipline : Sciences de l'Ingénieur

Spécialité : Génie des Procédés

Présentée par

Carine Rosenfeld

**Les systèmes microfluidiques : de nouveaux outils en génie
de la polymérisation. Application à la synthèse de
polymères et copolymères à blocs**

Soutenue publiquement le 26 Novembre 2007 devant le jury composé de :

Rapporteur externe	B. CHARLEUX	Professeur, Université Pierre et Marie Curie Paris VI
Rapporteur externe	L. FALK	Directeur de recherche, CNRS, ENSIC Nancy
Président	A. GRIFFITHS	Professeur, Université Louis Pasteur Strasbourg
Directeur de thèse	G. HADZIIOANNOU	Professeur, Université Louis Pasteur Strasbourg
Rapporteur interne	G. SCHLATTER	Professeur, Université Louis Pasteur Strasbourg
Examineur	C. SERRA	Maître de Conférences, Université Louis Pasteur Strasbourg

Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT) – UMR 7165
École de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM)
25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg cedex 2

« *Toute vocation commence par l'admiration.* »

Michel Tournier

En souvenir de mes grands-parents,

À mes parents,

À ma grand-mère maternelle,

À ma famille,

À mes amis...

-- Remerciements --

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg 1) dirigé par le Professeur Georges HADZIIOANNOU.

J'adresse, tout d'abord, mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Georges HADZIIOANNOU pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et avoir assuré la direction de cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour son aide chaleureuse, ses conseils avisés, son soutien tout au long de ce travail et pour m'avoir fait partager son expérience des polymères.

Je tiens également à remercier Monsieur le Docteur Christophe SERRA, qui m'a permis de travailler dans les conditions les plus favorables qui soient. Tu as su développer un projet innovant et surtout communiquer ton enthousiasme à ton entourage professionnel. Trouve ici l'expression de ma sincère gratitude pour tout le savoir-faire et les connaissances théoriques et pratiques que tu m'as transmis. Eh oui, vive la chimie à la clé à molette ! Je ne suis pas sûre que ces quelques mots suffiront pour exprimer toute ma reconnaissance. J'ai considérablement appris à tes côtés. Merci pour tout !

Je remercie Monsieur le Professeur Andrew GRIFFITHS, directeur du Laboratoire de Biologie Chimique de l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires de Strasbourg, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Que Monsieur le Docteur Laurent FALK et Monsieur le Professeur Guy SCHLATTER soient remerciés pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse et pour avoir lu et examiné attentivement cette thèse d'un œil critique. À Madame le Professeur Bernadette CHARLEUX, j'ai été très honorée de sa présence à ce jury. Je la remercie pour avoir jugé ce travail en qualité de rapporteur et pour m'avoir fait confiance dès le début.

De nombreuses personnes ont contribué à ce travail. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le Docteur Cyril BROCHON qui m'a aiguillée lors des synthèses relatives à ce travail de thèse. Vive les réactions de cross-over ! Je remercie également chaleureusement Mademoiselle Chheng N'GOV pour la chromatographie, pour son aide et

ses conseils pertinents lors des synthèses, Monsieur Christophe SUTTER (Monsieur miracles !) toujours présent en cas de problème, Monsieur Thierry DJEKRI pour la conception des micro-réacteurs, Monsieur Christophe MÉLART mais aussi Madame Catherine KIENTZ, secrétaire du laboratoire, pour leur aide si précieuse.

Je souhaite remercier à travers ce travail Monsieur le Docteur Stephen O'DONOHUE pour, tout d'abord, m'avoir accueillie durant une semaine dans les locaux de la société Polymer Laboratories (Church Stretton, Royaume-Uni) pour les essais préliminaires sur le CORSEMP, mais également pour tout le support technique lors de l'installation puis de l'optimisation de cet équipement. Je tiens également à exprimer ma gratitude aux partenaires industriels Monsieur le Professeur Volker HESSEL (IMM), Monsieur le Docteur Olaf STANGE (Ehrfeld Mikrotechnik BTS) et leurs collaborateurs, pour avoir fourni les micro-mélangeurs mais aussi pour les discussions scientifiques.

Mes remerciements s'adressent également à tous les stagiaires de qualité que j'ai eu l'opportunité et surtout la chance d'encadrer et qui m'ont aidée à faire avancer mes recherches. Un grand merci à Aurélie FILLIUNG, Julie QUILLÉ, Nicolas BERTON, Étienne GODARD et Bertrand REYNARD pour tous les bons moments passés en votre compagnie. C'est aussi grâce à vous, que la « Microteam » a pu se développer ! Bonne chance à tous pour la suite de votre carrière.

Un grand merci à mes amies très chères pour ces trois superbes années passées en votre compagnie. Pépé, pour tous les moments inoubliables partagés au labo et en dehors, au son de ton charmant accent 'toulousaing' inimitable ! Je ne peux te souhaiter que le meilleur pour la suite. Poulpe *alias* Fanny, pour ton dérivé de pérylène (!), ta gentillesse, ta bonne humeur permanente et ton rire communicatif 'grut grut' ! Bon courage pour la dernière ligne droite. La Fouine Masquée *alias* Julie, pour ta disponibilité, ton dynamisme et tes légendaires 'Why using microfluidic devices in polymer science?', 'Mais c'est sympaaa', 'vingte', 'café'... ! Vive la Lorraine profonde ! Que cette entente ne s'effrite jamais.

Enfin, je tiens également à associer à ces remerciements toutes les personnes, thésards notamment, qui m'ont soutenue tout au long de ce travail. Merci à Fred, pour les moments partagés dans le R1_N2_Bu1, tes goûts musicaux variés et ton bioparfum d'algues (!), Élodie (vive le step !), Laurent, Rony, Nicolas L., les Christophes, Olivier, Anne, et tous les autres ...

Table des abréviations

Table des abréviations

Abréviations

$[A]_0$	concentration initiale en amorceur (mol.L^{-1})
$[M]_0$	concentration initiale en monomère (mol.L^{-1})
AAC	anhydride acétique
ATRP	polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome
BA	acrylate de <i>n</i> -butyle
CES	chromatographie d'exclusion stérique
CORSEMP	continuous online rapide size exclusion chromatography monitoring of polymerization
CV	coefficient de variation
d	diamètre (m)
Da	nombre de Damköhler
D_{ax}	coefficient de dispersion axiale ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
DDL	diffusion de la lumière
De	nombre de Dean
D_h	diamètre hydraulique (m)
D_m	coefficient de diffusion moléculaire ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
DTS	distribution des temps de séjour
$\overline{DP}_n$	degré de polymérisation moyen en nombre
$\overline{DP}_{n,th}$	degré de polymérisation moyen en nombre théorique
h	largeur de la fente dans le micro-mélangeur (μm)
HPIMM	high pressure interdigital multilamination micromixer
I_p	indice de polymolécularité
K	constante d'équilibre activation/désactivation
K_{act}	constante de vitesse de dissociation (s^{-1})
$K_{désact}$	constante de vitesse de recombinaison ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
k_p	constante de vitesse de propagation ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
k_t	constante de vitesse de terminaison ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
L	longueur caractéristique (m)
LIGA	Lithographie, Galvanoformung, Abformung
M	monomère
$\overline{M}_n$	masse molaire moyenne en nombre (g.mol^{-1})
$\overline{M}_{n,exp}$	masse molaire moyenne en nombre expérimentale (g.mol^{-1})
$\overline{M}_{n,th}$	masse molaire moyenne en nombre théorique (g.mol^{-1})
MMA	méthacrylate de méthyle
MR	micro-réacteur
NMP	polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes
P	pression (bar)
PBA	poly(acrylate de <i>n</i> -butyle)
PDMS	poly(diméthylsiloxane)
Pe	nombre de Péclet
PhEt-TIPNO	alcoxyamine 2,2,5-triméthyl-3-(1-phényléthoxy)-4-phényl-3-azahexane
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)

Table des abréviations

PRC	polymérisation radicalaire contrôlée
PS	polystyrène
PTFE	poly(tétrafluoroéthylène)
PW	puissance (W)
Q	débit volumique ($\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$)
r	excès de TIPNO par rapport à la concentration en alcoxyamine
RAC	réacteur agité continu
RAFT	polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible par addition-fragmentation
Re	nombre de Reynolds
RF	réacteur fermé
RI	détecteur à réfractométrie différentielle
RMN	résonance magnétique nucléaire
S	styrène
t	temps (min)
t_s	temps de séjour (min)
T	température ($^{\circ}\text{C}$)
TEMPO	nitroxyde 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
T_g	température de transition vitreuse ($^{\circ}\text{C}$)
THF	tétrahydrofurane
TIPNO	N-tert-butyl-N-[1-phényl-2-(méthylpropyl)] nitroxyde
U	vitesse moyenne du fluide ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)
UV	ultraviolet
V_p	vitesse de polymérisation ($\text{mol}.\text{L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
V_R	volume du réacteur (m^3)
w	largeur d'un micro-canal (μm)
x_M	conversion en monomère
x_S	conversion en styrène
x_{BA}	conversion en acrylate de <i>n</i> -butyle

Lettres grecques

η	viscosité dynamique (cP)
ρ	masse volumique ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
λ	rapport de courbure
θ	temps adimensionnel
$\dot{\gamma}$	taux de cisaillement (s^{-1})

Unités

cP	centipoise
----	------------

Sommaire

-- Sommaire --

-- INTRODUCTION GÉNÉRALE --	1
-- CHAPITRE 1 -- ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1. INTRODUCTION	6
2. PROCÉDÉS DE POLYMÉRISATION RADICALAIRE	6
2.1. LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE	6
2.1.1. Introduction	6
2.1.2. Polymérisation en milieu hétérogène	8
2.1.3. Polymérisation en milieu homogène	9
2.2. RÉACTEURS DE POLYMÉRISATION	11
2.2.1. Les réacteurs fermés – RF	11
2.2.2. Les réacteurs semi-fermés	12
2.2.3. Les réacteurs ouverts	12
2.3. PROBLÈMES MAJEURS LIÉS À LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE	15
2.4. CONCLUSION	16
3. LES SYSTÈMES MICROFLUIDIQUES	17
3.1. HISTORIQUE	17
3.2. PROPRIÉTÉS	17
3.2.1. Régimes d'écoulement	18
3.2.2. Diffusion des espèces	19
3.2.3. Transfert thermique	20
3.3. LA MICROFABRICATION	20
3.3.1. Matériaux	20
3.3.2. Techniques de microfabrication	22
3.4. TYPES DE SYSTÈMES MICROFLUIDIQUES	25
3.4.1. Micro-réacteurs	25
3.4.2. Micro-mélangeurs	26
3.4.3. Micro-échangeurs de chaleur	32
3.5. APPLICATIONS DES SYSTÈMES MICROFLUIDIQUES	33
3.5.1. Microsystèmes d'analyse intégrés	33
3.5.2. Génération de gouttelettes	34
3.5.3. Génie chimique	38
4. LES SYSTÈMES MICROFLUIDIQUES : DE NOUVEAUX OUTILS EN GÉNIE DE LA POLYMÉRISATION ?	39
5. RÉFÉRENCES	41

-- CHAPITRE 2 -- DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DES PRINCIPAUX OUTILS	45
INTRODUCTION	46
1. RÉACTEURS	46
1.1. RÉACTEUR FERMÉ	46
1.2. MICRO-RÉACTEURS	47
1.2.1. Description	47
1.2.2. Caractérisation hydrodynamique : distribution des temps de séjour	52
2. MICRO-MÉLANGEURS	59
2.1. DESCRIPTION	59
2.1.1. Jonction en Té	59
2.1.2. High Pressure Interdigital Multilamination Micromixer (HPIMM)	60
2.1.3. LH2	62
2.1.4. Caterpillar	64
2.2. CARACTÉRISATION	65
2.2.1. Nombres de Reynolds	65
2.2.2. Classement des micro-mélangeurs	68
3. OUTILS D'ANALYSES	68
3.1. CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STÉRIQUE CONVENTIONNELLE	69
3.1.1. Introduction	69
3.1.2. Principes	69
3.1.3. Calibrations	71
3.1.4. Appareillage	73
3.2. CES EN LIGNE – CORSEMP	75
3.2.1. Caractérisation en ligne : bref état de l'art	75
3.2.2. Description	77
3.2.3. Applications en génie de la polymérisation	85
3.3. DIFFUSION DE LA LUMIÈRE (DDL)	88
3.4. RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)	88
3.5. RHÉOMÉTRIE	89
3.6. SPECTROPHOTOMÉTRIE	90
4. CONCLUSION	90
5. RÉFÉRENCES	91

-- CHAPITRE 3 -- SYNTHÈSE D'HOMOPOLYMÈRES PAR POLYMÉRISATION RADICALAIRE CONTRÔLÉE PAR LES NITROXYDES	93
INTRODUCTION	95
1. HOMOPOLYMÉRISATION EN SYSTÈMES MICROFLUIDIQUES : ÉTAT DE L'ART	95
1.1. INTRODUCTION	95

1.2. EN MILIEU HOMOGÈNE	95
1.2.1. Synthèse de dendrimères	96
1.2.2. Polymérisations cationique et cationique contrôlée	97
1.2.3. Polymérisation par ouverture de cycle	98
1.2.4. Polymérisation radicalaire	99
1.2.5. Polymérisation radicalaire contrôlée	102
1.3. CONCLUSION	103
2. POLYMÉRISATION RADICALAIRE CONTRÔLÉE	104
2.1. GÉNÉRALITÉS	104
2.1.1. Définition d'une polymérisation vivante	104
2.1.2. Architectures contrôlées	104
2.2. PRINCIPES	105
2.2.1. Concepts de base	105
2.2.2. Critères de contrôle	105
2.3. POLYMÉRISATION RADICALAIRE CONTRÔLÉE PAR TRANSFERT RÉVERSIBLE	107
2.3.1. Transfert dégénératif	107
2.3.2. Utilisation de composés dithio – PRC par Addition-Fragmentation (RAFT)	107
2.3.3. Aspects cinétiques de la PRC par RAFT	111
2.4. POLYMÉRISATION RADICALAIRE CONTRÔLÉE PAR TERMINAISON RÉVERSIBLE	112
2.4.1. Principe de la terminaison réversible	112
2.4.2. Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)	113
2.4.3. Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)	116
2.4.4. Effet radical persistant	120
2.5. COMPARAISON DES TROIS PRINCIPAUX SYSTÈMES DE PRC	122
3. SYSTÈMES EXPÉRIMENTAUX ET PROCÉDURES	123
3.1. PROCÉDÉ CONTINU	123
3.2. PROCÉDÉ DISCONTINU	125
4. HOMOPOLYMÉRISATION RADICALAIRE CONTRÔLÉE PAR LES NITROXYDES EN MICRO-RÉACTEUR TUBULAIRE	125
4.1. PRÉAMBULE	125
4.2. POLYMÉRISATION DU STYRÈNE	126
4.2.1. Influence de la concentration en amorceur	126
4.2.2. Influence de la température de polymérisation	129
4.2.3. Influence de la présence d'anhydride acétique	131
4.2.4. Conclusions	136
4.3. POLYMÉRISATION DE L'ACRYLATE DE N-BUTYLE	137
4.3.1. Influence de la concentration en amorceur	137
4.3.2. Influence de la présence d'anhydride acétique	146
4.3.3. Conclusions	149

5. HOMOPOLYMÉRISATION RADICALEIRE CONTRÔLÉE PAR LES NITROXYDES DE L'ACRYLATE D'OCTADÉCYLE : RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES	150
5.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	150
5.2. CONDITIONS DE POLYMÉRISATION	151
5.3. CINÉTIQUE RÉACTIONNELLE	152
5.4. MASSES MOLAIRES ET DISTRIBUTIONS	153
5.5. CONCLUSION	155
6. CONCLUSIONS	156
7. RÉFÉRENCES	157

-- CHAPITRE 4 -- SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BLOCS PAR POLYMÉRISATION RADICALEIRE CONTRÔLÉE PAR LES NITROXYDES

INTRODUCTION	162
1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	162
1.1. PRÉAMBULE	162
1.2. COPOLYMÉRISATION À PARTIR D'UN MACROAMORCEUR	163
1.3. COPOLYMÉRISATION EN DEUX ÉTAPES	164
1.4. CONCLUSION	166
2. SYSTÈMES EXPÉRIMENTAUX ET PROCÉDURES	166
2.1. PROCÉDÉ CONTINU	167
2.2. PROCÉDÉ DISCONTINU	168
3. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BLOCS STYRÈNE / ACRYLATE DE N-BUTYLE	169
3.1. SYNTHÈSE DU PREMIER BLOC POLYSTYRÈNE	169
3.2. COPOLYMÉRISATION DE L'ACRYLATE DE N-BUTYLE	170
3.2.1. <i>Rappels</i>	170
3.2.2. <i>Conditions opératoires</i>	170
3.2.3. <i>Résultats</i>	171
3.3. CONCLUSION	174
4. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BLOCS ACRYLATE DE N-BUTYLE / STYRÈNE	174
4.1. SYNTHÈSE DU PREMIER BLOC POLY(ACRYLATE DE N-BUTYLE)	174
4.2. COPOLYMÉRISATION DU STYRÈNE	175
4.2.1. <i>Rappels</i>	175
4.2.2. <i>Hypothèses</i>	175
4.2.3. <i>Influence du mélange</i>	175
4.2.4. <i>Caractérisation des impuretés</i>	187
4.2.5. <i>Influence de la température de copolymérisation</i>	189
4.2.6. <i>Influence du temps de copolymérisation en micro-réacteurs</i>	192
5. CONCLUSION	195
6. RÉFÉRENCES	197

-- CONCLUSION GÉNÉRALE --	199
-- ANNEXES --	201
ANNEXE 1 : SYNTHÈSES ET RÉACTIFS	201
ANNEXE 2 : DISTRIBUTION DES TEMPS DE SÉJOUR	209
ANNEXE 3 : RHÉOMÉTRIE	213
ANNEXE 4 : CALCUL DES CONVERSIONS PAR RMN ^1H	215
ANNEXE 5 : PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES	217

Introduction générale

-- Introduction générale --

De nos jours, les matériaux polymère trouvent leur application dans de nombreux domaines tels que le biomédical ou l'électronique. Ces matériaux, de plus en plus élaborés de par leur architecture macromoléculaire (copolymères à blocs, structures dendritiques...), ne peuvent atteindre leur potentiel maximum qu'à partir du moment où l'organisation des chaînes polymère est contrôlée. Pour cela, chaque étape du procédé, c'est-à-dire de la synthèse à la mise en œuvre de l'objet fini, doit être maîtrisée afin que la fonctionnalité du matériau polymère soit pleinement exprimée. Or, la synthèse de ces matériaux dans des réacteurs fermés classiques est fastidieuse, multi-étapes et très souvent limitée par les transports diffusionnels de chaleur et de masse. En conséquence, le contrôle de l'architecture macromoléculaire n'est pas optimal et engendre par exemple un élargissement des distributions en taille et en composition.

D'autre part, les systèmes microfluidiques, qui sont par définition des dispositifs dont au moins l'une des dimensions caractéristiques est inférieure au millimètre, sont maintenant reconnus comme des outils de choix pour la mise en œuvre de réactions chimiques rapides, fortement exothermiques ou limitées par les transferts de masse. En effet, leur grand rapport surface sur volume permet l'évacuation rapide des calories libérées par les réactions chimiques exothermiques. Leurs petites dimensions favorisent grandement l'homogénéisation du milieu réactionnel par diffusion moléculaire. Enfin, leur géométrie particulière autorise un mélange très rapide, typiquement inférieur à quelques millisecondes, grâce à des aires spécifiques de deux ordres de grandeurs supérieures à celles de leurs homologues de laboratoire. L'application de ces microsystèmes dans les domaines de la biologie et la chimie est devenue particulièrement courante depuis une dizaine d'années. En revanche, la littérature relative à la polymérisation dans ces systèmes, notamment en phase homogène, est assez peu étoffée, puisque l'on dénombre moins d'une quinzaine d'articles en raison du récent développement de ce domaine.

De plus, pour évaluer les propriétés des polymères, l'analyse de ces matériaux par chromatographie d'exclusion stérique est traditionnellement employée hors ligne, c'est-à-dire à la fin du procédé de polymérisation. Cependant, en raison du long temps de préparation et d'analyse des échantillons (30 à 50 minutes), de nouvelles techniques rapides de caractérisation dites en ligne ont fait leur apparition tant au niveau académique qu'industriel.

L'objectif de cette thèse est ainsi de tirer parti des avantages de ces systèmes microfluidiques, afin de mieux contrôler la synthèse par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, de polymères et copolymères à blocs en procédé continu. Ce dernier comporte un ou deux micro-réacteurs tubulaires en série. En outre, à des fins de comparaison, un procédé discontinu employant un réacteur fermé a fait l'objet des mêmes études. Un système automatisé en ligne de chromatographie d'exclusion stérique rapide placé en aval des micro-réacteurs nous permet en outre d'obtenir en quelques minutes et de façon continue la distribution des masses molaires des (co)polymères synthétisés. Par un système d'électrovannes, il est possible lors d'une copolymérisation d'analyser en continu d'une part le polymère synthétisé dans le premier réacteur et d'autre part le copolymère à blocs sortant du deuxième réacteur. Les analyses chromatographiques sont effectuées après dilution des échantillons prélevés. Cet outil d'expérimentation à haut débit favorise le changement en continu des paramètres du procédé et permet de rapidement accéder à des bibliothèques de (co)polymères.

Ce manuscrit de thèse est organisé de la manière suivante. Le premier chapitre présente une étude bibliographique des principaux procédés de polymérisation radicalaire. Suit une 'revue' des systèmes microfluidiques, tant au niveau de leurs propriétés que de leurs domaines d'application et donne enfin quelques clefs expliquant pourquoi ces derniers peuvent apparaître comme une solution alternative aux procédés de polymérisation existants.

Après ce chapitre introductif à la problématique du sujet, seront présentés les outils microfluidiques utilisés (micro-réacteurs et micro-mélangeurs), mais aussi les méthodes d'analyses employées pour la caractérisation des (co)polymères synthétisés avec notamment un accent sur la chromatographie d'exclusion stérique.

Dans un troisième chapitre, nous verrons que les micro-réacteurs tubulaires peuvent être utilisés pour la polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde TIPNO de monomères tels que le styrène, l'acrylate de *n*-butyle ou encore l'acrylate d'octadécyle. Les aspects cinétiques et la qualité du contrôle de la polymérisation seront discutés pour les procédés continu et discontinu. L'objectif est d'optimiser la synthèse de ces polymères afin de pouvoir ultérieurement copolymériser un deuxième monomère en limitant les gradients de composition.

C'est ainsi que nous étudierons dans le Chapitre 4 la copolymérisation à blocs du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle. Pour cela, nous disposerons de deux micro-réacteurs tubulaires et de micro-mélangeurs commerciaux de dimensions et géométries différentes, permettant le

mélange intime de la solution visqueuse du premier bloc et du comonomère liquide. De nombreux paramètres de procédé tels que la température ou le temps de passage (ou temps de séjour en réacteur fermé) seront variés afin d'en étudier l'influence sur le procédé de copolymérisation et les propriétés des copolymères synthétisés (masse molaire et indice de polymolécularité notamment).

Chapitre 1

Étude bibliographique

-- Chapitre 1 --

Étude bibliographique

INTRODUCTION	6
1. PROCÉDÉS DE POLYMÉRISATION RADICALAIRE	6
1.1. LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE	6
1.1.1. Introduction	6
1.1.2. Polymérisation en milieu hétérogène	8
1.1.3. Polymérisation en milieu homogène	9
1.2. RÉACTEURS DE POLYMÉRISATION	11
1.2.1. Les réacteurs fermés – RF	11
1.2.2. Les réacteurs semi-fermés	12
1.2.3. Les réacteurs ouverts	12
1.3. PROBLÈMES MAJEURS LIÉS À LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE	15
1.4. CONCLUSION	16
2. LES SYSTÈMES MICROFLUIDIQUES	17
2.1. HISTORIQUE	17
2.2. PROPRIÉTÉS	17
2.2.1. Régimes d'écoulement	18
2.2.2. Diffusion des espèces	19
2.2.3. Transfert thermique	20
2.3. LA MICROFABRICATION	20
2.3.1. Matériaux	20
2.3.2. Techniques de microfabrication	22
2.4. TYPES DE SYSTÈMES MICROFLUIDIQUES	25
2.4.1. Micro-réacteurs	25
2.4.2. Micro-mélangeurs	26
2.4.3. Micro-échangeurs de chaleur	32
2.5. APPLICATIONS DES SYSTÈMES MICROFLUIDIQUES	33
2.5.1. Microsystèmes d'analyse intégrés	33
2.5.2. Génération de gouttelettes	34
2.5.3. Génie chimique	38
3. LES SYSTÈMES MICROFLUIDIQUES : DE NOUVEAUX OUTILS EN GÉNIE DE LA POLYMÉRISATION ?	39
4. RÉFÉRENCES	41

Introduction

Le sujet de ce travail de thèse fait appel à de nombreuses disciplines scientifiques allant de la chimie des polymères aux microtechnologies en passant par le génie de la polymérisation, le tout sur fond de génie des procédés et de mécanique des fluides. Il est alors difficile de couvrir d'emblée toute la bibliographie de ces différents thèmes. Par conséquent, nous développerons dans un premier temps les domaines majeurs que sont les procédés de polymérisation radicalaire et les systèmes microfluidiques. Enfin, nous tenterons d'expliquer pourquoi les systèmes microfluidiques peuvent être de nouveaux outils en génie de la polymérisation.

1. Procédés de polymérisation radicalaire

1.1. La polymérisation radicalaire

1.1.1. Introduction

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne pour laquelle le site réactionnel est un radical libre. Comme telle, elle comprend quatre étapes élémentaires qui peuvent avoir lieu simultanément à savoir l'amorçage, la propagation, le transfert et la terminaison. Si l'amorçage consiste en la décomposition thermique d'un amorceur, le schéma cinétique général peut s'écrire :

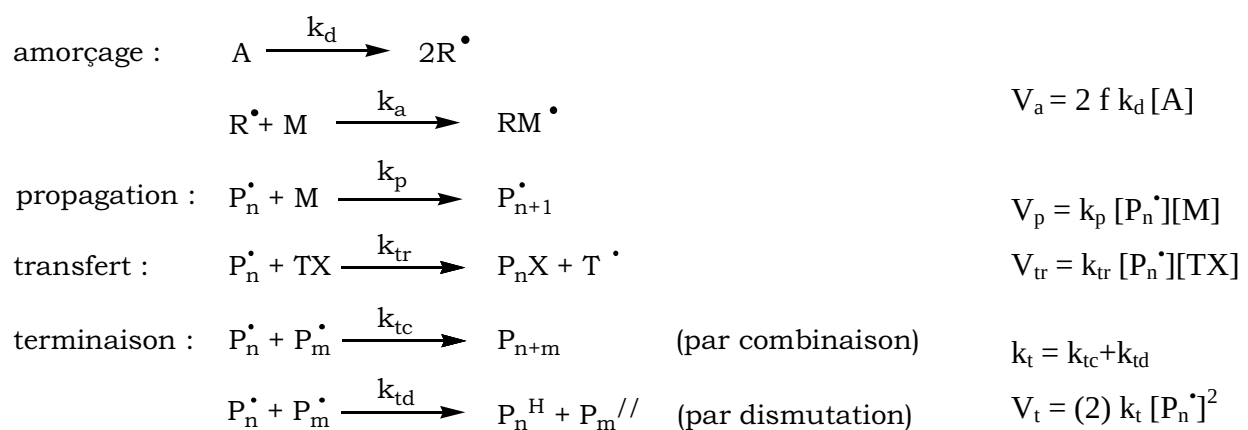


Figure 1.1.1. Mécanisme général d'une polymérisation radicalaire conventionnelle.

L'amorçage, étape clef de ce mécanisme, est une étape où des centres actifs (radicaux $RM^\bullet$) sont générés par réaction d'un radical primaire $R^\bullet$, issu de la décomposition thermique d'un amorceur A, sur une première molécule de monomère M. Les monomères s'additionnent alors sur les radicaux propageants $P_n^\bullet$ (où n est le nombre d'unités monomère insérées sur la chaîne) et on obtient ainsi une chaîne macroradicalaire en croissance : cette étape constitue la propagation.

La croissance de ces macroradicaux $P_n^\bullet$ peut être stoppée par une réaction de transfert : le centre actif est transféré à une autre espèce TX présente dans le milieu. Le macroradical en croissance donne alors une chaîne polymère P_nX tandis que le nouveau radical $T^\bullet$ formé peut réamorcer une chaîne. Les différents agents de transfert que l'on peut envisager sont constitués par des molécules présentes dans le milieu, à savoir : l'amorceur, le monomère, le polymère, le solvant lorsqu'il est présent ou toute autre molécule ajoutée volontairement comme un agent de transfert. Enfin, la terminaison consiste en la disparition deux par deux des radicaux présents dans le milieu : les macroradicaux $P_n^\bullet$ et les radicaux primaires $R^\bullet$ et $T^\bullet$. Il existe deux mécanismes de terminaison :

- terminaison par combinaison (ou couplage) : les deux électrons célibataires portés par les deux radicaux libres $P_n^\bullet$ et $P_m^\bullet$ s'apparient pour former une liaison covalente, quels que soient n et m.
- terminaison par dismutation : le radical libre d'une chaîne en croissance capture un atome d'hydrogène d'une autre chaîne. Il y a alors formation d'une chaîne insaturée et d'une chaîne saturée.

La polymérisation radicalaire est une méthode de polymérisation très utilisée car elle s'applique à un très grand nombre de monomères insaturés :

- esters acryliques ou méthacryliques
- styréniques
- acrylonitrile
- chlorure de vinyle
- butadiène
- isoprène...

D'autre part, elle est réalisable par des procédés et des conditions opératoires diverses.

1.1.2. Polymérisation en milieu hétérogène

1.1.2.1. Généralités

Les procédés de polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé sont très utilisés dans l'industrie. Selon les conditions expérimentales, c'est-à-dire la nature des composés (monomère, tensioactif, amorceur,...) et selon le mécanisme de formation des particules, plusieurs procédés peuvent être décrits. On peut citer l'émulsion, la miniémulsion et la suspension. Une liste plus complète des différents procédés de polymérisation en milieu aqueux dispersé accompagnés de quelques unes de leurs principales caractéristiques colloïdales est présentée dans le Tableau 1.1.1.

Tableau 1.1.1. Caractéristiques des différents types de polymérisation en milieu dispersé.

Type	Diamètre des particules	Taille des gouttelettes	Amorceur	Phase continue
Suspension	$> 1 \mu\text{m}$	$1 - 10 \mu\text{m}$	organosoluble	eau
Émulsion	$50 - 300 \text{ nm}$	$1 - 10 \mu\text{m}$	hydrosoluble	eau
Émulsion inverse	$100 - 1000 \text{ nm}$	$1 - 10 \mu\text{m}$	organo ou hydrosoluble	huile
Miniémulsion	$50 - 500 \text{ nm}$	$50 - 500 \text{ nm}$	organo ou hydrosoluble	eau
Précipitation	$50 - 300 \text{ nm}$	-	hydrosoluble	eau
Dispersion	$> 1 \mu\text{m}$	-	organosoluble	eau / huile
Microémulsion	$10 - 30 \text{ nm}$	10 nm	hydrosoluble	eau
Microémulsion inverse	$10 - 30 \text{ nm}$	10 nm	organosoluble	huile

Contrairement aux procédés en milieu homogène comme la polymérisation en masse, qui se déroule au sein du mélange monomère/polymère, ou la polymérisation en solution qui nécessite un bon solvant du monomère et du polymère (cf. paragraphe 1.1.3), les procédés de polymérisation en milieu aqueux dispersé sont très attractifs car ils présentent de nombreux avantages :

- ✓ Aucun solvant organique autre que le(s) monomère(s) n'est requis.
- ✓ D'un point de vue thermodynamique, la chaleur de la réaction est absorbée par la phase aqueuse et permet ainsi d'éviter les emballements thermiques.
- ✓ Les conversions finales sont plus élevées, donc très peu de monomère résiduel.

- ✓ Les vitesses de polymérisation et les degrés de polymérisation sont plus élevés.
- ✓ La viscosité des produits obtenus est plus faible.
- ✓ La mise en œuvre et l'utilisation de ces produits peut se faire directement (latex) ou bien indirectement (film à partir de latex).
- ✓ Ces produits sont utilisés dans de nombreux domaines (peintures, adhésifs...).

1.1.2.2. Les différents procédés

Il est possible de distinguer trois principaux procédés : le procédé discontinu, le semi-continu et le continu.

Dès l'instant où tous les réactifs sont introduits dès le départ, le procédé discontinu ne permet de faire varier que quelques paramètres tels que la température, la géométrie ou le type de réacteur et la vitesse d'agitation.

Il se conçoit que le procédé semi-continu est beaucoup plus attrayant d'un point de vue industriel que le procédé discontinu, car plus flexible. En effet, il est possible d'influer non seulement sur tous les paramètres mais aussi sur la durée et la vitesse d'introduction du reste des composants (monomère, tensioactif, amorceur,...). Ces paramètres supplémentaires vont permettre en outre de mieux contrôler la vitesse de polymérisation, la composition d'un copolymère (correction de dérive de composition), le taux de solide final, la stabilité de l'émulsion ou encore la structure des particules ('core-shell').

A cela, on peut rajouter la polymérisation ensemencée dans laquelle un latex déjà constitué est introduit dans le réacteur et sert de semence pour une nouvelle étape de polymérisation.

1.1.3. Polymérisation en milieu homogène

1.1.3.1. Polymérisation en masse

La polymérisation en masse s'effectue en l'absence de solvant, le monomère lui-même devenant le solvant de réaction. Celle-ci présente l'avantage d'avoir une vitesse de polymérisation très élevée, ce qui autorise des hauts taux de conversion en monomère. Ce procédé est utilisé dans la plupart des grosses unités de production. Elle permet également d'obtenir des masses molaires moyennes très élevées et de contrôler les longueurs de chaîne grâce à l'introduction d'un agent de transfert. Cependant, la viscosité du milieu réactionnel augmentant considérablement au cours de la polymérisation, il devient difficile d'assurer un mélange par agitation, notamment en fin de réaction (Figure 1.1.2).

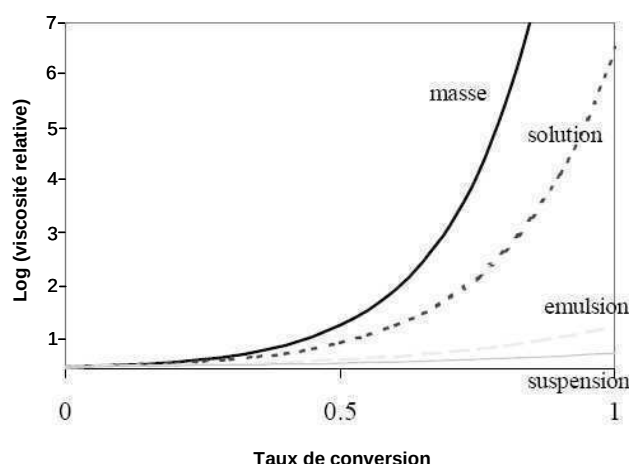


Figure 1.1.2. Évolution de la viscosité au cours du temps en fonction de la technique de polymérisation.

Par conséquent, les réactions les plus exothermiques peuvent être très difficilement contrôlées et peuvent donner lieu à des effets de gel ou des emballements thermiques (cf. paragraphe 1.3).

1.1.3.2. Polymérisation en solution

Dans ce type de procédé, la polymérisation s'effectue dans un solvant du monomère et du polymère. Le principal avantage de cette polymérisation est la relativement faible augmentation de la viscosité du milieu, comparé à la polymérisation en masse. La température du milieu réactionnel est limitée par la température d'ébullition du mélange solvant / monomère. Ceci permet d'éviter tout emballement du réacteur et d'obtenir des masses molaires importantes. Le solvant agit donc à la fois comme un volant thermique et un réducteur de viscosité.

Néanmoins, plusieurs inconvénients sont à noter :

- La dilution par le solvant fait diminuer la concentration en monomère, ce qui engendre un ralentissement de la réaction et une chute du rendement, une diminution de la longueur moyenne de chaîne cinétique puisque cette dernière est en l'absence de transfert (L_0) proportionnelle à $[M]$:

$$L_0 = \frac{k_p}{2\sqrt{k_d f[A]k_t}} [M]$$

- Le solvant peut jouer le rôle d'agent de transfert. Cela engendre une diminution de la longueur moyenne de chaîne cinétique :

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_0} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

- Les quantités importantes de solvant mises en jeu induisent la mise en place de réacteurs de gros volumes dont les coûts d'investissement sont élevés ainsi que le recyclage du solvant pour diminuer les coûts de fonctionnement (unité de post-traitement).
- La récupération du polymère généralement par précipitation dans un non-solvant se révèle une opération difficile et relativement onéreuse car il est souvent difficile de faire précipiter le polymère sous une forme pulvérulente, facilement filtrable. De plus, le retraitement du surnageant (solvant + non-solvant) est une opération coûteuse (généralement par distillation).

On emploie par exemple ce procédé pour obtenir des polymères de faibles masses molaires ; on utilise alors des solvants ayant des constantes de transfert élevées (CHCl_3 ou CCl_4). Il est également utilisé lorsque le polymère est directement utilisable sous sa forme dissoute, par exemple les solutions de poly(acrylates) qui servent dans l'industrie des peintures et vernis.

1.2. Réacteurs de polymérisation

On distingue essentiellement trois types de réacteurs de polymérisation : les réacteurs fermés, les réacteurs semi-fermés et les réacteurs ouverts. Faire varier la mise en contact des réactifs peut sérieusement affecter les conditions locales de réaction comme par exemple les concentrations. Le type de réacteur devient alors un outil puissant afin de contrôler les propriétés des polymères synthétisés comme la distribution des masses molaires, la composition des copolymères ou encore le degré de branchement.

1.2.1. Les réacteurs fermés – RF

Il s'agit des réacteurs les plus utilisés dans l'industrie ; la vitesse de polymérisation au sein de ce type de réacteur évolue continûment au cours du temps du fait de la consommation du monomère et de l'amorceur.

Les réacteurs fermés permettent de préparer des produits différents et se révèlent plus économiques pour la production de faibles quantités. Cependant, ils n'offrent pas la possibilité de garantir la qualité du produit d'un lot à un autre. De plus, pour les gros volumes, des emballages thermiques peuvent se produire.

Il faut noter qu'en laboratoire, la plupart des polymérisations sont réalisées dans des réacteurs fermés, notamment en ballon ou en tube. Wang et Zhu¹ ont remarqué la présence d'hétérogénéités au sein même de ce type de réacteur fermé. Pour cela, ils ont réalisé des prélèvements à différents endroits du tube lors de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (cf. Chapitre 3) du méthacrylate de méthyle.

Les résultats montrent que la concentration en Cu^{II} , la conversion, les masses molaires et les indices de polymolécularité varient au cours du temps et sont différents suivant l'emplacement du prélèvement.

1.2.2. Les réacteurs semi-fermés

Bien que formellement différents, on peut considérer les réacteurs semi-fermés comme des réacteurs fermés, notamment lorsque que l'addition ou le soutirage engendre une faible variation du volume.

Les réacteurs semi-fermés trouvent leur intérêt dans la régulation de l'exothermie de la réaction par un ajout continu de monomère²⁻⁴ et/ou d'amorceur, dans le contrôle des masses molaires par l'adjonction d'un agent de transfert et dans l'obtention d'une composition donnée dans un copolymère en ajoutant continûment l'un des comonomères⁵ (lorsque les réactivités sont très différentes).

1.2.3. Les réacteurs ouverts

1.2.3.1. Les réacteurs agités continus – RAC

Le réacteur agité continu (RAC) n'est employé que dans la production de quelques polymères comme le polyéthylène haute densité (PEHD), le poly(chlorure de vinyle) (PVC) ou le poly(acrylonitrile) (PAN). Dans certains cas, les réacteurs agités continus sont disposés en série pour former une 'cascade'^{6,7}.

La vitesse de polymérisation au sein du réacteur ainsi que les concentrations sont supposées constantes et l'on considère que le mélange est parfait. Pour d'importants tonnages, la production se fait à moindre coût et les produits obtenus sont en général de composition très uniforme en raison de la constance des concentrations.

Néanmoins, il est difficile d'obtenir des taux de conversion élevés car les vitesses de polymérisation y sont faibles et les viscosités deviennent très vite importantes – elles peuvent alors dépasser la limite d'utilisation du réacteur. De plus, les RACs à long temps de séjour manquent de flexibilité pour la production de grades différents.

Les RACs sont aussi caractérisés par une distribution des temps de séjour (DTS) qui peut s'avérer plus ou moins large en fonction des volumes morts à l'intérieur du réacteur (Figure 1.2.1). Cependant, en polymérisation radicalaire en milieu homogène (masse ou solution), cette DTS n'affecte en rien la distribution des masses molaires (DMM) car le temps de réaction est toujours inférieur au temps de passage dans le réacteur.

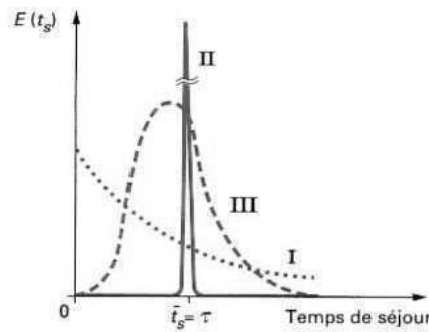


Figure 1.2.1. Distribution des temps de séjour déterminée par impulsion de Dirac pour I : un mélangeur parfait, II : un réacteur piston et III : un réacteur quelconque.

1.2.3.2. Les réacteurs tubulaires

Les principaux avantages des réacteurs tubulaires sont :

- Les polymérisations peuvent être poussées jusqu'à des taux de conversion très élevés.
- La qualité du produit varie faiblement.
- Le rapport surface sur volume y est important, ce qui est un atout dans le contrôle et la régulation de la température.
- Il est possible de programmer la température le long du tube afin d'obtenir des polymères aux propriétés spécifiques.

Malgré ces nombreux atouts, ce type de réacteurs présentent plusieurs défauts. En effet, l'hypothèse d'un écoulement purement piston n'est pas toujours applicable pour des solutions très visqueuses de polymère.

Si le profil des vitesses est plat, on a des concentrations uniformes dans chaque tranche de fluide (Figure 1.2.2, gauche). Le réacteur peut alors être considéré comme piston (le temps de passage pour chaque espèce présente est identique).

Dans le cas contraire, si le profil des vitesses est parabolique, le mélange des tranches de fluide génère la présence de gradients de concentration dans la tranche fixe (Figure 1.2.2, droite). Le réacteur s'écarte de l'idéalité et ne peut plus être considéré comme piston.

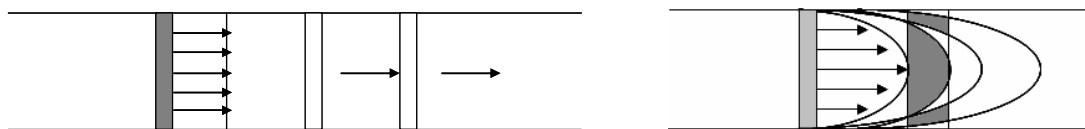


Figure 1.2.2. Profil des vitesses : plat (gauche) et parabolique (à droite).

Par conséquent, si le profil des vitesses n'est pas plat, la solution de polymère s'écoule plus lentement à la paroi ; le temps de séjour y est alors plus élevé (la distribution des temps de séjour s'élargit); le taux de conversion et la viscosité sont donc plus grands. De plus, la solution peut être fortement ralentie et il peut y avoir un risque de bouchage du tube.

Différents types de polymérisation peuvent être conduites dans ces réacteurs telles que les polymérisations anioniques en solution⁸, les polymérisations radicalaires en émulsion⁹, les copolymérisations radicalaires en solution dans le dioxyde de carbone supercritique¹⁰ ou encore les (co)polymérisations radicalaires contrôlées par transfert d'atome¹¹⁻¹³.

Au niveau industriel, le polyéthylène basse densité (PEBD) est par exemple produit en réacteur tubulaire (Figure 1.2.3) dans un tube de 30 à 60 mm de diamètre et jusqu'à 1,5 m de long, sous 200 à 350 MPa. Le taux de conversion est d'environ 25%.

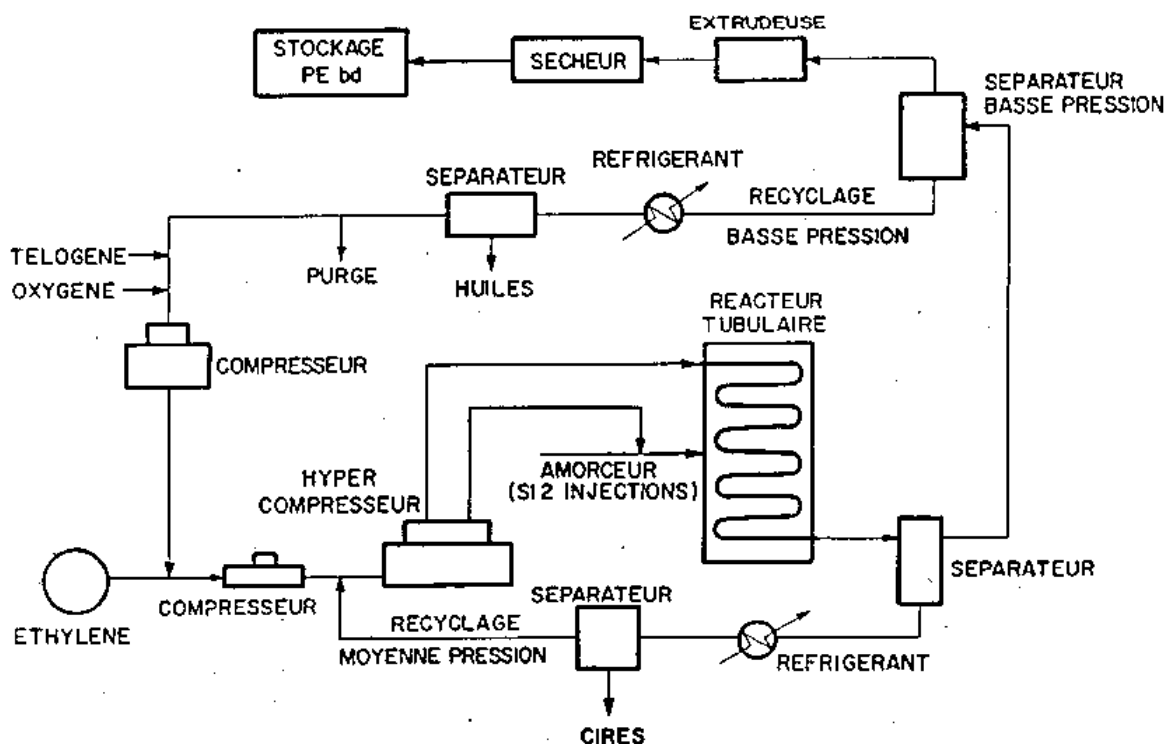


Figure 1.2.3. Procédé de polymérisation de l'éthylène sous haute pression en réacteur tubulaire¹⁴.

1.3. Problèmes majeurs liés à la polymérisation radicalaire

En polymérisation radicalaire, on s'attend normalement à ce que la vitesse diminue avec le temps (quand la conversion augmente), puisque les concentrations en monomère et en amorceur diminuent. Cependant, c'est le comportement inverse qui est fréquemment observé. Cet effet apparaît pour les polymérisations réalisées à fortes concentrations en monomère, notamment en masse (également en suspension et en émulsion). On le nomme *effet de gel* ou *effet Trommsdorff*. Il s'observe dans des conditions isothermes. Quand la conversion augmente, la viscosité du milieu augmente, les transferts de matière et de chaleur sont les plus gênés et la diffusion de translation des chaînes est ralentie. La terminaison devient alors de plus en plus lente, alors que la propagation, bien que défavorisée, reste moins affectée. En effet, la terminaison implique deux chaînes macromoléculaires alors que la propagation implique une chaîne et une petite molécule. En conclusion, $(k_p / k_t^{1/2})$ augmente car k_t diminue fortement, donc V_p augmente.

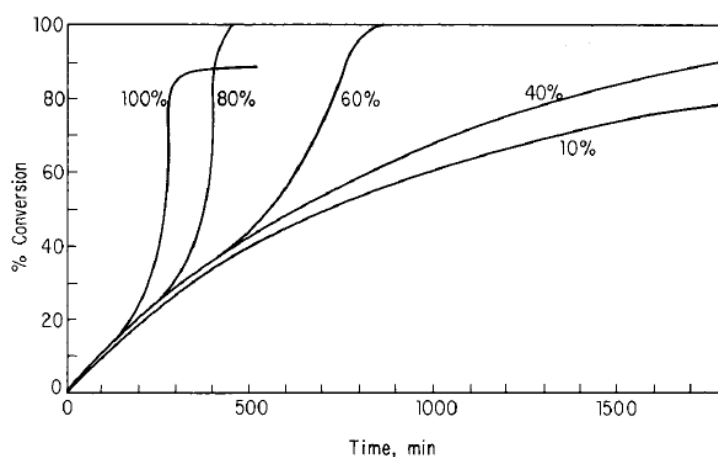


Figure 1.3.1. Effet de gel lors de la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle amorcée par le peroxyde de benzoyle en solution dans le benzène à 50°C. Les différentes courbes représentent des concentrations différentes en monomère dans le solvant¹⁵.

Cet effet de gel ne doit pas être confondu avec l'autoaccélération que l'on observerait si la polymérisation était réalisée dans des conditions non isothermes dues à l'augmentation de la température générée par la forte exothermie de la réaction.

On peut également noter que l'effet Trommsdorff génère une augmentation des masses molaires moyennes. De plus, la distribution des masses molaires devient plus large.

Hormis l'effet Trommsdorff, initié par l'augmentation de la viscosité dans le réacteur, cette dernière se répercute sur la polymérisation elle-même et la façon de la conduire. En effet, elle affecte la cinétique de polymérisation, l'hydrodynamique du système, le degré de mélange ainsi que les transferts de chaleur et de matière (Figure 1.3.2).

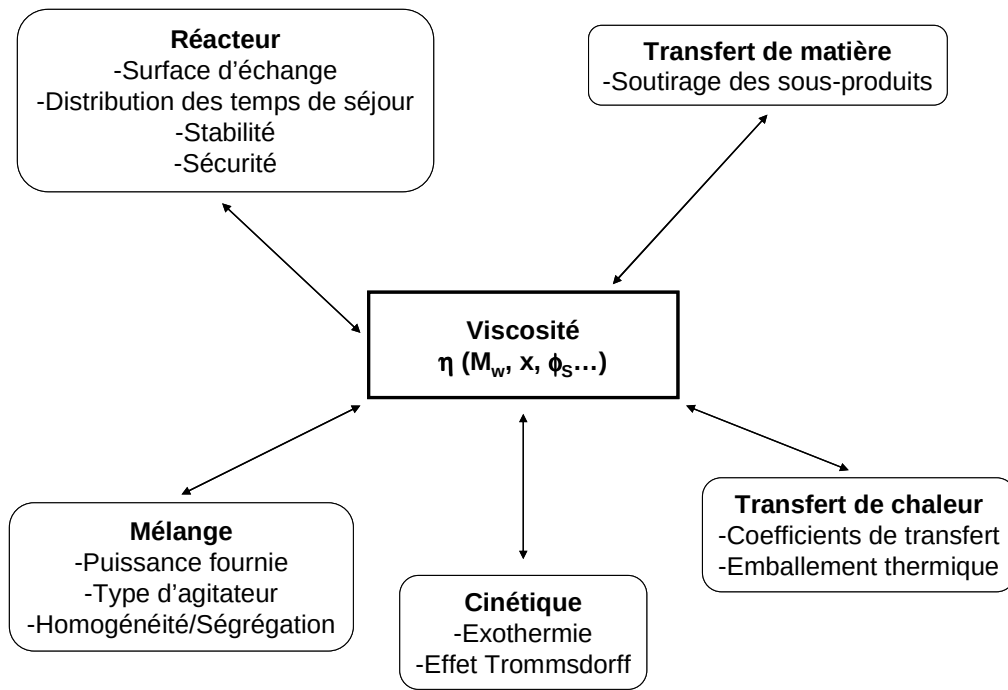


Figure 1.3.2. Influence de la viscosité en génie de la polymérisation.

Une autre particularité des réactions de polymérisation est la contraction volumique souvent importante (les procédés masse et solution sont particulièrement affectés). Enfin, l'agitation peut devenir difficile en raison de la complexité des fluides impliqués lors de la polymérisation et peut générer des phénomènes de ségrégation.

1.4. Conclusion

Comme nous avons pu le voir à travers les premiers paragraphes de ce manuscrit, les polymères sont des produits de procédés. En effet, le choix du procédé de polymérisation et du type de réacteur jouent un rôle capital sur les propriétés finales du matériau (masses molaires, taille des particules...). Il convient donc de choisir avec précaution le réacteur et le procédé en fonction du type de polymérisation à mettre en œuvre et des propriétés visées du polymère.

2. Les systèmes microfluidiques

La microfluidique peut se définir comme l'ensemble des travaux ayant trait à la compréhension et à la manipulation d'écoulements de fluides mono (gaz ou liquides) ou multiphasiques (gaz/gaz, gaz/liquide ou liquide/liquide) à l'échelle microscopique. Cela comprend l'étude de micro-canaux, de pompes, de mélangeurs, de micro-réacteurs chimiques, de générateurs de gouttelettes, etc... Dans ce chapitre, nous allons voir comment et pourquoi la microfluidique est devenue de plus en plus incontournable dans de nombreux domaines scientifiques.

2.1. Historique

Ce domaine de recherche date d'une vingtaine d'années puisque le premier article remonte à 1983, et depuis, le nombre d'articles sur le sujet croît de manière exponentielle. La Figure 2.1.1 représente le nombre d'articles publiés dans des revues contenant l'occurrence 'microfluidic' en fonction de l'année de publication, par une recherche dans la base de données *Web of Science*.

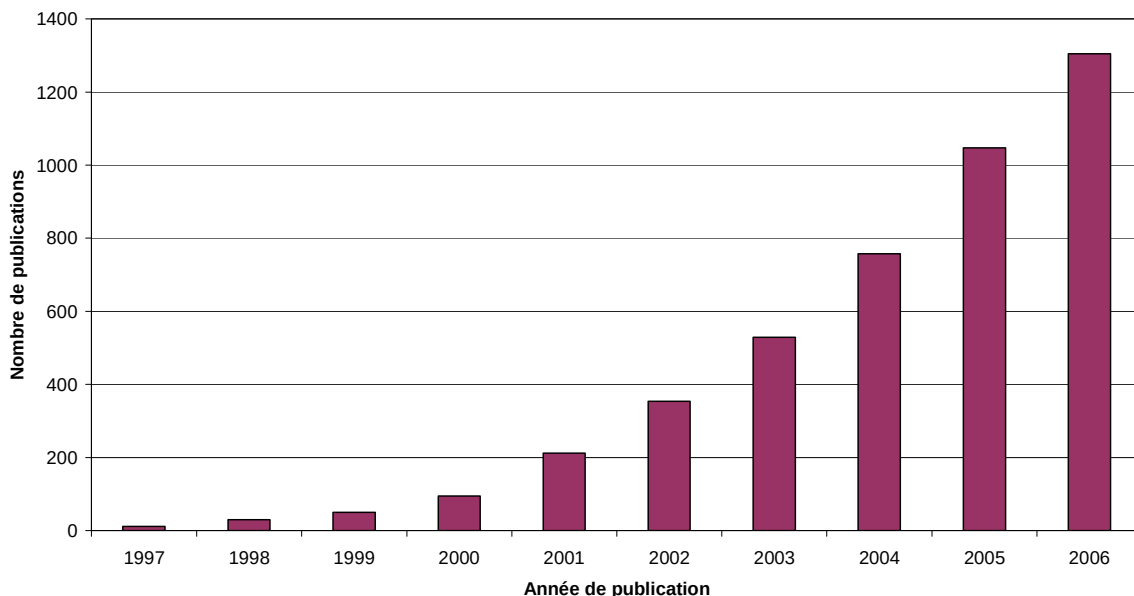


Figure 2.1.1. Émergence des travaux de recherche en microfluidique.

2.2. Propriétés

La réduction d'échelle confère aux systèmes microfluidiques des propriétés assez remarquables dont quelques exemples sont présentés dans ce paragraphe.

2.2.1. Régimes d'écoulement

Les écoulements peuvent être définis selon deux principaux régimes en fonction d'un nombre adimensionnel appelé nombre de Reynolds Re . Son expression est :

$$Re = \frac{\rho UL}{\eta}$$

où η est la viscosité dynamique, ρ la masse volumique, U la vitesse du fluide et L la longueur caractéristique de l'écoulement.

Ce nombre représente le rapport des forces inertielles vis-à-vis des forces visqueuses. En général, pour un nombre de Reynolds compris entre 1 et environ 2100, l'écoulement est considéré comme laminaire. Le fluide s'écoule alors en couches parallèles.

Au-dessus d'environ 4000, l'écoulement est dit turbulent. Ces limites ne doivent pas être considérées comme des frontières précises. En dessous de $Re = 2100$, des turbulences peuvent déjà apparaître si des perturbations existent (conduites rugueuses, vibrations¹⁶, etc...). A l'inverse, l'écoulement peut rester laminaire bien au-dessus de 4000 dans une conduite lisse si aucune perturbation n'intervient.

Il existe également un régime dit de Taylor, pour lequel les nombres de Reynolds sont inférieurs à 1 notamment lors des écoulements de fluides très visqueux.

Sous l'effet de la réduction de la longueur caractéristique, le nombre de Reynolds est ainsi fortement diminué dans les micro-systèmes. Les écoulements y sont donc majoritairement laminaires voire même en régime de Taylor.

De ce fait, le profil des vitesses à l'intérieur des micro-canaux tubulaires est généralement parabolique (Figure 2.2.1). Cette propriété peut affecter la distribution des temps de séjour du réacteur en l'élargissant (cf. paragraphe 1.2.3.2).

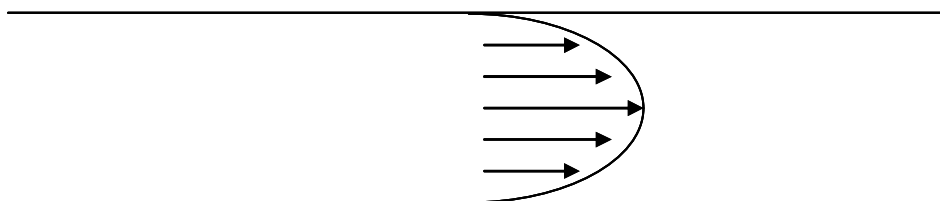


Figure 2.2.1. Profil des vitesses dans un canal cylindrique.

2.2.2. Diffusion des espèces

Parmi les mécanismes connus de mélange de liquides ou de gaz, la diffusion moléculaire est la dernière étape de tous les processus de mélange. Le transport diffusionnel obéit à la loi de Fick qui correspond au changement de concentration en fonction du temps et de l'espace, et par conséquent, au produit du coefficient de diffusion par le gradient de concentration :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i = 0$$

où $\vec{j}_i$ (molécule.s⁻¹.m⁻²) est le 'vecteur densité de courant de particules' des particules de i.

Par réarrangement de cette relation, résulte cette équation :

$$t \sim d^2 / D_m$$

où D est le coefficient de diffusion moléculaire, d l'épaisseur du film et t le temps de diffusion.

Hormis les espèces de hautes masses molaires comme les polymères, les constantes de diffusion des liquides ou de solides dissous ne diffèrent pas de beaucoup.

Par conséquent, les très petites longueurs caractéristiques des microsystemes (typiquement de l'ordre de quelques centaines de micromètres) favorise grandement les transports diffusionnels de matière par rapport à la cinétique de réaction. Ainsi peut-on étudier des réactions très rapides. De plus, leur aire spécifique (surface de contact entre deux fluides immiscibles par unité de volume) peut atteindre jusqu'à 30 000 m²/m³, alors qu'elle n'excède généralement pas 2 000 m²/m³ pour les systèmes de laboratoire et 100 m²/m³ pour les systèmes industriels. Ces microsystemes sont ainsi très appropriés pour l'étude de réactions dites interfaciales.

La diffusion des espèces peut être caractérisée à partir d'un autre nombre adimensionnel extrêmement important : le nombre de Péclet. Il a pour définition :

$$Pe = \frac{U \times L}{D}$$

où U est la vitesse du fluide, L la longueur caractéristique de l'écoulement et D le coefficient de diffusivité massique.

Ce nombre mesure l'importance relative des termes de convection vis-à-vis des termes de diffusion. Plus le nombre de Péclet est grand, plus l'influence de l'écoulement est importante vis-à-vis de la diffusion moléculaire.

2.2.3. Transfert thermique

L'augmentation du rapport surface sur volume (S/V) est la conséquence de la diminution des dimensions du volume considéré. Ce rapport peut donc varier de façon très importante suivant les dimensions du réacteur. Quelques chiffres sont donnés à titre d'exemple dans le Tableau 2.2.1.

Tableau 2.2.1 Rapports surface/volume de quelques réacteurs.

Réacteur	Rapport S/V (m^2/m^3)
Micro-réacteur	4000 – 20000
Milli-réacteur	1500 – 4000
Tubes multiples	100 – 400
Réacteur agité continu	4 – 40

Cette propriété rend les systèmes microfluidiques particulièrement adaptés à l'étude et la mise en oeuvre de réactions fortement exothermiques. En effet, la chaleur de réaction peut être facilement éliminée du milieu réactionnel à travers les parois du microsystème.

2.3. La microfabrication

L'essor de la microfluidique a été conditionné par la possibilité technologique d'adapter les techniques de microfabrication destinées originellement à l'électronique à des applications fluidiques. Dans la suite de ce paragraphe, quelques matériaux et quelques techniques majeurs de microfabrication seront développés^{17,18}.

2.3.1. Matériaux

2.3.1.1. Matériaux durs : Silicium et verre

Le verre et le silicium sont des matériaux dits 'durs'. Le silicium est le matériau de base de la microélectronique grâce à ses propriétés semi-conductrices. C'est naturellement que les premières équipes intéressées par la microfluidique^{19,20} se sont tournées vers ce matériau.

Cependant, le silicium présente un défaut majeur qui est sa non transparence à la lumière visible, ce qui n'autorise pas les détections optiques.

Au contraire du silicium, le verre possède la particularité d'être transparent mais aussi résistant aux agressions chimiques.

Ces matériaux sont très rigides mais permettent de bien contrôler les géométries bien que les techniques de gravure dans ces derniers soient lourdes à mettre en œuvre.

2.3.1.2. Matériaux souples

Les matériaux souples sont généralement des polymères. Les paragraphes suivants présentent les polymères les plus utilisés pour la fabrication de micro-canaux.

2.3.1.2.1. Poly(diméthylsiloxane) ou PDMS

Le PDMS est un excellent matériau pour la fabrication de systèmes microfluidiques et est particulièrement approprié pour des applications biologiques en solution aqueuse pour de nombreuses raisons. Le PDMS est en effet :

- optiquement transparent jusqu'à 280 nm et peut donc être utilisé pour un grand nombre d'appareils de détection comme la spectroscopie UV ou encore la fluorescence,
- biocompatible,
- réversiblement déformable.

Le matériaux utilisé pour la fabrication des systèmes microfluidiques est en général conçu à partir d'un prépolymère de PDMS et d'un réticulant (SU-8)²¹.

De plus, sa surface peut être contrôlée chimiquement par traitement plasma²² ou par déposition de vapeurs²³.

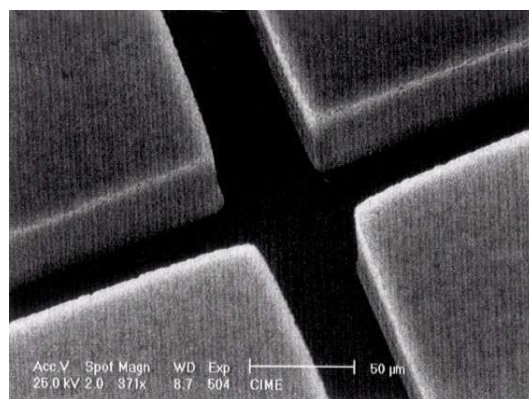


Figure 2.3.1. Image MEB d'un micro-canal fabriqué en PDMS²⁴.

Ce matériau peut être appliqué à des techniques de microfabrication telles que la photolithographie²⁵ (cf. paragraphe 2.3.2.1).

2.3.1.2.2. Poly(méthacrylate de méthyle) ou PMMA

Il existe beaucoup d'autres matériaux plastiques et de méthodes associées comparables au PDMS et à la photolithographie. Par exemple, le PMMA est souvent associé à la méthode de moulage (Figure 2.3.2).

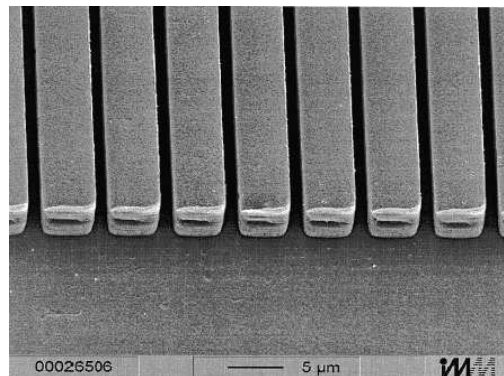


Figure 2.3.2. Images MEB de micro-canaux en PMMA²⁶.

Le PMMA a l'avantage d'être transparent, d'avoir une température de transition vitreuse assez élevée (relativement à d'autres polymères) et d'être modifiable chimiquement²⁷. À l'état vitreux, ce polymère est fragile et rigide²⁸.

2.3.2. Techniques de microfabrication

2.3.2.1. Photolithographie

La photolithographie consiste à éclairer une résine photosensible à travers un masque. La résine photosensible (positive ou négative) est d'abord déposée sur un substrat métallique ou recouvert d'un film conducteur électrique. L'ensemble est bombardé par un faisceau de rayons X, d'électrons ou de photons. Ce faisceau passe au travers d'un masque qui forme le motif à graver sur le substrat (Figure 2.3.3).

La résine irradiée par le faisceau est ensuite dissoute par un procédé de développement chimique, ce qui permet d'obtenir le motif désiré. À partir de celui-ci, on peut envisager trois traitements, en fonction de l'objectif :

- On peut graver le substrat par un procédé chimique humide ou par un procédé plasma. Des procédés d'attaque isotropique et anisotropique sont connus.

- On peut doper le matériau en le bombardant avec des ions qui le pénètrent sur quelques micromètres.
- On peut réaliser le dépôt d'un film mince, par des procédés d'oxydation thermique, de dépôt physique et chimique (CVD) en phase vapeur, le CVD basse pression, le CVD assisté par plasma, la pulvérisation... Une grande variété de métaux, d'oxydes inorganiques, de polymère peut ainsi être déposée.

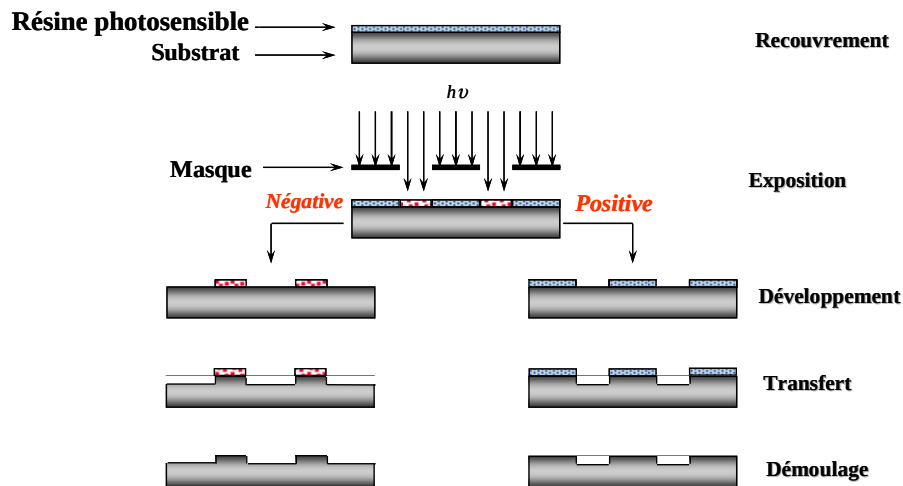


Figure 2.3.3. Schéma de principe de la photolithographie.

La photolithographie est une technique qui requiert des matériaux transparents aux UV, une résistance à la gravure plasma, des propriétés filmogènes, une bonne adhésion du film au substrat et une bonne résistance mécanique du moule.

Ces procédés permettent de créer des microstructures, mais l'emploi du photomasquage ne permet pas d'usiner en trois dimensions. Dès qu'une variation en profondeur ou de matériau (par exemple dépôt d'une couche de métal) est nécessaire, des procédés supplémentaires doivent être ajoutés à la séquence. La méthode la plus connue est le procédé LIGA.

2.3.2.2. Procédé LIGA

LIGA provient d'un acronyme allemand : Lithographie, Galvanoformung, Abformung. Cette technique de microfabrication, mise au point dans les années 80 par une équipe allemande²⁹, résulte en fait de la combinaison de trois étapes que sont la lithographie par rayons X, l'électrodéposition et le moulage.

Ce procédé permet la réalisation d'objets métalliques de taille très réduite utilisables directement, ou servant d'outils d'emboutissage ou de moulage pour une production en série d'objets négatifs en matière plastique³⁰. Il est devenu en quelques années une méthode de microfabrication très importante.

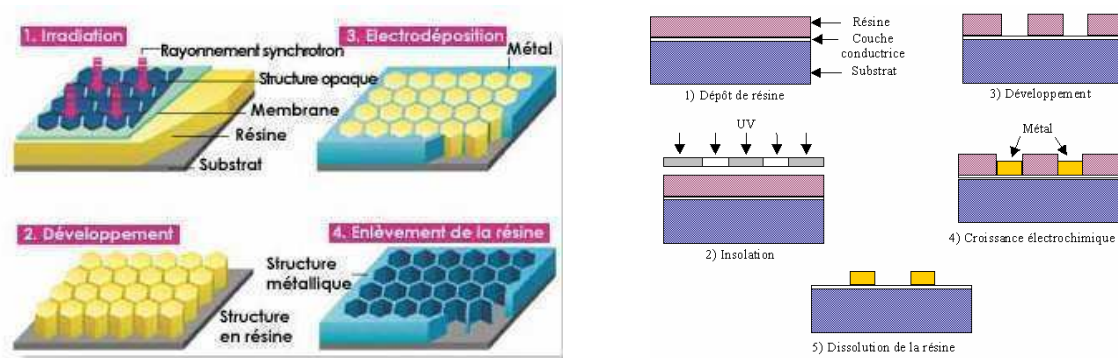


Figure 2.3.4. Schémas de principe du procédé LIGA RX (à gauche) et LIGA UV (à droite).

Il existe deux types de procédé LIGA (Figure 2.3.4) : le premier est le LIGA RX, qui utilise les rayons X pour irradier des résines de type PMMA, et plus récemment le LIGA UV qui a l'énorme avantage de permettre la réalisation de moules à partir de résines conventionnelles et des outils d'insolation classiques de la microélectronique.

Le début de ce principe de microfabrication ressemble à la méthode précédente et fait intervenir une couche superficielle de résine destinée à être irradiée. On utilise un rayonnement synchrotron dans la gamme de longueur d'onde 0,1 – 0,4 nm. Trois raisons poussent à l'utilisation d'une telle source de lumière :

- les qualités géométriques du faisceau (trajectoires quasi parallèles des photons X) permettant d'atteindre des résolutions voisines du micron sur plusieurs centaines des micromètres d'épaisseurs.
- les courtes largeurs d'onde nécessaires à irradier toute l'épaisseur de la résine, offrant une minimisation optimale des différents effets nuisant à la qualité de la lithographie.
- le nombre élevé de photons nécessaires à une parfaite sensibilisation de la résine en un temps raisonnable (quelques dizaines de minutes).

L'avantage du LIGA UV est son bas prix de revient, même si les performances en résolution n'atteignent pas les possibilités du LIGA RX.

Contrairement à d'autres procédés de microfabrication qui sont destinés à être utilisés généralement pour une classe de matériaux, le procédé LIGA peut s'appliquer à toute une palette de matériaux tels que les polymères, les métaux, les alliages et les céramiques.

Une grande partie des éléments composants les systèmes microfluidiques est métallique et est fabriquée par électrodéposition, ou ablation laser, dans le cadre d'un procédé LIGA³¹. Nous verrons d'ailleurs des exemples dans la suite de ce manuscrit.

2.4. Types de systèmes microfluidiques

Grâce aux différentes techniques de miniaturisation décrites ci-dessus, la microtechnologie a stimulé le développement des éléments tels que les réacteurs, les mélangeurs ou les échangeurs de chaleur, déjà existants à l'échelle industrielle.

2.4.1. Micro-réacteurs

On dénombre plusieurs types de micro-réacteurs, mais tous présentent des dimensions caractéristiques typiquement inférieures au millimètre.

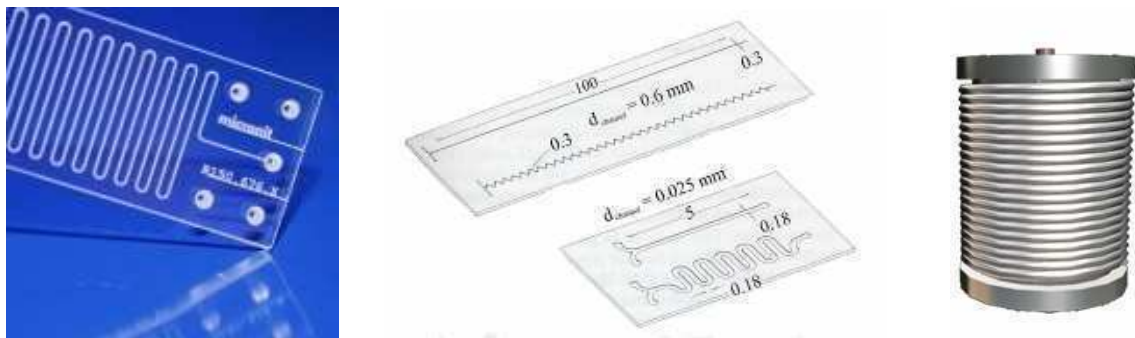


Figure 2.4.1. Exemples de micro-réacteurs.

Les micro-réacteurs peuvent être des micro-canaux gravés dans des matériaux tels que le silicium, le verre ou le PDMS (Figure 2.4.1). De nombreux groupes³²⁻³⁴ utilisent également des réacteurs tubulaires en acier inoxydable ou en Téflon, dont le diamètre interne est inférieur au millimètre.

Par ailleurs, il existe des micro-réacteurs dont les canaux ont des formes différentes. Ils peuvent être circulaires, rectangulaires³⁵ ou trapézoïdaux³⁶.

2.4.2. *Micro-mélangeurs*

Étant donné l'impact décisif du mélange sur le procédé global de la micro-réaction, il existe une recrudescence dans la volonté de mesurer et de comparer la performance des différents systèmes de mélange.

Il existe plusieurs types de micro-mélangeurs : les micro-mélangeurs dits 'passifs', c'est-à-dire n'ayant aucune pièce mobile ou tout autre mécanisme extérieur créant des flux secondaires et les micro-mélangeurs dits 'actifs' qui fonctionnent par stimulus externe.

Dans les paragraphes suivants, des exemples de micro-mélangeurs 'actifs' et 'passifs' vont être exposés. Cependant, l'accent sera tout particulièrement mis sur les micro-mélangeurs 'passifs', partie importante de ce travail de thèse.

2.4.2.1. *Micro-mélangeurs actifs*

Au contraire des micro-mélangeurs 'passifs', les micro-mélangeurs 'actifs' utilisent la perturbation créée par le stimulus externe pour procéder au mélange. Ce stimulus peut être d'ordre thermique^{37,38}, acoustique³⁹, électrocinétique⁴⁰ ou encore électromagnétique⁴¹. Les perturbations peuvent être générées de manière périodique, pouvant induire une augmentation de la surface de contact entre les fluides à mélanger et par conséquent, une amélioration du mélange⁴². D'autres exemples sont disponibles dans la littérature⁴³⁻⁴⁵.

2.4.2.2. *Micro-mélangeurs passifs*

Les micro-mélangeurs 'passifs' sont utilisés afin d'améliorer le mélange de fluides par réduction des distances de diffusion sous écoulement.

De nombreux types de micro-mélangeurs ont fait leur apparition depuis quelques années dont quelques exemples sont donnés ci-dessous.

2.4.2.2.1. Contact frontal

Dans ce type de micro-mélangeur, les deux entrées des flux se trouvent face à face (contact frontal) avec une sortie perpendiculaire appelée jonction en T (Figure 2.4.2). Il en existe également avec une sortie angulaire en Y.

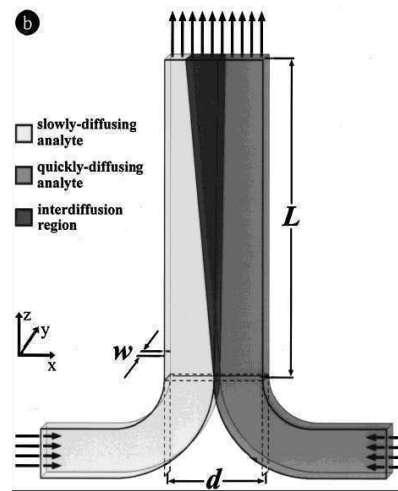


Figure 2.4.2. Schéma du principe d'une jonction en T⁴⁶.

Les vitesses de circulation des fluides peuvent être importantes alors que le régime reste laminaire, à cause des faibles diamètres hydrauliques. Le mélange est alors de plus en plus performant en augmentant la vitesse.

Gobby et al.⁴⁷ ont étudié l'effet de l'angle d'injection des deux fluides sur le mélange (Figure 2.4.3). Les auteurs ont déterminé les pertes de charges pour des vitesses d'entrée égales à $0,3 \text{ m.s}^{-1}$ et une longueur de mélange établie quand le profil de concentration des deux espèces étudiées (méthanol gazeux et dioxygène) est uniforme.

Pour des mélanges gazeux, l'influence de l'angle d'alimentation a un effet négligeable sur le temps de mélange.

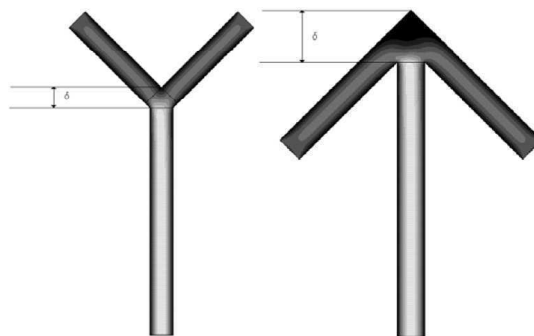
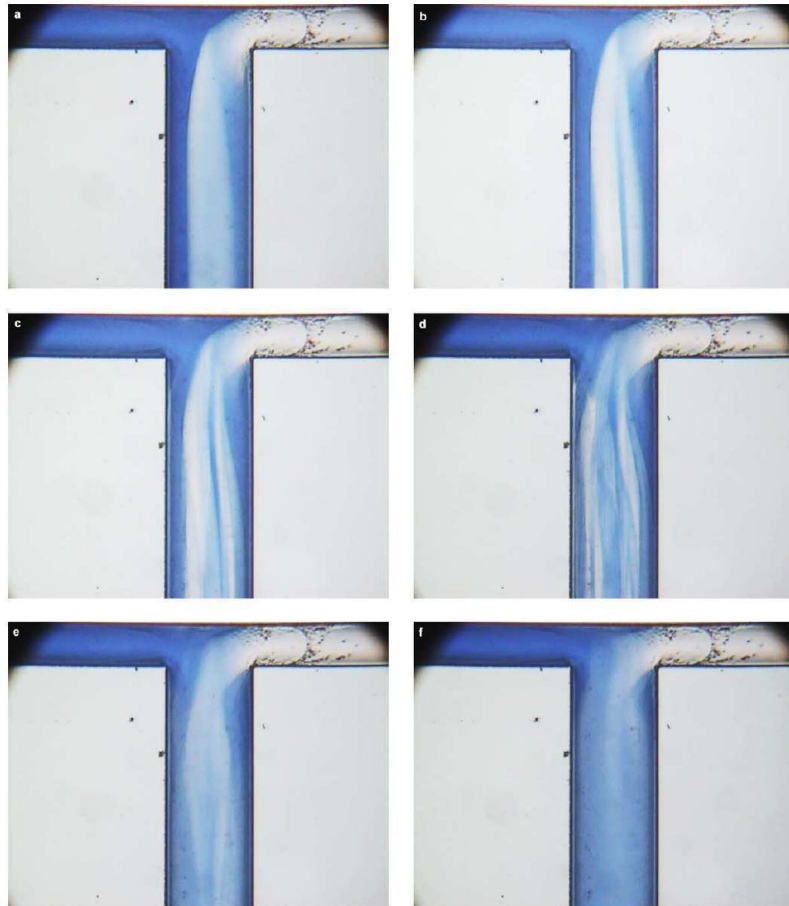


Figure 2.4.3. Jonctions en Y avec un angle de mélange de $+45^\circ$ (à gauche) et -45° (à droite)⁴⁷.

Cependant, plusieurs auteurs ont étudié les performances de mélange de ce type de contacteur, en fonction de la longueur et de la largeur du micro-canal par rapport au nombre de Reynolds⁴⁸⁻⁵⁰. Les résultats ont en outre montré que le mélange pouvait être amélioré par

la génération d'une asymétrie des vitesses de flux entrants ou encore par la conduite de fluides de différentes viscosités.

Wong et al. ont utilisé deux méthodes de caractérisation du mélange. La première est basée sur la décoloration de 'l'eau bleue' au contact de l'eau déminéralisée (Figure 2.4.4).



**Figure 2.4.4. Visualisation du mélange dans une jonction en T en fonction de la pression appliquée :
(a) 1,12 bar, (b) 1,88 bar, (c) 2,11 bars, (d) 2,48 bars, (e) 2,77 bars, (f) 4,27 bars⁴⁸.**

La deuxième méthode de caractérisation est basée sur la réaction chimique de décoloration du dichloroacétyl phénol rouge (DCAPR) par hydrolyse en présence de soude. Le DCAPR est un solide qui se dissout dans de l'acétonitrile légèrement acidifié par de l'acide chlorhydrique. Le temps de la réaction est de 100 μ s et permet donc de caractériser le mélange sans être limité par le temps de réaction. La phase de mélange est observée avec un microscope muni d'une caméra vidéo, les images capturées sont traitées numériquement pour en déduire la concentration en DCAPR. Le temps de mélange est le moment où la décoloration est totale dans le micro-canal (Figure 2.4.5).

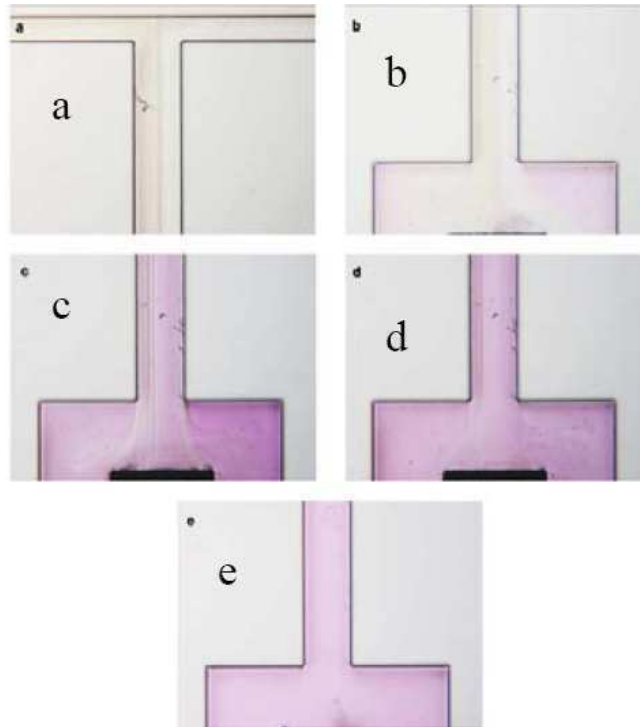


Figure 2.4.5. Caractérisation du mélange par la DCAPR pour cinq configurations : (a) et (b) $Re < 400$, (c) et (d) $Re > 600$, (e) mélange de référence⁴⁸.

Les premiers résultats montrent que pour une largeur de micro-canal supérieure à $600\ \mu\text{m}$, on peut atteindre le régime turbulent et obtenir un mélange plus rapide. Le temps de mélange est fonction du volume du micro-canal et des conditions hydrodynamiques appliquées aux liquides. La décoloration est plus importante quand le nombre de Reynolds est fort pour un même micro-réacteur. Les auteurs aboutissent donc aux mêmes conclusions en utilisant les deux méthodes.

2.4.2.2.2. Scission des flux

Ce type de micro-mélangeur est utilisé pour le mélange binaire (A et B) de liquides miscibles ou immiscibles. Chaque canal d'alimentation est subdivisé en une multitude de canaux de plus petite dimension, pour permettre ensuite la mise en contact des fluides à mélanger sur de très faibles épaisseurs de films. Les micro-canaux du fluide A rencontrent les micro-canaux du fluide B et sont placés alternativement les uns à la suite des autres (Figure 2.4.6). Les deux liquides rentrent en contact intime dans un seul micro-canal de sortie. Selon les conditions opératoires, le temps nécessaire au mélange des deux fluides peut s'échelonner de quelques dixièmes de seconde à quelques centaines de secondes⁵¹.

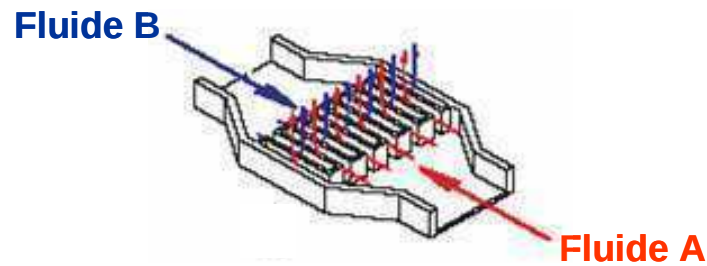


Figure 2.4.6. Principe d'un micro-mélangeur à scission des flux⁵².

L'avantage de ce type de mélangeur est d'avoir une très grande aire spécifique, idéale pour les réactions polyphasiques⁵³ et pour les étapes préliminaires de mélanges de deux fluides. Toutefois, il existe des limitations au mélange en fonction des dimensions des micro-canaux et des viscosités des fluides à mélanger (cf. Chapitre 4). C'est alors la résistance mécanique des matériaux et du matériel (par exemple les pompes de mise en circulation des fluides ou le micro-mélangeur lui-même) qui devient limitative.

2.4.2.2.3. Division et recombinaison des flux

Le principe de ces mélangeurs est bien connu notamment dans les mélangeurs statiques à l'échelle macroscopique (Figure 2.4.7). Il repose sur la diminution des épaisseurs de fluides à la sortie du mélangeur. En effet, ces mélangeurs sont composés d'inserts de géométrie souvent complexe ayant pour objectif de diviser la veine fluide en plusieurs parties, qui sont elles-mêmes à nouveau divisées jusqu'à obtenir des strates de plus en plus fines, donc un mélange d'autant plus efficace.

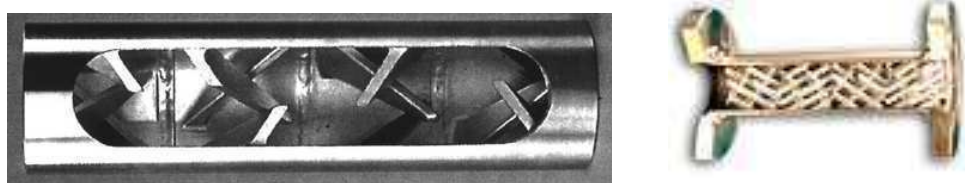


Figure 2.4.7. Exemples de mélangeur statique à l'échelle macroscopique : Sulzer® (gauche) et Kenics® (droite).

De nombreux micro-mélangeurs différents ont été développés sur ce principe de mélange (Figure 2.4.8).

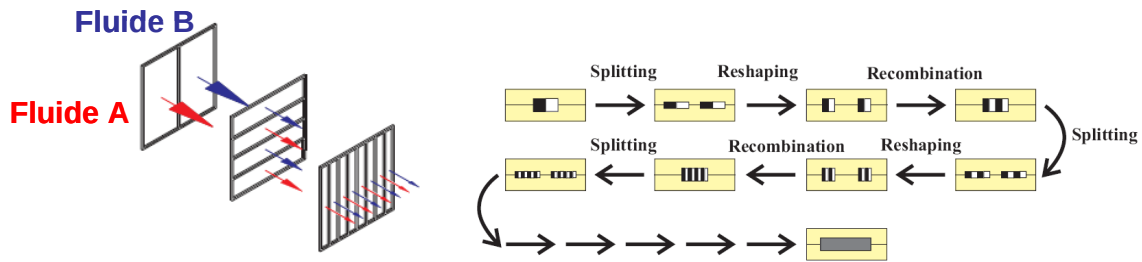


Figure 2.4.8. Principe d'un micro-mélangeur à division et recombinaison des flux⁵².

Ainsi, il est possible de trouver des micro-mélangeurs tridimensionnels en forme de F⁵⁴ (Figure 2.4.9, en haut à gauche), circulaire⁵⁵ (Figure 2.4.9, en haut à droite), en serpentin^{56,57} (Figure 2.4.9, en bas à gauche) ou en 'étoile'⁵⁸ (Figure 2.4.9, en bas à droite).

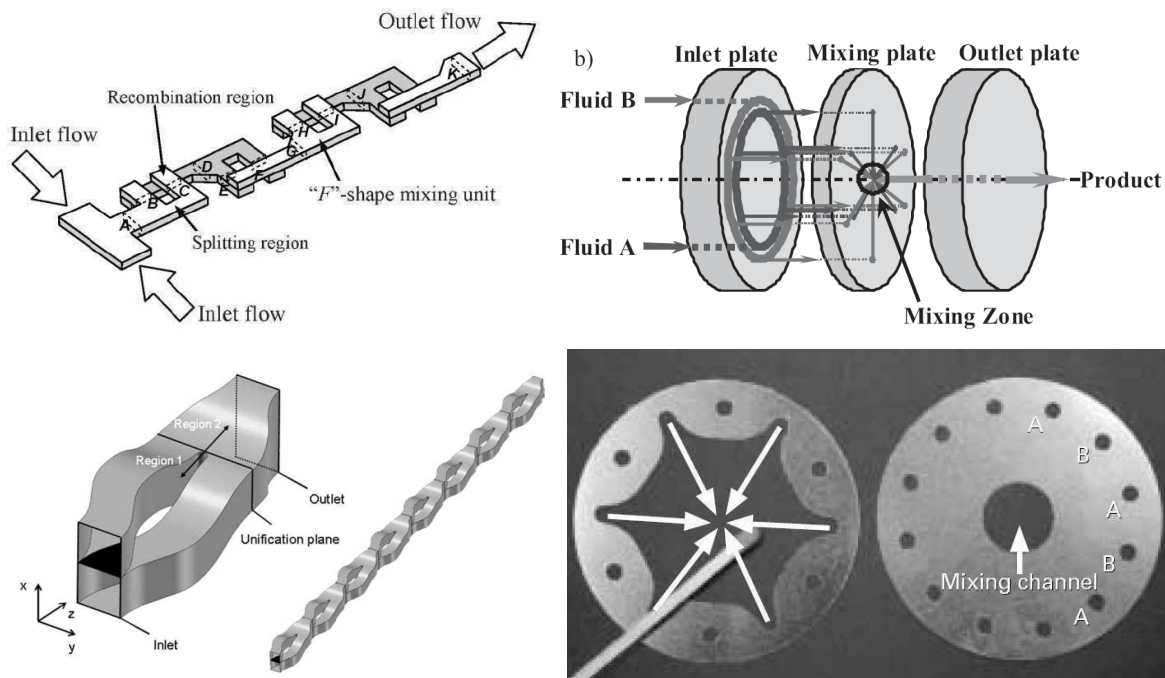


Figure 2.4.9. Différentes géométries de micro-mélangeurs à division et recombinaison des flux existantes.

De haut en bas et de gauche à droite : en F⁵⁴, circulaire⁵⁵ (KM-mixer), en serpentin^{56,57} (Caterpillar, IMM-Mainz) et en 'étoile'⁵⁸ (StarLam, IMM-Mainz).

L'avantage de ce type de micro-mélangeurs est sa capacité à être appliqué pour de l'expérimentation à haut débit. En effet, ces micro-mélangeurs sont très bien adaptés pour des circulations rapides de fluides (12 à 8000 L.h⁻¹ pour le StarLam par exemple). Ils permettent en outre d'obtenir des émulsions très facilement, avec un coût énergétique moindre que dans le cas d'un procédé plus classique (ultrasons, agitation...)^{59,60}.

2.4.2.2.4. Autres mises en contact

Hormis les micro-mélangeurs à contact frontal, à scission et à division et recombinaison des flux, il existe d'autres mélangeurs microfluidiques.

On peut citer les micro-mélangeurs à focalisation hydrodynamique des flux⁶¹⁻⁶⁵ (même si conceptuellement, ces derniers s'apparentent à des micro-mélangeurs à scission des flux) ou encore les micro-mélangeurs à collision des flux⁶⁶.

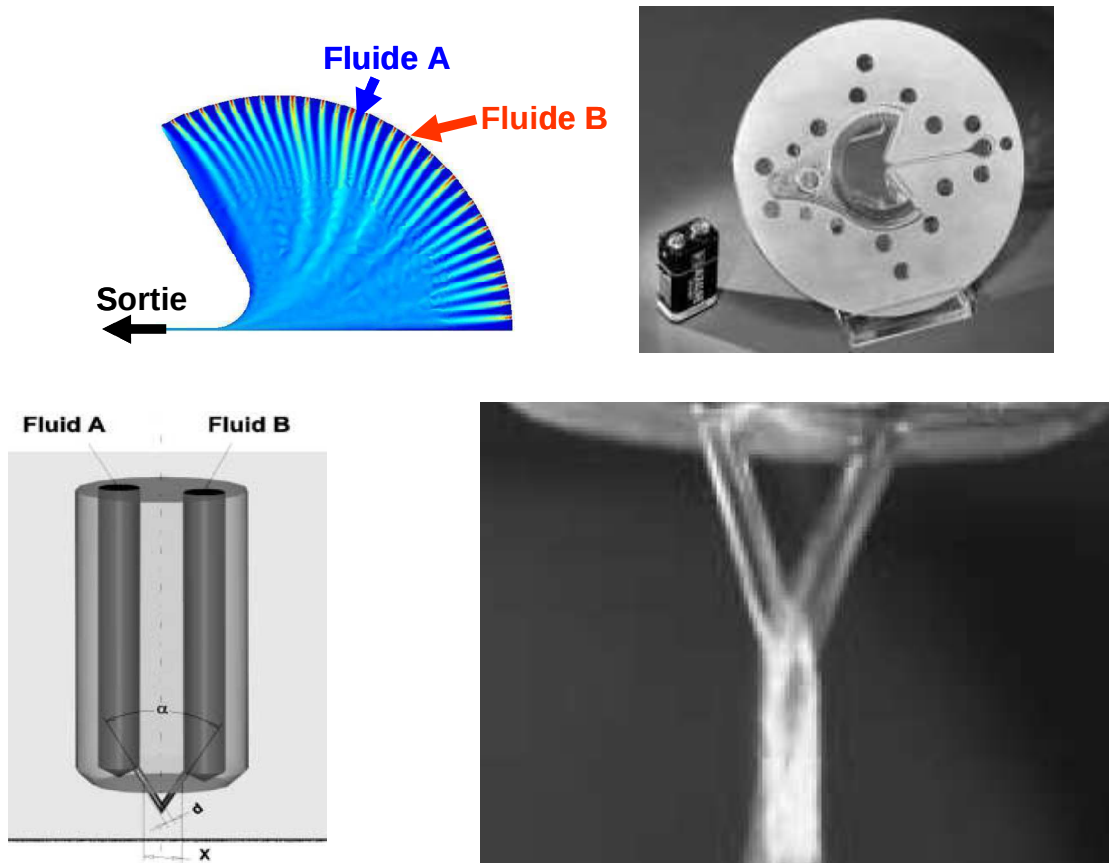


Figure 2.4.10. Exemples d'autres modes de mise en contact de fluides dans des micro-mélangeurs. Haut : à focalisation des flux – SFIMM SuperFocus (Sources : référence⁶⁴ et IMM) ; Bas : à collision des flux – Impinging-Jet Micro Mixer (Source : IMM).

2.4.3. Micro-échangeurs de chaleur

Les micro-échangeurs de chaleur sont utilisés pour transférer la chaleur d'un fluide à un autre à travers une 'barrière' solide. De ce fait, il est nécessaire d'avoir des surfaces de contact et des gradients de température suffisamment importants.

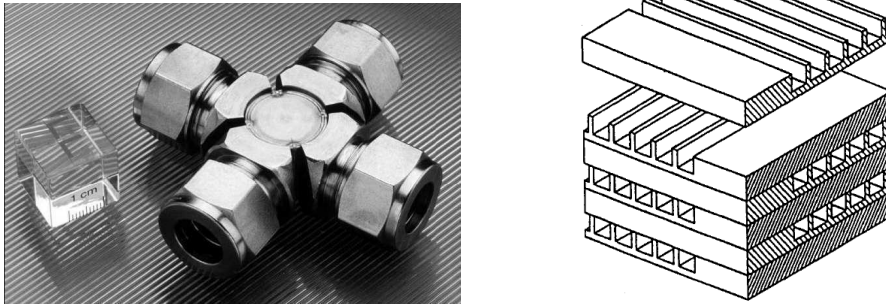


Figure 2.4.11. Exemple de micro-échangeur de chaleur à courant croisé⁶⁷.

La surface spécifique obtenue⁶⁸ peut aller jusqu'à $50\,000\text{ m}^2/\text{m}^3$ alors que celle d'un radiateur d'automobile est de $1\,000\text{ m}^2/\text{m}^3$. Ces microstructures sont utilisables pour le refroidissement de composants électroniques ou issus de l'aéronautique et de l'aérospatiale⁶⁸. D'autres appareils aux dégagements de chaleur plus intenses peuvent être refroidis par ces systèmes, comme les diodes laser⁶⁹ qui développent environ $14\,000\text{ W}/\text{cm}^2$ (contre $100\text{ W}/\text{cm}^2$ pour l'électronique)⁷⁰. La fabrication de ces micro-échangeurs est souvent basée sur l'empilement de feuilles micro-usinées (Figure 2.4.11). La largeur des canaux varie entre $10\text{ }\mu\text{m}$ et 1 mm ⁷⁰. On peut également trouver depuis peu des micro-échangeurs de chaleur en céramique⁷¹, permettant notamment de travailler à des températures élevées ou avec des milieux corrosifs pour lesquels les polymères ou les métaux ne sont pas très appropriés.

2.5. Applications des systèmes microfluidiques

Les techniques de microfabrication issues de l'industrie des semi-conducteurs sont devenues à ce point matures qu'elles sont maintenant utilisées dans d'autres domaines tels que la chimie, la biologie et le génie chimique. Quelques exemples sont présentés dans ce paragraphe.

2.5.1. Microsystèmes d'analyse intégrés

Le domaine des microsystèmes d'analyse intégrés, désigné par μ -TAS (Micro Total Analysis System en anglais) ou encore des 'laboratoires sur puce' subit depuis une dizaine d'années un essor très important^{72,73}. La miniaturisation des systèmes séparatifs constitue l'un des développements majeurs de la chimie analytique. En effet, le domaine des sciences de la séparation est continuellement en évolution pour répondre aux exigences des analyses de plus en plus complexes qui sont demandées aujourd'hui. La miniaturisation s'est ainsi développée

dans un premier temps comme une solution aux coûts élevés de certains réactifs chimiques ou biochimiques hautement spécialisés. Ensuite, cela s'est développé aux tailles extrêmement réduites de certains échantillons, surtout pour des applications dans des domaines différents^{74,75}, incluant la recherche thérapeutique⁷⁶, la génétique⁷⁷ et l'évolution des protéines par criblage⁷⁸.

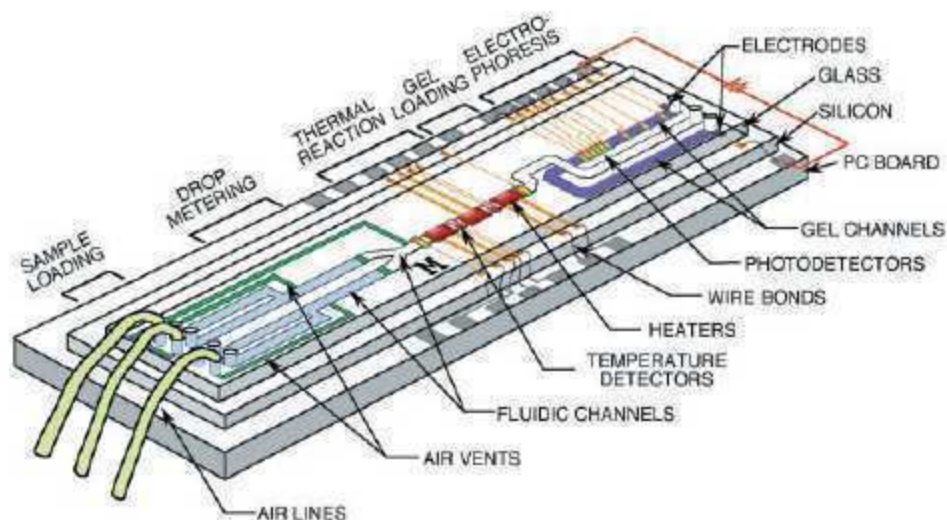


Figure 2.5.1. Schéma d'un système intégré pour l'analyse d'échantillons d'ADN⁷⁹.

Mais, il s'est avéré rapidement que la miniaturisation permettait également d'accroître les performances des méthodes analytiques en terme de potentiel de séparation, de qualité de séparation, de durée d'analyse et par conséquent de coût d'analyse.

2.5.2. Génération de gouttelettes

Cette approche des systèmes microfluidiques est une des plus étudiées depuis maintenant sept ans.

La génération de gouttelettes s'effectue habituellement par agitation mécanique vigoureuse. Les systèmes microfluidiques offrent une alternative aux systèmes classiques. Pour cela, il existe différentes techniques d'émulsifications microfluidiques.

2.5.2.1. Utilisation d'une membrane

Le procédé d'émulsification à travers une membrane a été développé par Nakashima⁸⁰. Une phase est forcée à passer à travers les micropores d'une membrane et est ainsi dispersée dans une phase continue. La taille des gouttes formées dépend de la taille des pores. L'un des

intérêts majeurs de la technique est qu'elle permet un gain d'énergie par rapport aux techniques usuelles d'émulsion par agitation mécanique.

2.5.2.2. Utilisation de micro-canaux

Nakajima a lui proposé une technique d'émulsion à travers des micro-canaux⁸¹. Celle-ci permet la préparation d'émulsions (gouttelettes de 1 à 100 microns de diamètre) dont le coefficient de variation (CV) est approximativement de 5%. La formation des gouttes a fait l'objet d'études théoriques^{82,83}.

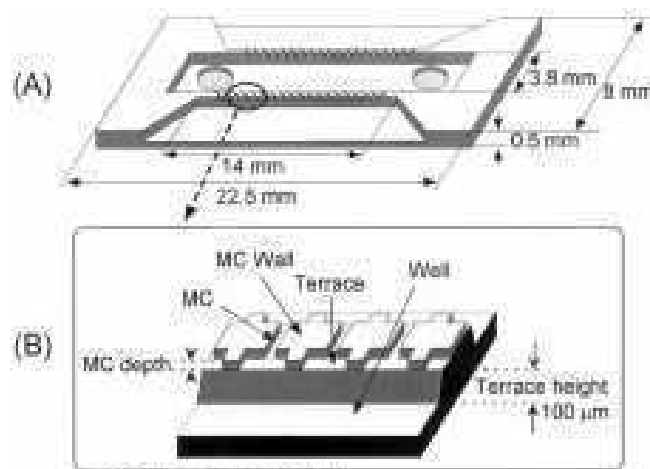


Figure 2.5.2. Schéma du système microfluidique d'émulsification par micro-canaux.

Par exemple, le microsystème de Sugiura et al. (Figure 2.5.2, A) est constitué d'un canal principal (3,8 mm x 14 mm) dans lequel s'écoule la phase continue. Sur les bords de ce canal (Figure 2.5.2, B), débouchent une multitude de micro-canaux en terrasse (32 µm de large, 2 µm de haut et 25 µm de long) dans lesquels s'écoule la phase dispersée.

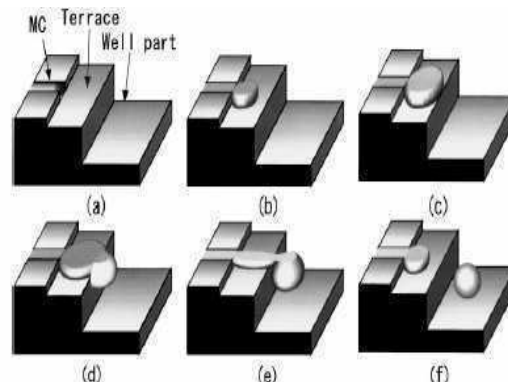


Figure 2.5.3. Mécanisme de formation des gouttes sur terrasse.

La terrasse sur laquelle se forment les gouttes joue un rôle majeur pour l'obtention d'émulsions monodisperses (Figure 2.5.3). Le mécanisme de formation est dominé par la tension de surface⁸⁴. La technique est par conséquent peu coûteuse en énergie. Cependant les volumes produits sont très faibles, de l'ordre du millilitre par heure.

2.5.2.3. Utilisation d'une jonction en T

Thorsen⁸⁵ a été le premier à utiliser une jonction en T pour produire des émulsions (Figure 2.5.4) et a été rapidement suivi par d'autres équipes pour produire des gouttes⁸⁵⁻⁸⁸. Les dimensions caractéristiques des canaux varient ordinairement de quelques dizaines à quelques centaines de microns.

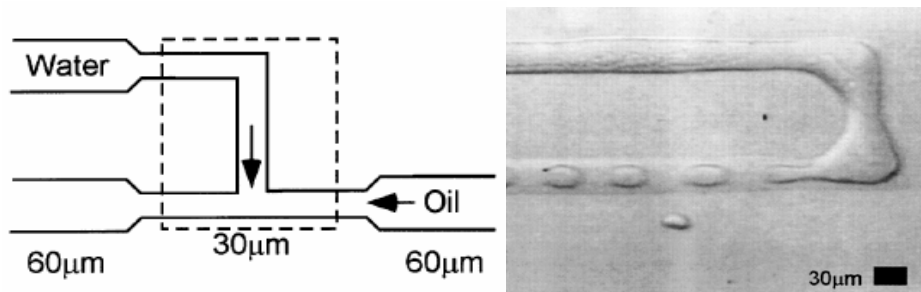


Figure 2.5.4. Exemple de jonction en T⁸⁵.

Des systèmes microfluidiques plus complexes ont été élaborés afin de contrôler la polydispersité d'émulsions multiples (Figure 2.5.5). En garantissant une fréquence constante de formation des gouttes, ces microsystèmes permettent en effet de contrôler l'encapsulation des gouttelettes de taille monodisperse.

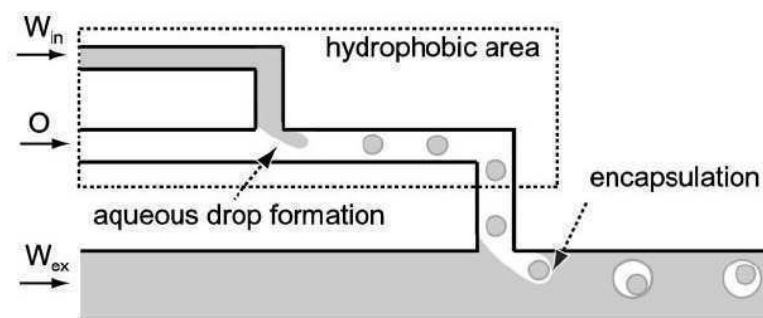


Figure 2.5.5. Schéma de la formation d'émulsions doubles W/O/W⁸⁹. W_{in} : phase aqueuse interne. O : phase organique. W_{ex} : phase aqueuse externe.

2.5.2.4. Systèmes microfluidiques à focalisation hydrodynamique et axisymétrique co-courant

Les systèmes microfluidiques de type focalisation hydrodynamique (Microfluidic Flow-focusing Device – MFFD) sont largement utilisés pour générer des émulsions^{86,90,91} ou des bulles⁹⁰. Au passage d'un orifice situé en face du canal central, la phase dispersée est pincée de part et d'autre par la phase continue (focalisation hydrodynamique) ce qui entraîne la formation de gouttelettes (Figure 2.5.6).

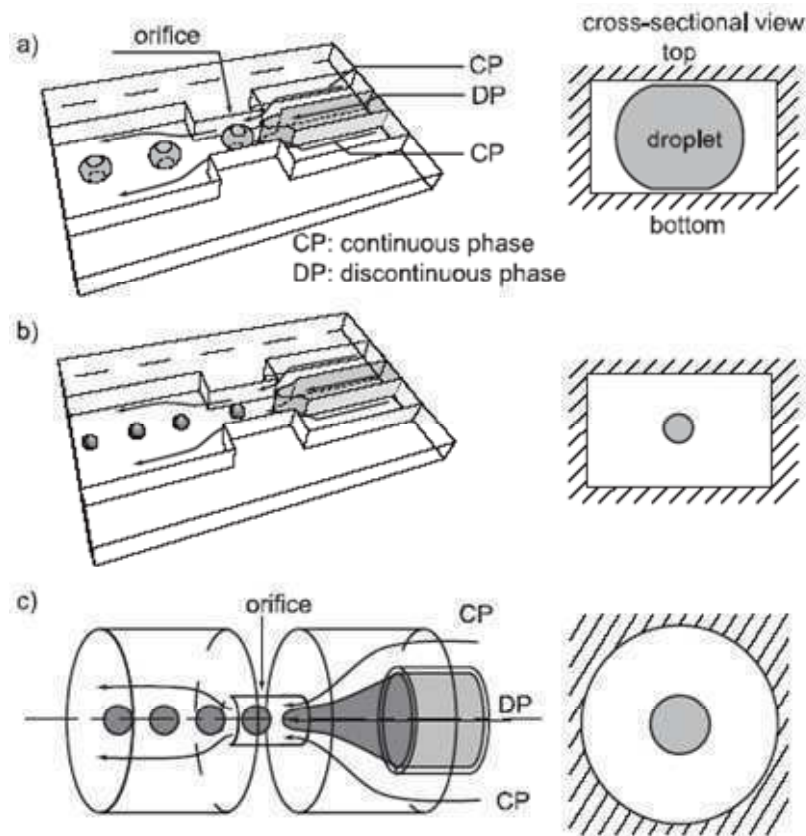


Figure 2.5.6. Exemples de MFFD (a et b) et d'AFFD (c).

Les MFFD sont généralement de forme rectangulaire. En conséquence, les gouttes ont tendance à mouiller les parois (Figure 2.5.6.a). Il est possible d'obtenir des gouttes de plus petites tailles, mais en augmentant le débit de la phase continue (Figure 2.5.6.b). Des fuites peuvent alors apparaître. Une autre solution consiste à réaliser un système axisymétrique (Axisymmetric Flow-Focusing Device – AFFD, Figure 2.5.6.c) basé sur le même principe que le MFFD, mais dans lequel l'orifice est aligné sur l'axe du cylindre, comme l'a fait Takeuchi⁹².

2.5.2.5. Utilisation d'aiguilles

L'insertion d'une aiguille dans un tube est un système extrêmement simple comparé aux systèmes microfluidiques précédents (Figure 2.5.7 et Figure 2.5.8). Ainsi, quelques groupes commencent à adopter celui-ci pour la génération de gouttes^{93,94}.

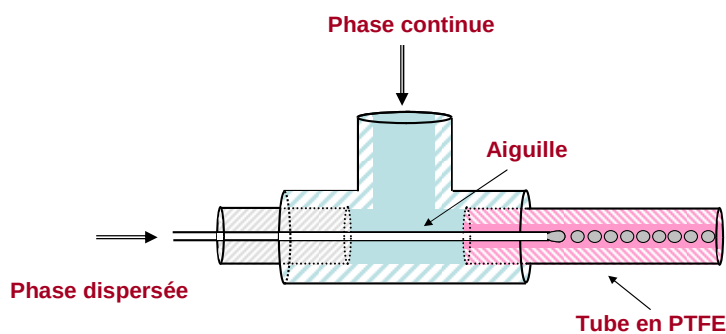


Figure 2.5.7. Schéma du système microfluidique utilisé par Serra et al.⁹³.



Figure 2.5.8. Photo d'un système microfluidique comprenant une aiguille dans un tube capillaire⁹⁴.

Les gouttelettes sont générées au centre, ce qui permet d'éviter de mouiller la paroi du tube et de modifier les propriétés de tension de surface.

2.5.3. Génie chimique

De plus en plus de systèmes chimiques, notamment organiques, sont testés dans les systèmes microfluidiques⁹⁵.

Parmi les principales réactions chimiques étudiées dans des micro-réacteurs, on peut citer les réactions de Wittig⁹⁶, de Knoevenagel⁹⁶, d'addition de Michael⁹⁶, de Diels–Alder⁹⁷, de couplage de Suzuki⁹⁶. Fluoruration⁹⁸⁻¹⁰⁰, chloration¹⁰⁰, nitration¹⁰¹, hydrogénation^{102,103} et oxydation^{104,105} ont aussi très largement fait l'objet de publications.

Les micro-réacteurs permettent de travailler dans des conditions de sécurité quasi maximales mais aussi d'augmenter la sélectivité chimique des réactions¹⁰⁶. Certaines réactions de chimie organique peuvent être violentes, exothermiques et parfois même explosives. Il devient alors

important de contrôler la température dans les réacteurs¹⁰⁷. Les microstructures véhiculent localement des quantités beaucoup moins importantes de réactif que les procédés classiques, l'élévation de température devient alors facilement gérable. Rappelons que les rapports surface sur volume élevés permettent d'obtenir des capacités de transferts très importants.

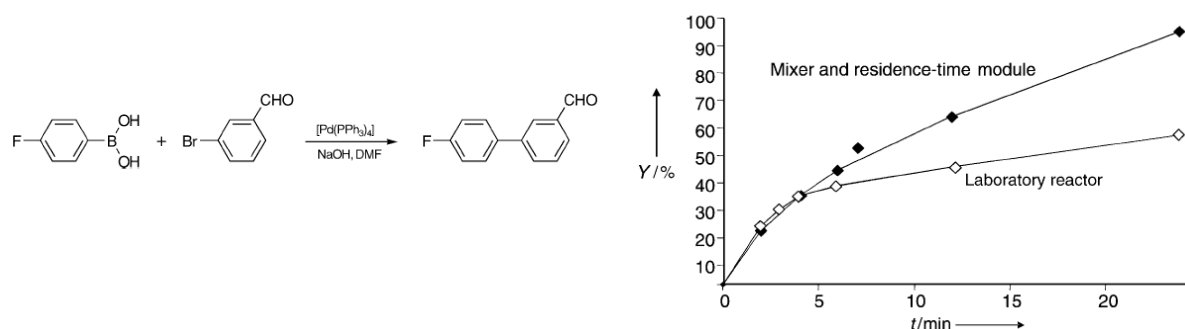


Figure 2.5.9. Exemple de couplage de Suzuki (gauche). Comparaison de la cinétique de réaction en micro-réacteur et en réacteur fermé (droite)^{31,95}.

Par exemple, la réduction d'une cétone par un réactif de grignard est très exothermique. Ce réactif est en fait un composé organométallique très facilement décomposable en présence d'eau et cette réaction d'hydrolyse peut être explosive. Nous pouvons imaginer que la défaillance d'un système de contrôle ou de régulation peut permettre la destruction du réactif, très dangereux pour la sécurité des procédés. Dans les procédés existants, la température de réaction est abaissée à $-40^{\circ}C$. Depuis quelques années, la société Merck a remplacé son procédé discontinu par une unité de micro-réacteurs permettant ainsi d'augmenter la production tout en diminuant les risques d'explosion¹⁰⁸.

3. Les systèmes microfluidiques : de nouveaux outils en génie de la polymérisation ?

Concernant la synthèse macromoléculaire, les caractéristiques énumérées précédemment peuvent permettre d'améliorer de façon significative le contrôle des réactions de polymérisation¹⁰⁹. En effet, ces dernières peuvent être très exothermiques puisque certaines enthalpies de réaction atteignent jusqu'à 100 kJ.mol^{-1} . Elles peuvent également être fortement tributaires des transports diffusionnels de matière car, d'une part, les cinétiques mises en jeu sont très rapides, et d'autre part, la viscosité du milieu réactionnel peut augmenter jusqu'à 7 ordres de grandeur comme dans le cas des procédés en masse (cas des polymérisations en

chaîne et par étape). Par ailleurs, les polymérisations en phase hétérogène sont fortement dépendantes de l'aire interfaciale entre les fluides immiscibles. Notons toutefois que même pour des polymérisations en phase homogène, compte tenu du fait de la différence entre les propriétés physiques du monomère et de son polymère, le polymère devient à un certain point immiscible avec son monomère générant ainsi intrinsèquement un milieu hétérogène (cas des polymères semi-cristallins). Par conséquent, l'utilisation de ces systèmes microfluidiques permet d'éviter, ou tout au moins de réduire significativement, l'emballement thermique du réacteur et l'effet Trommsdorff. Ces deux phénomènes affectent de façon notable la masse moléculaire et la distribution des masses du polymère synthétisé, en augmentant l'indice de polymolécularité, et entraînent ainsi une perte de contrôle de la synthèse macromoléculaire.

Un autre avantage de mettre en oeuvre des réactions de polymérisation dans des systèmes microfluidiques concerne la possibilité de confiner ces réactions dans des volumes extrêmement faibles et de géométries bien déterminées. De plus, il est possible d'obtenir des particules de polymère (billes ou capsules) de différentes tailles (d'une dizaine à plusieurs centaines de micromètres), de différentes formes (sphérique, cylindrique, discoïde) et de différentes morphologies (cœur-écorce, multi-cœurs...) à partir d'une émulsion microfluidique polymérisable^{93,109-113}.

C'est ainsi que nous allons voir comment tirer profit des avantages des systèmes microfluidiques vis-à-vis des phénomènes inhérents à la polymérisation radicalaire et pourquoi ces systèmes peuvent devenir de nouveaux outils en génie de la polymérisation. Ces outils de procédé vont donc faire l'objet d'études à partir d'une application : la synthèse de polymères et copolymères à blocs par une technique de polymérisation encore inexplorée en microsystemes qu'est la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en milieu homogène.

4. Références

- [1] Wang, A. R.; Zhu, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 925-929.
- [2] Nicolas, J.; Charleux, B.; Magnet, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 4142-4153.
- [3] Wang, Y.; Hutchinson, R. A.; Cunningham, M. F. *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, 290, 230-241.
- [4] Karaky, K.; Péré, E.; Pouchan, C.; Garay, H.; Khoukh, A.; François, J.; Desbrières, J.; Billon, L. *New J. Chem.* **2006**, 30, 698 - 705.
- [5] Karaky, K.; Péré, E.; Pouchan, C.; Desbrières, J.; Dérail, C.; Billon, L. *Soft Matter* **2006**, 2, 770-778.
- [6] Smulders, W. W.; Jones, C. W.; Schork, F. J. *Macromolecules* **2004**, 37, 9345-9354.
- [7] Smulders, W. W.; Jones, C. W.; Schork, F. J. *AIChE J.* **2005**, 51, 1009-1021.
- [8] Kim, D.-M.; Nauman, E. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 1856-1862.
- [9] Poormahdian, S.; Bataille, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 75, 833-842.
- [10] Beuermann, S.; Buback, M.; Gadermann, M.; Jürgens, M.; Saggi, D. P. *J. of Supercritical Fluids* **2006**, 39, 246-252.
- [11] Shen, Y.; Zhu, S.; Pelton, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 956-959.
- [12] Shen, Y.; Zhu, S. *AIChE J.* **2002**, 48, 2609-2619.
- [13] Noda, T.; Grice, A. J.; Levere, M. E.; Haddleton, D. M. *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 2321-2330.
- [14] Document E.N.S.P.M.
- [15] Schulz, G. V.; Haborth, G. *Makromol. Chem.* **1948**, 1, 106-139.
- [16] Engler, M.; Kockmann, N.; Kiefer, T.; Woias, P. *Chem. Eng. J.* **2004**, 101, 315-322.
- [17] Gates, B. D.; Xu, Q.; Stewart, M.; Ryan, D.; Willson, C. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1171-1196.
- [18] Abgrall, P.; Gué, A.-M. *J. Micromech. Microeng.* **2007**, 17, R15-R49.
- [19] Pfalher, J.; Harley, J.; Bau, H. H.; Zemel, J. *Sensors Actuators A* **1990**, A21-A23, 431-434.
- [20] Urbanek, W.; Zemel, J. N.; Bau, H. H. *J. Micromech. Microeng.* **1993**, 3, 206-208.
- [21] Duffy, D. C.; McDonald, J. C.; Schueller, O. J. A.; Whitesides, G. M. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 4974-4984.
- [22] Hong, S. M.; Kim, S. H.; Kim, J. H.; Hwang, H. I. *Journal of Physics: Conference Series* **2006**, 34, 656-661.
- [23] Bhushan, B.; Hansford, D.; Lee, K. K. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2006**, 24, 1197-1202.
- [24] Renaud, L., "Etudes de systèmes microfluidiques : Application à l'électrophorèse sur puces polymères", Thèse Université Claude Bernard - Lyon 1, **2004**.
- [25] McDonald, J. C.; Duffy, D. C.; Anderson, J. R.; Chiu, D. T.; Wu, H.; Schueller, O. J. A.; Whitesides, G. M. *Electrophoresis* **2000**, 21, 27-40.
- [26] Becker, H.; Gärtner, C. *Electrophoresis* **2000**, 21, 12-26.
- [27] Henry, A. C.; Tutt, T. J.; Galloway, M.; Davidson, Y. Y.; McWhorter, C. S.; Soper, S. A.; McCarley, R. L. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 5331-5337.
- [28] Becker, H.; Locascio, L. E. *Talanta* **2002**, 56, 267-287.
- [29] Ehrfeld, W.; Bley, P.; Götz, F.; Hagmann, P.; Maner, A.; Mohr, J.; Moser, H. O.; Münchmeyer, D.; Schelb, W.; Schmidt, D.; Becker, E. W. In *Proceedings of IEEE Micro Robots and Teleoperator Workshop*: Hyannis, Cape Cod MA, USA., **1987**; p 1.
- [30] Madou, M. J. In *The MEMS handbook*; Press, C., Ed.: New-York, **2002**; pp 17.11-17.65.
- [31] Ehrfeld, W.; Hessel, V.; Löwe, H. *Microreactors*; WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, **2000**.

- [32] Iwasaki, T.; Nagaki, A.; Yoshida, J.-I. *Chem. Commun.* **2007**, 12, 1263-1265.
- [33] Russum, J. P.; Jones, C. W.; Schork, F. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 2484-2493.
- [34] Yang, J.; Wang, W.; Sazio, P. J. A.; Howdle, S. M. *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 663-667.
- [35] Zhao, Y.; Chen, G.; Yuan, Q. *AIChE J.* **2006**, 52, 4052-4060.
- [36] Horiuchi, K.; Dutta, P.; Richards, C. *Microfluid Nanofluid* **2007**, 3, 347-358.
- [37] Mao, H.; Yang, T.; Cremer, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4432-4435.
- [38] Tsai, J. H.; Lin, L. *Sensors Actuators A* **2002**, 97-98, 665-671.
- [39] Rife, J. C.; Bell, M. I.; Horwitz, J. S.; Kabler, M. N.; Auyeung, R. C. Y.; Kim, W. J. *Sensors Actuators A* **2000**, 86, 135-140.
- [40] Jacobson, S. C.; McKnight, T. E.; Ramsey, J. M. *Anal. Chem.* **1999**, 71, 4455-4459.
- [41] Bau, H. H.; Zhong, J.; Yi, M. *Sensors Actuators B* **2001**, 79, 207-215.
- [42] Lee, Y.-K.; Deval, J.; Tabeling, P.; Ho, C.-M. In *14th IEEE Workshop on MEMS: Interlaken, Switzerland*, **2001**.
- [43] Gad-el-Hak, M. *The MEMS Handbook*; CRC Press, **2002**.
- [44] Nguyen, N.-T.; Wu, Z. *J. Micromech. Microeng.* **2005**, 15, R1-R16.
- [45] Hessel, V.; Löwe, H.; Schönfeld, F. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, 60, 2479 – 2501.
- [46] Kamholz, A. E.; Weigl, B. H.; Finlayson, B. A.; Yager, P. *Anal. Chem.* **1999**, 71, 5340-5347.
- [47] Gobby, D.; Angeli, P.; Gavrilidis, A. *J. Micromech. Microeng.* **2001**, 11, 126-132.
- [48] Wong, S. H.; Ward, M. C. L.; Wharton, C. W. *Sensors and Actuators B* **2004**, 100, 359-379.
- [49] Yue, J.; Chen, G.; Yuan, Q. *Chem. Eng. J.* **2004**, 102, 11-24.
- [50] Hessel, V.; Ehrfeld, W.; Golbig, K.; Haverkamp, V.; Löwe, H.; Richter, T. In *Process Miniaturisation: 2nd International Conference on Microréaction Technology, IMRET 2*; Ehrfeld, W., Ed.: New Orleans, USA, **1998**.
- [51] Wörz, O.; Jäckel, K. P.; Richter, T.; Wolf, A. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 1029-1033.
- [52] Ehrfeld, W.; Hessel, V.; Löwe, H. In *Microréactors*; WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, **2000**; Vol. 3, pp 41-86.
- [53] Bessoth, F. G.; deMello, A. J.; Manz, A. *Anal. Commun.* **1999**, 36, 213-215.
- [54] Kim, D. S.; Lee, S. H.; Kwon, T. H.; Ahn, C. H. *Lab Chip* **2005**, 5, 739-747.
- [55] Nagasawa, H.; Aoki, N.; Mae, K. *Chem. Eng. Technol.* **2005**, 28, 324-330.
- [56] Schönfeld, F.; Hessel, V.; Hofmann, C. *Lab Chip* **2004**, 4, 65-69.
- [57] Hardt, S.; Pennemann, H.; Schönfeld, F. *Microfluid Nanofluid* **2006**, 2, 237-248.
- [58] Kirschneck, D.; Tekautz, G. *Chem. Eng. Technol.* **2007**, 30, 305-308.
- [59] Haverkamp, V.; Ehrfeld, W.; Gebauer, K.; Hessel, V.; Löwe, H.; Richter, T.; Wille, C. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 364, 617-624.
- [60] Pennemann, H.; Hardt, S.; Hessel, V.; Löb, P.; Weise, F. *Chem. Eng. Technol.* **2005**, 28, 501-508.
- [61] Knight, J. B.; Vishwanath, A.; Brody, J. P.; Austin, R. H. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 80, 3863-3866.
- [62] Hessel, V.; Hardt, S.; Löwe, H.; Schönfeld, F. *AIChE J.* **2003**, 49, 566-577.
- [63] Drese, K. S. *Chem. Eng. J.* **2004**, 101, 403-407.
- [64] Serra, C.; Sary, N.; Schlatter, G.; Hadziioannou, G.; Hessel, V. *Lab Chip* **2005**, 5, 966-973.
- [65] Serra, C.; Schlatter, G.; Sary, N.; Schönfeld, F.; Hadziioannou, G. *Microfluidics and Nanofluidics* **2007**, 3, 451-461.
- [66] Hessel, V.; Löwe, H. *Chem. Eng. Technol.* **2003**, 26, 531-544.
- [67] Brandner, J. J.; Bohn, L.; Henning, T.; Schygulla, U.; Schubert, K. *Heat Transfer Engineering* **2007**, 28, 761 - 771.
- [68] Friedrich, C. R.; Kang, S. D. *Precision Engineering* **1994**, 16, 56-59.

- [69] Weisberg, A.; Bau, H. H.; Zemel, J. *Int. J. Heat Mass Transfer* **1992**, 35, 2465-2474.
- [70] Sunden, B.; Faghri, M.; Kenyon, E. J. *Advances in Engineering Heat Transfer* **1995**, 3-23.
- [71] Alm, B.; Imke, U.; Knitter, R.; Schygulla, U.; Zimmermann, S. *Chem. Eng. J.* **2007**, *In Press, Accepted Manuscript*.
- [72] Reyes, D. R.; Iossifidis, D.; Auroux, P.-A.; Manz, A. *Anal. Chem.* **2002**, 74, 2623-2636.
- [73] Auroux, P.-A.; Iossifidis, D.; Reyes, D. R.; Manz, A. *Anal. Chem.* **2002**, 74, 2637-2652.
- [74] Dittrich, P. S.; Tachikawa, K.; Manz, A. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 3887-3908.
- [75] Griffiths, A. D.; Tawfik, D. S. *Trends in Biotechnology* **2006**, 24, 395-402.
- [76] Gascoyne, P.; Satayavivad, J.; Ruchirawat, M. *Acta Tropica* **2004**, 89, 357-369.
- [77] Sun, Y.; Wok, Y. C. *Anal. Chim. Acta* **2006**, 556, 80-96.
- [78] Kelly, B. T.; Baret, J.-C.; Taly, V.; Griffiths, A. D. *Chem. Commun.* **2007**, 1773-1788.
- [79] Burns, M. A.; Johnson, B. N.; Brahmasandra, S. N.; Handique, K.; Webster, J. R.; Krishnan, M.; Sammarco, T. S.; Man, P. M.; Jones, D.; Heldsinger, D.; Mastrangelo, C. H.; Burke, D. T. *Science* **1998**, 282, 484-487.
- [80] Nakashima, T.; Shimizu, M.; Kukizaki, M. *Key Eng. Mater.* **1991**, 61/62, 513-516.
- [81] Kawakatsu, T.; Kikushi, Y.; Nakajima, M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1997**, 74, 317-321.
- [82] Sugiura, S.; Nakajima, M.; Seki, M. *Langmuir* **2002**, 18, 3854-3859.
- [83] Sugiura, S.; Nakajima, M.; Seki, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 8233-8238.
- [84] Sugiura, S.; Nakajima, M.; Iwamoto, S.; Seki, M. *Langmuir* **2001**, 17, 5562-5566.
- [85] Thorsen, T.; Roberts, R. W.; Arnold, F. H.; Quake, S. R. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 4163-4166.
- [86] Cygan, Z. T.; Cabral, J. T.; Beers, K. L.; Amis, E. J. *Langmuir* **2005**, 21, 3629-3634.
- [87] Nisisako, T.; Torii, T.; Higuchi, T. *Chem. Eng. J.* **2004**, 101, 23-29.
- [88] Garstecki, P.; Fuerstman, M. J.; Stone, H. A.; Whitesides, G. M. *Lab Chip* **2006**, 6, 437-446.
- [89] Nisisako, T.; Okushima, S.; Torii, T. *Soft Matter* **2005**, 1, 23-27.
- [90] Tan, Y. C.; Cristini, V.; Lee, A. P. *Sensors and Actuators B* **2006**, 114, 350-356.
- [91] Seo, M.; Nie, Z.; Xu, S.; Mok, M.; Lewis, P. C.; Graham, R.; Kumacheva, E. *Langmuir* **2005**, 21, 11614-11622.
- [92] Takeuchi, S.; Garstecki, P.; Weibel, D. B.; Whitesides, G. M. *Adv. Mater.* **2005**, 17.
- [93] Serra, C.; Berton, N.; Bouquey, M.; Prat, L.; Hadziioannou, G. *Langmuir* **2007**, 23, 7745-7750.
- [94] Quevedo, E.; Steinbacher, J.; McQuade, D. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10498-10499.
- [95] Jähnisch, K.; Hessel, V.; Löwe, H.; Baerns, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 406 – 446.
- [96] Fletcher, P. D. I.; Haswell, S. J.; Pombo-Villar, E.; Warrington, B. H.; Watts, P.; Wong, S. Y. F.; Zhang, X. *Tetrahedron* **2002**, 58, 4735-4757.
- [97] Fernandez-Suarez, M.; Wong, S. Y. F.; Warrington, B. H. *Lab Chip* **2002**, 2, 170.
- [98] Chambers, R. D.; Spink, R. C. H. *Chem. Commun.* **1999**, 883-884.
- [99] Jähnisch, K.; Baerns, M.; Hessel, V.; Ehrfeld, W.; Haverkamp, V.; Löwe, H.; Wille, C.; Guber, A. *J. Fluorine Chem.* **2000**, 105, 117-128.
- [100] Löb, P.; Löwe, H.; Hessel, V. *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 1677-1694.
- [101] Burns, J. R.; Ramshaw, C. *Trans. Inst. Chem. Eng. Part A* **1998**, 77, 206.
- [102] Kobayashi, J.; Mori, Y.; Kobayashi, S. *Chem. Commun.* **2005**, 2567-2568.
- [103] Yoswathananont, N.; Nitta, K.; Nishiuchi, Y.; Sato, M. *Chem. Commun.* **2005**, 40-42.

- [104] Veser, G. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 1265-1273.
- [105] Kestenbaum, H.; Lange de Oliveira, A.; Schmidt, W.; Schuth, F.; Ehrfeld, W.; Gebauer, K.; Löwe, H.; Richter, T.; Lebedez, D.; Untiedt, I.; Zuchner, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 710-719.
- [106] Yoshida, J.; Nagaki, A.; Iwasaki, T.; Suga, S. *Chem. Eng. Technol.* **2005**, 28, 259-266.
- [107] Krummradt, H.; Kopp, U.; Stoldt, J. In *Microreaction Technology: 3rd International Conference on Microreaction Technology - IMRET 3*; Ehrfeld, W., Ed.; Springer-Verlag, Berlin, **2000**.
- [108] Koop, U.; Krummradt, H.; Schwarz, M.; Stoldt, J.; Eckstein, J.; Zehner, S.; Melichar, W. Brevet WO0151434, **2001**.
- [109] Hessel, V.; Löwe, H.; Serra, C.; Hadziioannou, G. *Chem. Ing. Tech.* **2005**, 77, 1693-1714.
- [110] Utada, A. S.; Lorenceau, E.; Link, D. R.; Kaplan, P. D.; Weitz, D. A. *Science* **2005**, 308, 537-541.
- [111] Dendukuri, D.; Pregibon, D. C.; Collins, J.; Hatton, T. A.; Doyle, P. S. *Nat. Mater.* **2006**, 5, 365-369.
- [112] Mason, B. P.; Price, K. E.; Steinbacher, J. L.; Bogdan, A. R.; McQuade, D. T. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2300-2318.
- [113] Steinbacher, J. L.; McQuade, D. T. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2006**, 44, 6505-6533.

Chapitre 2

Principaux outils

-- Chapitre 2 --

Description et caractérisation des principaux outils

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans *Macromolecular Reaction Engineering* (Annexe 5).

INTRODUCTION	46
1. RÉACTEURS	46
1.1. RÉACTEUR FERMÉ	46
1.2. MICRO-RÉACTEURS	47
1.2.1. Description	47
1.2.2. Caractérisation hydrodynamique : distribution des temps de séjour	52
2. MICRO-MÉLANGEURS	59
2.1. DESCRIPTION	59
2.1.1. Jonction en Té	59
2.1.2. High Pressure Interdigital Multilamination Micromixer (HPIMM)	60
2.1.3. LH2	62
2.1.4. Caterpillar	64
2.2. CARACTÉRISATION	65
2.2.1. Nombres de Reynolds	65
2.2.2. Classement des micro-mélangeurs	68
3. OUTILS D'ANALYSES	68
3.1. CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STÉRIQUE CONVENTIONNELLE	69
3.1.1. Introduction	69
3.1.2. Principes	69
3.1.3. Calibrations	71
3.1.4. Appareillage	73
3.2. CES EN LIGNE – CORSEMP	75
3.2.1. Caractérisation en ligne : bref état de l'art	75
3.2.2. Description	77
3.2.3. Applications en génie de la polymérisation	85
3.3. DIFFUSION DE LA LUMIÈRE (DDL)	88
3.4. RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)	88
3.5. RHÉOMÉTRIE	89
3.6. SPECTROPHOTOMÉTRIE	90
4. CONCLUSION	90
5. RÉFÉRENCES	91

Introduction

La particularité de ce travail de thèse réside dans l'utilisation d'outils non conventionnels. Dans la première partie du manuscrit, nous avons évoqué les différents procédés de polymérisation radicalaire mais également les avantages des systèmes microfluidiques vis-à-vis de la polymérisation. Au regard des conclusions apportées, il a donc été choisi de travailler dans des micro-réacteurs tubulaires en continu et d'étudier l'efficacité de différents micro-mélangeurs. Ces éléments constituent la base du projet. À cela, est venue se greffer une méthode de caractérisation des polymères encore jamais exploitée en procédé continu : la chromatographie d'exclusion stérique. Le système développé, 'baptisé' CORSEMP (*Continuous Online Rapid Size Exclusion chromatography Monitoring of Polymerizations*), permet le suivi en ligne de la polymérisation par des prélèvements automatisés des (co)polymères synthétisés en micro-réacteur(s) tubulaire(s).

Dans ce chapitre, vont donc être présentés tous les outils utilisés, en l'occurrence les réacteurs, les micro-mélangeurs et le système de caractérisation en ligne. La description du matériel ainsi que leur caractérisation seront développées. Des méthodes d'analyses plus 'classiques' ont été également utilisées et seront présentées à la fin de ce chapitre.

1. Réacteurs

1.1. Réacteur fermé

Les réacteurs fermés utilisés pour les expériences menées sont des tubes en verre borosilicaté, appelés tubes Schlenk, schématisés sur la Figure 1.1.1. Le volume total du réacteur est gardé constant pour chacune des expériences et le volume de solution initiale de polymérisation est également gardé constant autant que possible afin de ne pas influencer sur les résultats. Le diamètre interne des tubes a été estimé à 25 mm.

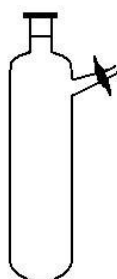


Figure 1.1.1. Schéma du tube Schlenk.

Pour tous les résultats présentés dans ce manuscrit, les réacteurs fermés n'ont pas été agités afin de n'étudier que les phénomènes de diffusion.

1.2. Micro-réacteurs

1.2.1. Description

1.2.1.1. Vue d'ensemble du banc de polymérisation

Le montage du système microfluidique utilisé au cours de ce travail de thèse est composé de nombreux éléments, qui sont décrits un par un à la suite de ce paragraphe. La vue d'ensemble du montage est visible sur la Figure 1.2.1.

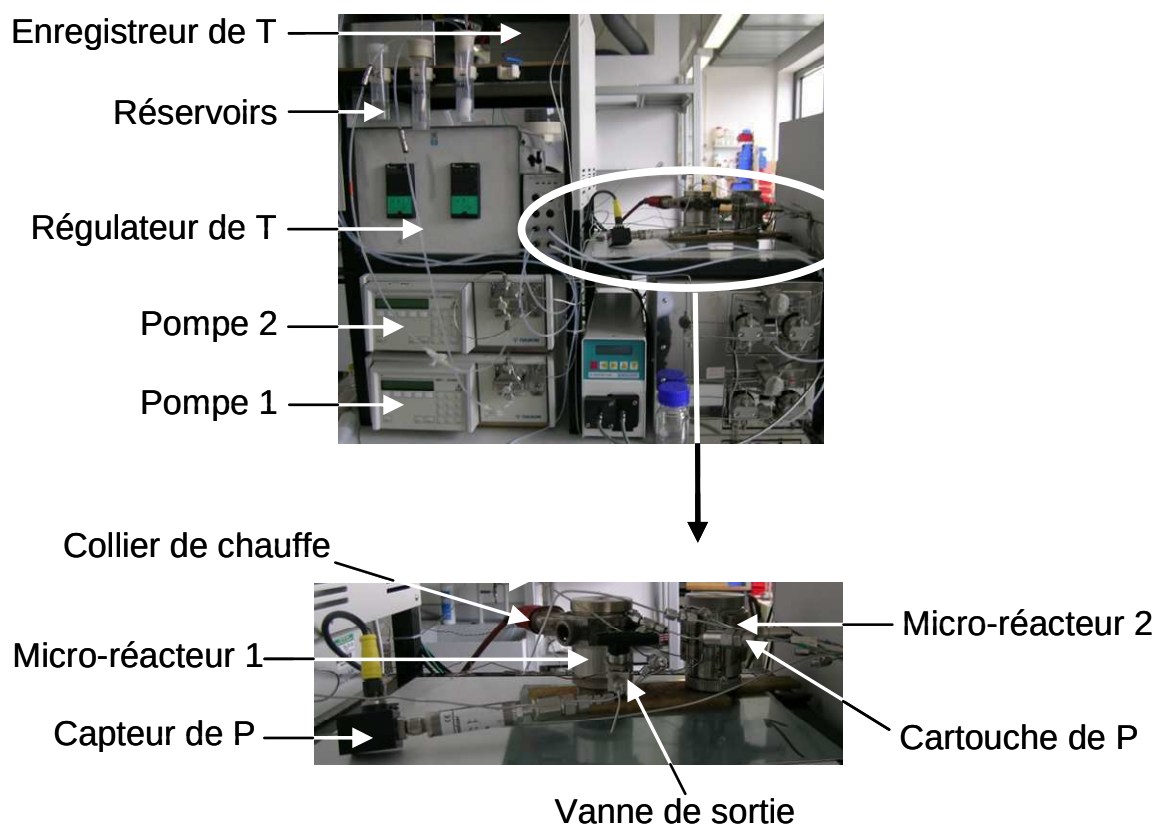


Figure 1.2.1. Photographies du banc de polymérisation.

1.2.1.2. Pompes

1.2.1.2.1. Introduction

Les fluides sont véhiculés dans les micro-réacteurs grâce à deux pompes isocratiques 307-5SC commercialisées par la société GILSON® (Figure 1.2.2).



Figure 1.2.2. Photographie des pompes Gilson 307-5SC.

Le système de pompage est composé d'un seul piston à tête interchangeable. Le débit volumique est programmé sur la partie digitale de la pompe et celle-ci ajuste alors en conséquence la fréquence du piston. La gamme de débits se situe entre $10 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$ et $5 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ et la reproductibilité des débits est comprise entre 0,1 et 0,6% selon le liquide pompé. Cependant, des débits jusqu'à $3 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$ peuvent être délivrés.

Ces pompes peuvent opérer jusqu'à des pressions de l'ordre de 600 bars. Un capteur interne évalue cette pression au refoulement par mesure de la résistance du piston à l'écoulement. Les valeurs de pression sont visibles sur l'écran de la pompe. La pompe est équipée en outre d'un réservoir tampon ayant pour but d'amortir les pulsations et permettre ainsi de délivrer un débit constant sans pulsations. Les tubes fournis sont en acier inoxydable de diamètre interne de 250 ou 500 μm pour le refoulement et en téflon de 2 mm de diamètre pour l'aspiration. Chaque pompe possède une crépine (filtre de 20 μm) à l'extrémité du circuit d'aspiration.

Toutefois, on notera que ces pompes ne sont pas en mesure de pomper des liquides visqueux tels que des solutions concentrées de polymère.

1.2.1.2.2. Calibration

Les deux pompes Gilson® peuvent fonctionner parallèlement avec des consignes de débits volumiques identiques ou différents selon les temps de passage désirés. Les temps de mesure lors de la calibration sont de quelques secondes à quelques minutes. La gamme de débits s'étale de 4,5 à 500 $\mu\text{L}/\text{min}$. L'écart sur la précision et la répétabilité des débits volumiques affichés est très faible (Tableau 1.2.1).

On peut toutefois noter que les déviations deviennent de plus en plus conséquentes à mesure que les débits s'écartent de la plage de débits initialement prévue dans les spécifications de la pompe, c'est-à-dire pour des débits inférieurs à $10 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$.

Tableau 1.2.1. Déviations observées lors de la calibration des pompes Gilson®.

Débit programmé ($\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$)	Débit réel ($\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$)	Dévi- ation
4,5	4	-11%
4,8	4,2	-13%
5	4,4	-12%
6	5,3	-12%
10	9,3	-7%
12	11,7	-3%
20	19,8	-1%
50	49,8	0%
100	98,4	-2%
250	256	2%
500	493	-1%

Dans la gamme de débits utilisés dans cette étude, le débit programmé est en général sous-estimé (Tableau 1.2.1). Il est donc important d'en tenir compte pour la suite des expériences (Figure 1.2.3).

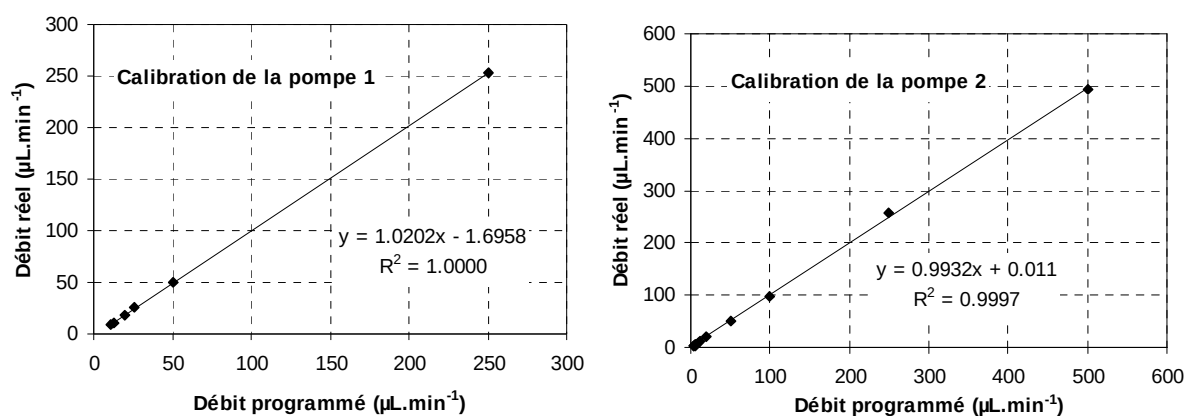


Figure 1.2.3. Étalonage des pompes Gilson®, débit volumique réel en fonction du débit volumique programmé.

1.2.1.3. Capteur de pression

Le matériel utilisé (Figure 1.2.4) est un capteur de pression ‘très haute pureté’ (Swagelok® PTU-S-AG400-31AD-T).

Le capteur de pression (Figure 1.2.4, droite) est directement connecté à un afficheur numérique (Swagelok® PTU-DT-311) (Figure 1.2.4, gauche). Son alimentation est assurée par circuit bouclé. La précision de l’affichage est de 0,5% à ± 1 chiffre, compatible avec la précision du capteur de pression.



Figure 1.2.4. Gauche : afficheur numérique ; Droite : capteur de pression.

La pression du système est enregistrée via une carte d’acquisition RS232 et collectée sous le logiciel Labview®.

1.2.1.4. Tube

Les tubes utilisés pour réaliser les micro-réacteurs sont des tubes Swagelok® en acier inoxydable 316/316L sans soudure de 1,6 mm de diamètre externe et de 900 μm de diamètre interne. Ces tubes ont une résistance à la pression d’environ 500 bars.

Les tubes servant à concevoir les micro-réacteurs sont enroulés autour d’un noyau en acier inoxydable (de 6 cm de diamètre) afin d’assurer une bonne conduction de la chaleur. Les micro-réacteurs sont chauffés à l’aide de colliers de chauffe qui les maintiennent contre le noyau. Les caractéristiques des micro-réacteurs utilisés dans cette étude sont données dans le Tableau 1.2.2.

Tableau 1.2.2. Caractéristiques des micro-réacteurs.

	Longueur (cm)	Volume (mL)
Micro-réacteur 1	289	$\approx 1,8$
Micro-réacteur 2	568	$\approx 3,6$

1.2.1.5. Appareillage de contrôle thermique

L'appareillage de contrôle thermique des micro-réacteurs est composé de deux colliers de chauffe d'une puissance de 200 W et 300 W, d'un régulateur de température (Gefran® 1600) dont chacune des voies peut supporter une puissance maximale de 700 W. Les températures sont mesurées via des thermocouples J et converties en un signal 0-10 volts par l'intermédiaire d'un convertisseur développé au laboratoire.

Les températures sont enregistrées via une carte d'acquisition RS232 et collectées sous le logiciel Labview®.

1.2.1.6. Vanne de sortie

La vanne de sortie incluse dans le montage (Swagelok® 316 SS-41S1) est une vanne à boisseau sphérique monobloc en acier inoxydable raccordable par du tube 1,6 mm de diamètre externe (Figure 1.2.5). Celle-ci peut supporter des pressions allant jusqu'à 200 bars.



Figure 1.2.5. Photographie de la vanne de sortie (Source : Swagelok®).

Cette vanne de sortie permet de mettre le système à pression atmosphérique afin de charger la (ou les) tête(s) de pompe. Celle-ci sert également à faciliter le nettoyage des micro-réacteurs après chaque polymérisation, pour éviter d'endommager la cartouche de pression en cas de surpression ou de bouchage du tube.

1.2.1.7. Cartouche de pression

La cartouche de pression permet de maintenir une pression minimale au sein du (des) micro-réacteur(s) afin d'éviter toute vaporisation des solvants et autres réactifs des solutions de polymérisation. Le principe de fonctionnement est celui d'un clapet. Si la force (la pression dans notre cas) est suffisamment importante, il y a déplacement de la bille et du ressort à l'intérieur de la cartouche en forme de cône (cartridge de la Figure 1.2.6), ce qui laisse alors passer le fluide. Dans notre montage, la cartouche (Upchurch Scientific®), en acier inoxydable, est tarée à 70 bars.

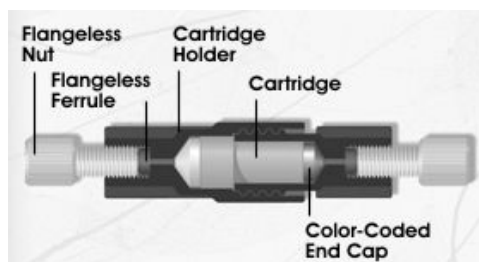


Figure 1.2.6. Schéma de l'enveloppe d'une cartouche de pression (Source : Upchurch Scientific®).

1.2.1.8. Acquisition des données

Les données de températures et de pression du système microfluidique sont acquises à l'aide du logiciel LabVIEW® de la société National Instruments. Le programme conçu sous ce logiciel permet non seulement l'acquisition des données mais aussi la mise en sécurité du montage. En effet, au-delà d'une pression limite, fixée par l'utilisateur, les pompes d'alimentation en solution de polymérisation (pompes Gilson) sont automatiquement stoppées. De plus, l'utilisateur peut choisir ou non de couper le chauffage des micro-réacteurs en même temps que les pompes. Ces précautions permettent par conséquent de faire fonctionner les expériences de nuit.

1.2.2. Caractérisation hydrodynamique : distribution des temps de séjour

1.2.2.1. Introduction

Au cours de la polymérisation, la viscosité du milieu réactionnel peut augmenter de manière significative (quelques décades, Chapitre 1), ce qui implique une diminution du nombre de Reynolds. Ce phénomène inhérent à toute polymérisation peut-il affecter la DTS d'un réacteur ?

Il paraît donc intéressant de mesurer la distribution des temps de séjour (DTS) du système tubulaire, car une large DTS ferait accroître la polydispersité et les hétérogénéités de composition des polymères produits.

Une distribution des temps de séjour résulte d'une interaction complexe entre le profil des vitesses, la diffusion, les turbulences... Il est reconnu que la plupart des réacteurs continus ont des rendements maximaux lorsque la dispersion axiale est minimisée¹.

Taylor fut le premier à étudier les écoulements dans des tubes de 0,5 et 1 mm de diamètre et de 1520 mm de longueur à l'aide d'une solution aqueuse de permanganate de potassium comme traceur^{2,3}. Plusieurs hypothèses accompagnent le modèle développé par Taylor :

- L'écoulement est laminaire.

- Le fluide est newtonien.
- Les termes de convection radiale et de diffusion axiale sont négligés.
- Le soluté (traceur) ne réagit pas chimiquement.
- La différence de masse volumique entre le soluté et le fluide est négligeable.
- La distribution initiale du soluté lors de l'injection est uniforme au niveau de la section du tube.

Par des analyses de colorimétrie, il a réussi à obtenir les solutions analytiques de l'équation

(bilan de masse) suivante $\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(UC) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_m \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_m \frac{\partial C}{\partial x} \right)$ où D_m est le

coefficient de diffusion moléculaire, U est la vitesse du fluide et x , r et t sont respectivement la distance axiale, la distance radiale et le temps, dans les deux cas de figure suivants :

- Dispersion par convection uniquement
- Dispersion due à l'effet combiné de la diffusion et de la convection.

Ainsi, il a obtenu l'équation suivante de détermination du coefficient de dispersion axiale dans le cas où la diffusion axiale est négligée² :

$$D_{ax} = \frac{r^2 U^2}{48 \times D_m} \quad (1)$$

Cette équation n'est valide que si la condition suivante est vérifiée³ : $rU/D_m \gg 6,9$.

En 1956, Aris a introduit la méthode des moments pour l'étude de la dispersion axiale d'un soluté. Il a ainsi modifié l'équation de Taylor en incluant la diffusion axiale pour obtenir :

$$D_{ax} = D_m + \frac{r^2 U^2}{48 \times D_m} \quad (2)$$

1.2.2.2. Principe de mesure

Une très faible quantité de traceur est injectée dans le flux principal (ici dans la solution de polymérisation) par injection manuelle, à l'aide d'une vanne manuelle Rhéodyne® 7725 6 voies – 2 positions. La méthode utilisée est l'injection-impulsion. Elle consiste à injecter une quantité donnée de traceur à l'entrée du réacteur, pendant un temps très court devant le temps de passage τ ($< 0,01 \tau$) et à mesurer la concentration du traceur en sortie de réacteur (Figure 1.2.7). Ceci permettra d'évaluer si certains phénomènes viennent perturber l'hydrodynamique du système (diffusion axiale ou radiale, convection...).

Pour déterminer une DTS, il est nécessaire d'émettre quelques hypothèses au préalable⁴ :

- Le fluide est incompressible.
- L'écoulement est en régime permanent.
- L'injection est effectuée de manière homogène sur une section droite de la conduite.

Dans notre montage, les parties situées entre la boucle d'injection du traceur et le réacteur d'une part, et entre le réacteur et le détecteur d'autre part, vont contribuer à la DTS en plus du réacteur lui-même. C'est pourquoi la détermination de la DTS requiert, pour ce système, deux expériences distinctes : injection du traceur avec et sans réacteur. Ceci va permettre de caractériser le comportement hydrodynamique du micro-réacteur uniquement.

Le montage ainsi que le principe de mesure sont donnés en Figure 1.2.7.

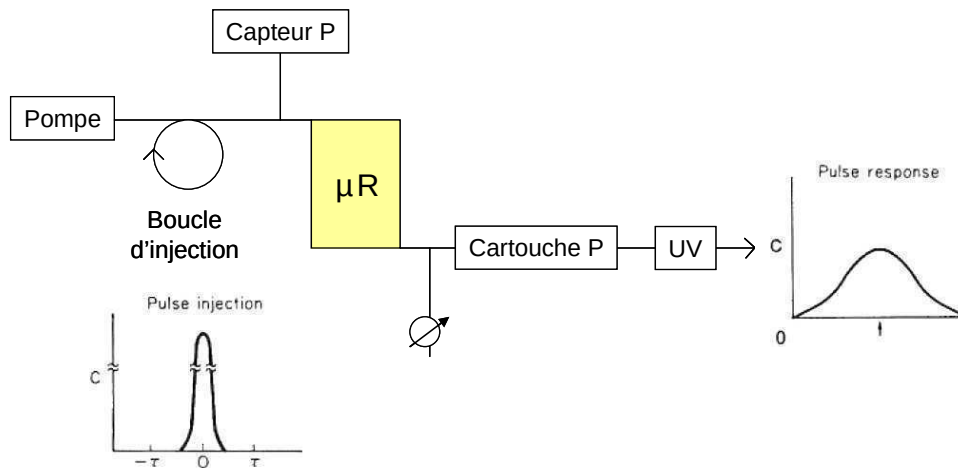


Figure 1.2.7. Principe de mesure de la DTS par injection-impulsion (configuration avec réacteur).

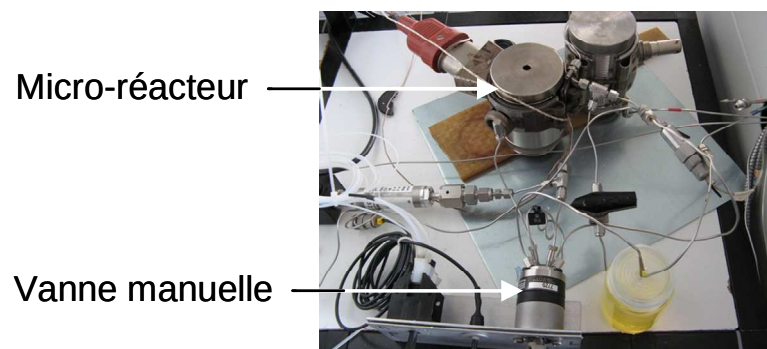


Figure 1.2.8. Photographie d'une partie du montage pour les mesures de DTS.

Par soustraction des moments d'ordre 1 entre les valeurs obtenues pour la DTS avec et sans réacteur (cf. Annexe 2), il est alors possible de remonter au nombre de Péclet, au coefficient

de dispersion axiale et à la variance caractérisant le réacteur mais en aucun cas à sa DTS proprement dite⁴⁻⁶.

1.2.2.3. Conditions opératoires

En adaptant le détecteur UV-visible du CORSEMP (cf. paragraphes suivants), nous avons pu estimer la distribution des temps de séjour du système microfluidique et caractériser l'hydrodynamique du micro-réacteur grâce à l'injection d'un traceur, absorbant dans le visible. Le traceur utilisé est un dérivé de pérylène dont la formule est donnée en Figure 1.2.9.

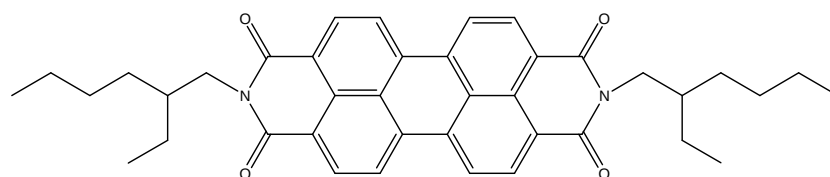


Figure 1.2.9. Formule chimique du traceur.

Ce composé a été choisi en raison de son maximum d'absorption à 524 nm (cf. Annexe 2), longueur d'ondes à laquelle aucun des constituants de la polymérisation (monomère, amorceur et solvant) n'a de pic d'absorption, mais aussi à cause de son inertie vis-à-vis de la polymérisation et de l'hydrodynamique du système⁶.

La DTS du système microfluidique (Tableau 1.2.2) a été déterminée pour un débit volumique de $10 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$ (c'est-à-dire un temps de passage dans le micro-réacteur de 190 minutes) par injection du traceur en effectuant les expériences suivantes :

- à température ambiante en présence de toluène uniquement sans le micro-réacteur.
- à 140°C lors de la polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde TIPNO dans le micro-réacteur de l'acrylate de *n*-butyle en présence d'anhydride acétique (expériences **BAA1**, Chapitre 3). Cette synthèse représente la référence du premier bloc PBA (cf. Chapitre 4).

Au cours de la polymérisation, deux injections successives ont été réalisées.

1.2.2.4. Principaux résultats

Étant donné les dimensions caractéristiques du système microfluidique mais surtout la viscosité du fluide, le nombre de Reynolds est inférieur à 1, signifiant la présence d'un écoulement de Stokes (ou régime de Taylor). Nous avons donc utilisé la méthode de 'Taylor-Aris' pour modéliser les courbes de DTS à l'aide de l'équation :

$$z(t) = \frac{1}{4\pi E_z t} \times \exp\left(\frac{-\left(L - \frac{U}{t}\right)^2}{4t E_z}\right) \quad \text{avec} \quad E_z = \frac{r^2 U^2}{48 \times D_m} \quad (3)$$

Avant toute chose, nous avons vérifié que, dans les conditions dans lesquelles nous opérons pour déterminer la DTS, nous n'étions pas en présence de vortex de Dean, phénomène souvent associé aux écoulements dans des tubes enroulés⁷⁻¹⁰. Pour cela, il convient de vérifier que le nombre de Dean⁹ $De = \frac{Re}{\lambda}$ est inférieur à 1 ($\lambda = \sqrt{\frac{r_N}{r_t}}$ où λ est le rapport de courbure, défini comme le rapport entre le rayon de courbure r_N et le rayon du tube r_t). En effet, dans notre cas, celui-ci a été évalué à $De = 1,4 \times 10^{-05}$. Par conséquent, le mélange ne peut être imputé aux flux secondaires générés par ces vortex.

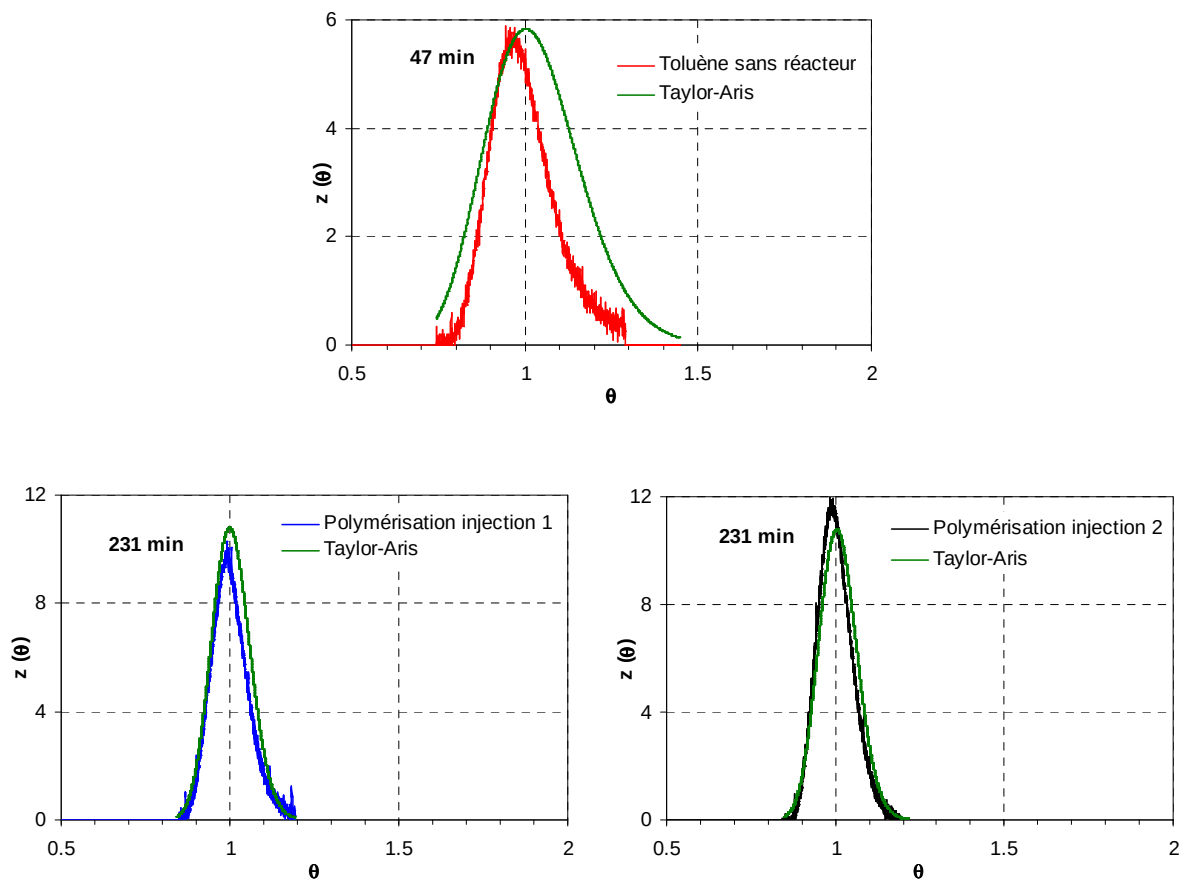


Figure 1.2.10. Résultats des ajustements des courbes de DTS par le modèle de Taylor-Aris pour le toluène sans réacteur et les deux injections lors de la polymérisation dans le micro-réacteur (les temps au-dessus des courbes correspondent aux temps de passage théoriques).

Sur les trois graphes de la Figure 1.2.10, on peut observer que les ajustements faits à partir du modèle de Taylor-Aris (équation (3)) coïncident quasiment aux courbes de DTS, que ce soit dans le cas du toluène sans réacteur ou de la polymérisation avec réacteur. Le paramètre ajustable est ici le coefficient de diffusion moléculaire. À partir de ces derniers, les coefficients de dispersion axiale ont été redéterminés selon l'équation (2), et les nombres de Péclet selon l'équation suivante :

$$Pe = \frac{UL}{D_{ax}} \quad (4)$$

Les résultats sont consignés dans le Tableau 1.2.3.

Dans tous les cas, les nombres de Péclet sont très supérieurs à 1, montrant ainsi que l'écoulement dans les systèmes étudiés est de nature convective. Par ailleurs, le fait que les coefficients de dispersion axiale soient très faibles, suggère l'absence de diffusion axiale. Cependant, cette méthode ne donne pas accès aux caractéristiques hydrodynamiques du réacteur seul.

Aussi, nous avons utilisé la méthode de soustraction des moments d'ordre 1, présentée en Annexe 2. Nous avons donc extrait les mêmes caractéristiques pour le réacteur uniquement. Les résultats obtenus pour les nombres de Péclet et les coefficients de dispersion axiale (Tableau 1.2.3) permettent de conclure également à la présence d'un écoulement purement convectif.

Le traceur ne commence à être détecté qu'à partir de $0,7 \theta$ dans le cas du toluène sans réacteur (Figure 1.2.10, haut) (θ est le temps adimensionnel représentant le rapport entre le temps t et le temps de séjour moyen t_s) et qu'à partir de $0,8 \theta$ dans le cas de la polymérisation (Figure 1.2.10, bas). Or, dans un écoulement où le profil des vitesses est parabolique (cas d'un écoulement laminaire dans un cylindre), la vitesse au centre du tube est deux fois plus importante que la vitesse moyenne. Par conséquent, la détection aurait dû se faire à partir de $0,5 \theta$.

Cette différence peut avoir plusieurs significations :

- le profil des vitesses à l'intérieur des conduites microfluidiques du montage n'est pas tout à fait parabolique.
- la cartouche de pression joue le rôle de mélangeur statique et implique la redistribution des profils des vitesses et des concentrations avant l'entrée dans le

détecteur UV. Par conséquent, l'homogénéisation du milieu provoquerait un resserrement de la distribution des temps de séjour.

Tableau 1.2.3. Résultats pour le micro-réacteur lors d'une polymérisation.

	Polymérisation	Toluène sans réacteur	Différence****	Temps de passage* (min)	Temps de séjour moyen* (min)
Injection 1					
μ_1^{**}	13 092	2 288	10 804	190	180
σ^2^{***}	448 641	47 088	401 553		
Pe	764	222	581		
$D_{ax} (m^2.s^{-1})$	$2,35 \times 10^{-06}$	$4,63 \times 10^{-05}$	$3,74 \times 10^{-06}$		
$D_m, \text{Taylor-Aris}$ ($m^2.s^{-1}$)	$2,0 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-10}$	-		
$D_{ax, \text{Taylor-Aris}}$ ($m^2.s^{-1}$)*****	$2,96 \times 10^{-06}$	$9,25 \times 10^{-05}$	-		
$Pe_{\text{Taylor-Aris}}$	843	111	-		
Injection 2					
μ_1^{**}	13 245	2 288	10 957	190	183
σ^2	551 752	47 088	504 664		
Pe	636	222	476		
$D_{ax} (m^2.s^{-1})$	$2,79 \times 10^{-06}$	$4,63 \times 10^{-05}$	$4,51 \times 10^{-06}$		
$D_m, \text{Taylor-Aris}$ ($m^2.s^{-1}$)	$2,0 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-10}$	-		
$D_{ax, \text{Taylor-Aris}}$ ($m^2.s^{-1}$)*****	$2,96 \times 10^{-06}$	$9,25 \times 10^{-05}$	-		
$Pe_{\text{Taylor-Aris}}$	843	111	-		

* dans le micro-réacteur ; ** moment d'ordre 1 ; *** variance ; **** caractéristiques du micro-réacteur uniquement, calculées selon l'approche décrite en Annexe 2 ; ***** coefficient de dispersion axiale recalculé à partir de l'équation de Taylor-Aris (2).

Remarques :

- Les dix minutes d'écart entre le temps de séjour moyen et le temps de passage sont probablement dues à l'erreur de mesure du volume du micro-réacteur (Tableau 1.2.3).
- La différence observée entre les temps de passage théoriques de la Figure 1.2.10 et le temps de passage dans le micro-réacteur est due aux volumes rajoutés entre : d'une part, la vanne d'injection du traceur et l'entrée du réacteur (environ 50 μL) et d'autre part, la sortie du réacteur et le détecteur (environ 423 μL).
- Les résultats sont reproductibles au cours du temps puisque les calculs des nombres de Péclet, des coefficients de dispersion axiale et des temps de séjour moyens effectués sont identiques pour les injections 1 et 2.

1.2.2.5. Conclusion

D'après les résultats de distribution des temps de séjour obtenus (Tableau 1.2.3), il semble donc que les écoulements dans notre système microfluidique se fassent par convection. L'écoulement au cours de la polymérisation peut être schématisé comme suit (Figure 1.2.11).



Figure 1.2.11. Schématisation de l'écoulement par convection dans le micro-réacteur¹¹.

2. Micro-mélangeurs

Comme cela a été développé dans le Chapitre 1, il existe de nombreux micro-mélangeurs différents, tant au niveau de leur géométrie que de leur principe de fonctionnement. Nous allons ici présenter les micro-mélangeurs utilisés dans ce travail de thèse en précisant notamment les caractéristiques de chacun d'entre eux (dimensions, méthodes de microfabrication, propriétés hydrodynamiques...).

2.1. Description

2.1.1. Jonction en T

Dans ce travail de thèse, la jonction en T est considérée comme un micro-mélangeur. En effet, ses dimensions caractéristiques permettent de le classer parmi les systèmes microfluidiques puisque le diamètre interne est de 900 μm .

Ce micro-mélangeur est en acier inoxydable. Les cotes de la jonction en Té utilisée, commercialisée par Swagelok®, se trouvent sur la Figure 2.1.1.

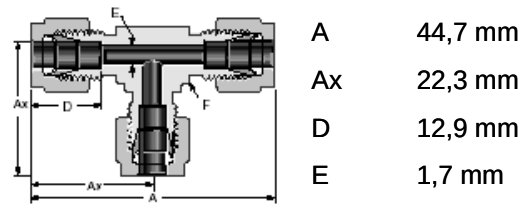


Figure 2.1.1. Cotes de la jonction en Té (Source : Swagelok®).

2.1.2. High Pressure Interdigital Multilamination Micromixer (HPIMM)

2.1.2.1. Principe

Ce micro-mélangeur, développé par la compagnie IMM GmbH (Institut für Mikrotechnik Mainz, Allemagne) est basé sur le principe de scission des flux.

Il est composé de deux entrées, une microstructure, une zone de mélange et une sortie (Figure 2.1.2).

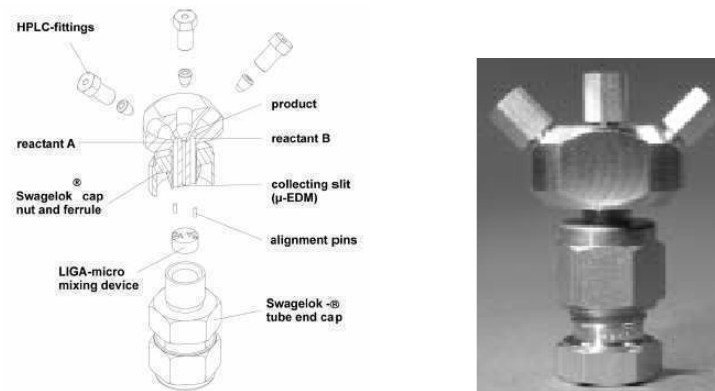


Figure 2.1.2. Gauche : présentation schématique de l'assemblage du système de micro-mélange HPIMM.

Droite : HPIMM assemblé (Source : IMM).

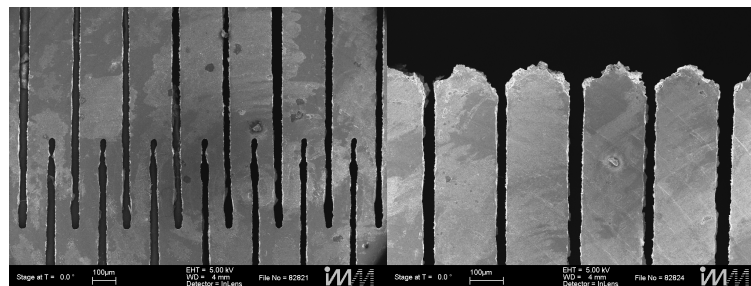


Figure 2.1.3. Photographies MEB de la microstructure d'un HPIMM comportant des micro-canaux de 20 μ m de large : au niveau de la fente (gauche) et au niveau d'une entrée (droite) (Source : IMM).

La microstructure est composée de plusieurs micro-canaux (Figure 2.1.3). Généralement, les micro-canaux ont typiquement une largeur de 25 à 40 μm . Les flux issus de la scission des fluides entrants s'alternent dans la microstructure du micro-mélangeur et quittent cette dernière grâce à une fente située perpendiculairement à l'entrée des fluides¹² (Figure 2.1.4). En raison de la faible épaisseur des lamelles, le mélange se fait de manière très rapide par diffusion.

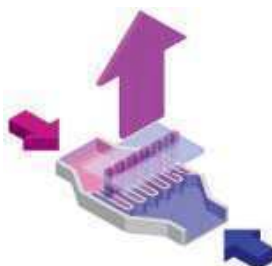


Figure 2.1.4. Circulation des fluides dans le HPIMM (Source : IMM).

2.1.2.2. Caractéristiques

Les éléments de mélange (microstructure) sont réalisés en acier inoxydable par un procédé LIGA par lithographie aux rayons X et par ablation laser.

Le HPIMM reste stable à des pressions pouvant aller jusqu'à 600 bars, des débits volumiques pouvant aller jusqu'à 2 L.h^{-1} pour des liquides et des températures de l'ordre de 250°C. L'enveloppe de la microstructure est également en acier inoxydable. Les raccords utilisés au niveau des entrées des deux fluides et de la sortie sont du 1,6 mm de diamètre externe. Le volume du micro-mélangeur HPIMM est de 15 μL .

Différentes dimensions des microstructures ont été étudiées dans ce manuscrit (cf. Figure 2.1.5).

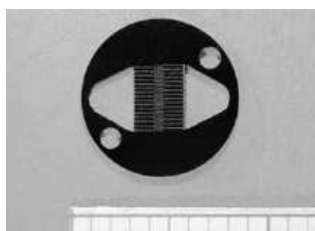


Figure 2.1.5. Photographie d'une microstructure d'un micro-mélangeur HPIMM.

Un résumé des caractéristiques des microstructures des micro-mélangeurs HPIMM est présenté dans le Tableau 2.1.1.

Tableau 2.1.1. Caractéristiques des microstructures des micro-mélangeurs HPIMM utilisés.

Dénomination	n*	w** (μm)	h*** (μm)	Épaisseur de la microstructure (μm)
HP20	15	20	60	100
HP45	16	45	60	250

* nombre de micro-canaux par entrée ; ** largeur d'un micro-canal ; *** largeur de la fente

2.1.3. LH2

2.1.3.1. Principe

Le LH2 est issu de la technologie Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, société également basée en Allemagne. Il est composé de deux entrées, d'une microstructure, d'une zone de mélange et d'une sortie (Figure 2.1.6).

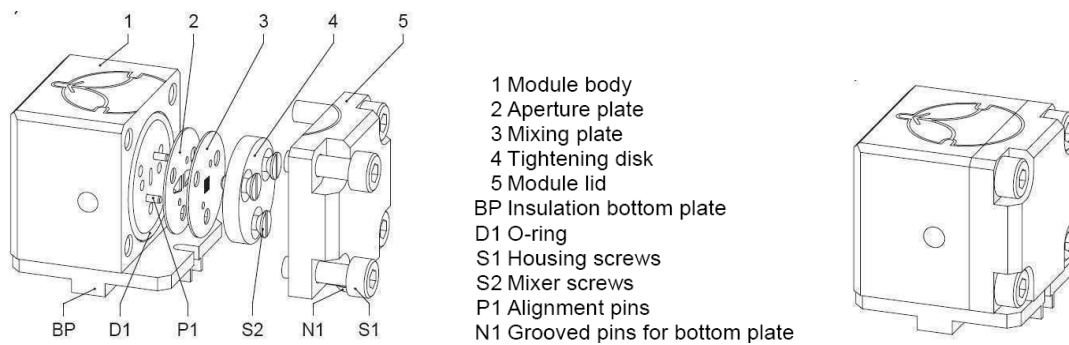


Figure 2.1.6. Gauche : vue éclatée du LH2. Droite : LH2 assemblé (Source : Ehrfeld Mikrotechnik BTS).

Le mélange est basé sur le même principe que le HPIMM (Figure 2.1.7).

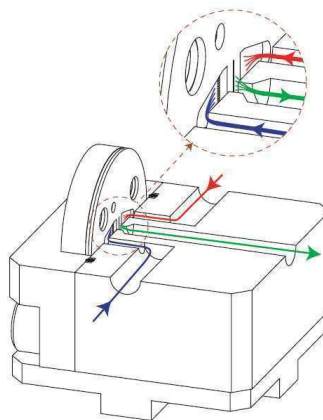


Figure 2.1.7. Circulation des flux dans un LH2 (Source : Ehrfeld Mikrotechnik BTS).

2.1.3.2. Caractéristiques

Le LH2 résiste à des pressions pouvant atteindre 100 bars à température ambiante et peut opérer de -20 à 200°C .

Plusieurs configurations sont possibles avec les différentes structures proposées commercialement. Il existe en effet quatre microstructures de dimensions différentes (Figure 2.1.8).

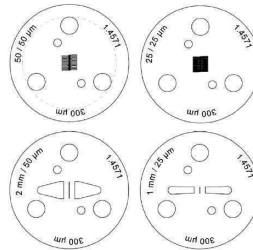


Figure 2.1.8. Schéma des microstructures du LH2 disponibles (Source : Ehrfeld Mikrotechnik BTS).

Deux microstructures et deux fentes peuvent se combiner pour générer quatre dispositifs microfluidiques (Tableau 2.1.2). Nous verrons qu'outre les dimensions des micro-canaux et de la fente, le nombre de micro-canaux par entrée a une influence non négligeable sur l'efficacité du mélange en raison du changement des vitesses des fluides.

Tableau 2.1.2. Nombre de micro-canaux pour chaque combinaison possible.

	Microstructure 25/25 μm	Microstructure 50/50 μm
Fente 25 μm /1 mm	8+8	4+4
Fente 50 μm /2 mm	20+20	10+10

Différentes dimensions des microstructures ont été étudiées (Figure 2.1.9). Un résumé des caractéristiques des microstructures des micro-mélangeurs LH2 est présenté dans le Tableau 2.1.3.

Tableau 2.1.3. Caractéristiques des microstructures des micro-mélangeurs LH2 utilisés.

Dénomination	n^*	w^{**} (μm)	h^{***} (μm)	Longueur de la fente (mm)
LH2a	10	50	50	2
LH2b	8	25	25	1

* nombre de micro-canaux par entrée ; ** largeur d'un micro-canal ; *** largeur de la fente

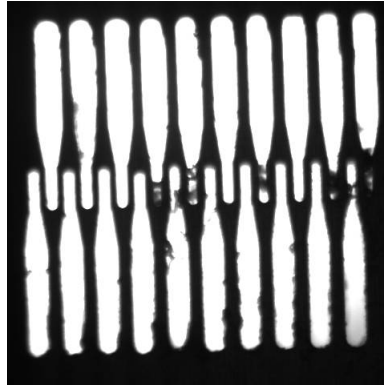


Figure 2.1.9. Photographie du LH2a au microscope optique (échelle : 1 cm pour 100 μ m).

2.1.4. Caterpillar

2.1.4.1. Principe

Le micro-mélangeur ‘Caterpillar’ utilisé dans cette étude est un CPMM-R300/12, également développé par la compagnie IMM GmbH. Celui-ci est basé sur le principe de division et recombinaison des flux. Il est composé de deux entrées 1,6 mm, d’une zone de mélange (‘microstructure’) et d’une sortie 3,2 mm (Figure 2.1.10 et Figure 2.1.11).

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 2.1.10, le Caterpillar est un assemblage de deux parties dans lesquelles sont ‘incrustés’ les micro-canaux. L’étanchéité est assurée à l’aide d’un joint élastomère. Les micro-canaux ont une largeur de 300 μ m.

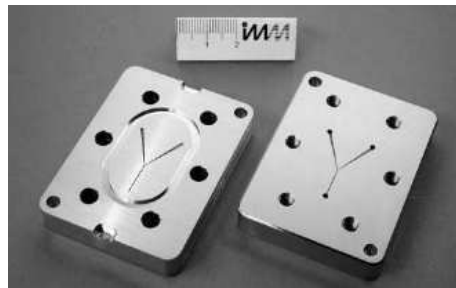


Figure 2.1.10. Photographie du Caterpillar R300/12 (Source : IMM).

2.1.4.2. Caractéristiques

Ces micro-mélangeurs sont micro-usinés. Le Caterpillar R300/12 a pour dimensions : L 60 $\times$ l 45 $\times$ h 20 mm. Le mélange s’effectue par 12 cycles division/recombinaison des flux, ce qui génère 4096 lamelles de fluide à la sortie du micro-mélangeur. Ce micro-mélangeur est stable jusqu’à des pressions de l’ordre de 100 bars et peut opérer dans une gamme de températures allant de -40 à 200°C.

Le volume interne du micro-mélangeur est d'environ 10 μ L.

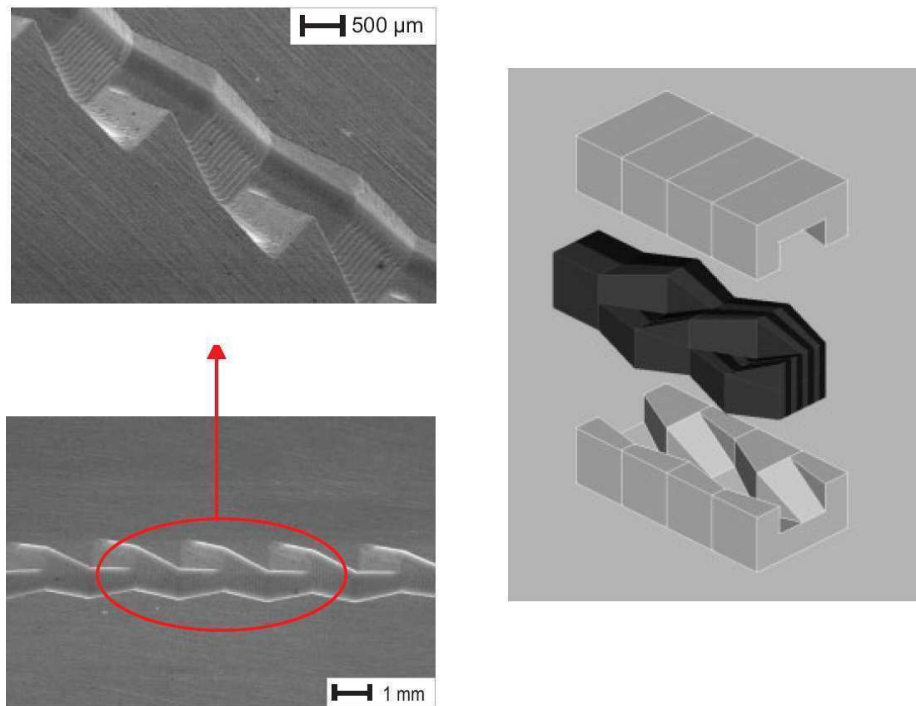


Figure 2.1.11. Photographies MEB (gauche) et schéma de principe (droite) du Caterpillar¹³.

2.2. Caractérisation

Afin de pouvoir comparer les micro-mélangeurs entre eux et évaluer l'efficacité du mélange en fonction de leurs dimensions caractéristiques, nous avons classé ceux-ci suivant leur nombre de Reynolds. Cette comparaison est rendue possible par la simplification des expressions mathématiques des Re par la viscosité et la masse volumique du fluide considéré. Ainsi, dans ce chapitre, nous parlerons de nombre de Reynolds 'réduit', noté Re^* .

2.2.1. Nombres de Reynolds

En général, le nombre de Reynolds s'exprime en fonction de la viscosité dynamique, la vitesse, la masse volumique du fluide et la dimension caractéristique de la conduite. Pourtant, il est plus juste d'utiliser le diamètre hydraulique du tube car les conduites sont non cylindriques :

$$D_h = \frac{4S}{P}$$

où D_h est le diamètre hydraulique, S la section du tube et P le périmètre mouillé.

Deux cas de figure se présentent :

1. Jonction en Té

Le mélange à la sortie de la jonction en Té peut être représenté comme sur la Figure 2.2.1 dans le cas d'un écoulement de deux fluides à débits et viscosités identiques.

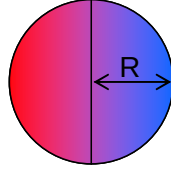


Figure 2.2.1. Représentation schématisée du mélange dans la section de sortie d'une jonction en Té.

$$Re = \frac{\rho U D_h}{\eta} \quad \text{où} \quad D_h = \frac{4 \times \frac{1}{2} \times \pi R^2}{\left(\frac{1}{2} \times 2\pi R + 2R\right)} \quad \text{et} \quad U = \frac{Q}{S}$$

Après simplification des expressions, on obtient : $Re = \frac{\rho}{\eta} \left[\frac{4Q}{R(\pi + 2)} \right]$

Pour l'un ou l'autre des fluides considérés, le rapport $\frac{\rho}{\eta}$ est constant dans le micro-mélangeur. On peut alors définir un nombre de Reynolds réduit pour la jonction en Té Re_T^* :

$$\boxed{Re_T^* = \frac{4Q}{R(\pi + 2)}} \quad \text{et} \quad \boxed{Re_T = \frac{\rho}{\eta} Re_T^*}$$

Le nombre de Reynolds réduit ne dépend alors que du rayon interne du tube et du débit volumique d'entrée du fluide.

Cependant, les deux fluides à mélanger dans cette étude sont de viscosités très différentes, c'est-à-dire pouvant aller jusqu'à trois décades (Tableau 4.2.4, Chapitre 4). Le degré de mélange des deux phases va donc énormément dépendre des conditions hydrodynamiques mais également thermodynamiques¹⁴.

L'interface entre ces fluides ne sera donc pas identique à celle présentée sur la Figure 2.2.1. Il est fort possible que des domaines circulaires (Figure 2.2.2) se forment lors du mélange des deux fluides, avec au centre du tube, le fluide de plus forte viscosité.

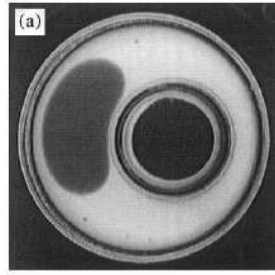


Figure 2.2.2. Mélange chaotique d'une huile silicone dans la glycérine dans un mélangeur statique¹⁴.

2. Micro-mélangeurs à scission des flux

Cette configuration peut s'appliquer aux HPIMMs et aux LH2s, mais en aucun cas au Caterpillar en raison de la complexité des mécanismes de mélange impliqués (même si la finalité est identique). La Figure 2.2.3 montre quelles sont les dimensions prises en compte dans les calculs.

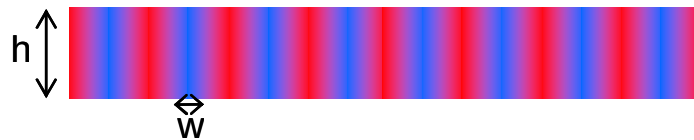


Figure 2.2.3. Représentation schématique du mélange dans la section de sortie d'un micro-mélangeur à scission des flux.

Dans ce cas, les expressions du diamètre hydraulique D_h et de la vitesse U sont :

$$D_h = \frac{4 \times S}{2 \times (w + h)} \quad \text{et} \quad U = \frac{Q}{n \times S}$$

où w est la largeur d'un micro-canal, h la largeur de la fente et n le nombre de micro-canaux par entrée.

Il vient :

$$\boxed{Re_{ML}^* = \frac{2Q}{n(w+h)}} \quad \text{et} \quad \boxed{Re_{ML} = \frac{\rho}{\eta} Re_{ML}^*}$$

Le nombre de Reynolds réduit dépend uniquement du débit volumique d'entrée du fluide, du nombre de micro-canaux par entrée et des largeurs de la fente et des micro-canaux¹⁵.

2.2.2. Classement des micro-mélangeurs

La littérature montre que plus le nombre de Reynolds est élevé, meilleur est le mélange^{16,17}. Au regard des indices de polymolécularité très élevés obtenus dans le Chapitre 4 avec la jonction en Té, cette dernière devrait donc être caractérisée par le plus faible nombre de Reynolds réduit. Or, le calcul de Re_T^* montre une valeur plus importante que pour les autres micro-mélangeurs (HPIMMs et LH2s). Il est donc très vraisemblable que le nombre de Reynolds réduit pour cette jonction en Té ait été surestimé ; et ce à cause de l'hypothèse simpliste prise pour le calcul du diamètre hydraulique (cf. Fig. 2.2.1). Pour tenir compte de l'erreur commise sur le calcul de D_h , on divisera arbitrairement le nombre de Reynolds réduit de la jonction en Té par 4.

Après avoir défini les nombres de Reynolds réduits pour chaque micro-mélangeur, il est désormais possible de les classer pour évaluer leur efficacité. Il paraît cependant plus commode de les classer relativement à l'un d'entre eux. Ainsi, la jonction en Té a été choisie comme référence, pour laquelle le nombre de Reynolds 'relatif' est donc fixé à 1 :

$$Re' = \frac{Re^*}{Re_T^*/4}$$

Tableau 2.2.1. Valeurs des nombres de Reynolds relatifs pour les différents micro-mélangeurs.

Micro-mélangeur	Té	HP45	HP20	LH2a	LH2b
Re'	1	2,8	3,9	4,6	11,6

3. Outils d'analyses

Dans ce paragraphe, toutes les techniques d'analyses utilisées dans ce manuscrit y sont décrites. Un accent tout particulier sera mis sur la chromatographie d'exclusion stérique (dont nous verrons quelques aspects fondamentaux), en raison de son rôle majeur dans ce travail de thèse.

En effet, il nous a été permis par le biais de cette technique, classiquement utilisée dans le domaine des polymères, de mettre au point, en collaboration avec la société Polymer Laboratories, un outil unique en son genre permettant la caractérisation en ligne des polymères synthétisés dans les micro-réacteurs.

3.1. Chromatographie d'exclusion stérique conventionnelle

3.1.1. Introduction

La Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) – ou Size Exclusion Chromatography en anglais (SEC) – encore connue sous le nom de chromatographie à perméation de gel (CPG) – ou Gel Permeation Chromatography en anglais (GPC), est de loin la technique de séparation la plus utilisée pour analyser les polymères. Décrite en 1959 par Porath et Flodin pour des biomacromolécules¹⁸, puis en 1964 par Moore pour des polymères synthétiques¹⁹, la CES a connu un développement constant depuis sa découverte pour devenir à l'heure actuelle une méthode de caractérisation de poids moléculaires hautement sophistiquée, tant dans l'instrumentation et la manière d'analyser que dans le traitement des résultats. Il est cependant reconnu qu'avec la complexité croissante des formulations, l'analyse par CES ne peut fournir qu'une information partielle sur l'hétérogénéité moléculaire dont dépendent de nombreuses propriétés physiques, physico-chimiques et mécaniques du polymère²⁰. Outre la CES, la caractérisation des polymères par chromatographie liquide à haute performance (HPLC), technique apparentée à la CES mais différente en terme de mécanisme de rétention, permet de séparer les macromolécules selon leur composition chimique²¹⁻²⁴.

3.1.2. Principes

Les colonnes de CES sont remplies de billes uniformes de diamètre compris entre 3 et 20 μm . Le remplissage est un matériau nanoporeux qui peut être organique (polymère réticulé, généralement PS-DVB) ou minéral (verre ou silice poreux). La séparation est optimale lorsque la distribution en taille des pores coïncide avec celle des macromolécules à analyser. Comme la synthèse ne permet d'obtenir qu'une distribution étroite des pores, il est souvent nécessaire de mettre plusieurs colonnes en série de différente porosité, ou d'utiliser un remplissage formé d'un mélange de plusieurs gels, pour couvrir la totalité de la gamme des poids moléculaires à séparer.

Le processus de séparation CES est basé sur la diminution d'entropie d'une macromolécule lorsqu'elle pénètre dans un pore de diamètre comparable à ses propres dimensions. Le nombre de conformations permises pour un polymère flexible diminue fortement à l'approche d'une paroi solide. Pour éviter ces régions de faible entropie, le polymère garde une distance de séparation entre son centre de gravité et l'interface solvant/gel qui est, en moyenne, de l'ordre du rayon hydrodynamique (R_h) de la molécule (Figure 3.1.1).

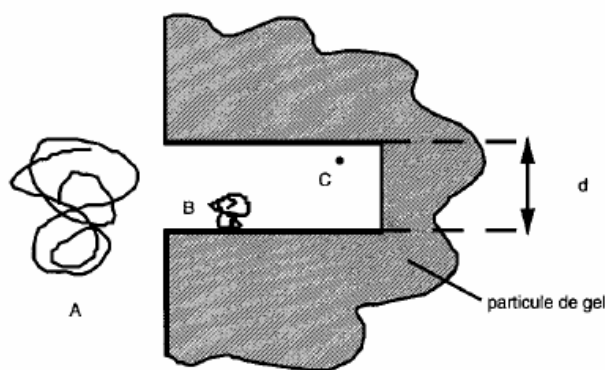


Figure 3.1.1. Mécanisme d'exclusion stérique. Selon le rapport $2 R_h/d$, il est possible d'avoir soit une exclusion (A), une pénétration sélective (B) ou une perméation totale (C) de la macromolécule.

Le rayon hydrodynamique est défini comme étant le rayon d'une sphère solide ayant des propriétés hydrodynamiques équivalentes à celles de la macromolécule, avec une valeur $R_h \cong 0,7 R_G$ (R_G = rayon de giration).

Selon ce modèle, le volume accessible (V_{acc}) au polymère dans une pore cylindrique de volume V_p de diamètre d est égal à :

$$V_{acc} = (1 - 2R_h/d)^2 \times V_p \quad 2 R_h \leq d \quad (1)$$

Le coefficient de partage (K_{SEC}) étant déterminé par le rapport de concentrations du polymère dans la phase mobile et dans les pores, il est donné directement par le volume accessible (V_{acc}) :

$$K_{SEC} = V_{acc}/V_p \quad (2)$$

Du point de vue thermodynamique, le coefficient de partage à l'équilibre (K_i) dépend de la variation de l'énergie libre de l'espèce i lorsqu'elle passe de la phase mobile à la phase stationnaire :

$$K_i = \exp (-\Delta H_i^0/RT) \times \exp (\Delta S_i^0/R) \quad (3)$$

où ΔH_i^0 et ΔS_i^0 sont, respectivement, les variations d'enthalpie et d'entropie à l'état infiniment dilué, aux conditions de pression et de température expérimentales.

Dans les conditions idéales d'exclusion stérique, ΔH^0 est nulle et la partition des macromolécules entre la phase mobile et le solvant à l'intérieur des pores est d'origine purement entropique.

Dans la pratique, il est souvent difficile d'éliminer complètement les interactions enthalpiques, surtout pour des substances très polaires comme certains additifs et des polymères chargés ou hydrosolubles. Les effets non stériques peuvent, néanmoins, être minimisés par un choix judicieux de l'éluant qui doit être un bon solvant pour le polymère et posséder un paramètre de solubilité proche de celui du matériau de remplissage.

La rétention d'un soluté en CES peut être exprimé en fonction de trois variables : le coefficient de partage (K_{SEC}), le volume de la phase mobile qui est aussi égal au volume interstitiel entre les billes (V_0), et le volume des pores (V_p). De l'équation (2), on tire pour le volume d'élution (V_e) :

$$V_e = V_0 + V_{acc} = V_0 + K_{SEC} \cdot V_p \quad (4)$$

Le coefficient de partage dépend de la taille relative de la macromolécule par rapport au diamètre des pores (équation (1)), il peut prendre des valeurs allant de $K_{SEC} = 0$ pour les grandes macromolécules à $K_{SEC} = 1$ pour les plus petites. Par conséquent, les molécules exclues des pores éluent en premier à V_0 , alors que celles qui peuvent explorer la totalité du volume des pores sortent en même temps que le solvant à $(V_0 + V_p)$. Dans des conditions idéales, le domaine de séparation CES est compris entre ces deux limites de volume d'élution, $V_0 < V_e < (V_0 + V_p)$. Il est courant, toutefois, d'observer des pics d'additifs ou d'impuretés qui éluent après le pic du solvant suite à des interactions enthalpiques.

3.1.3. Calibrations

La CES, comme toute chromatographie, est une méthode analytique secondaire et requiert une calibration pour convertir les données expérimentales en valeurs absolues. De plus, comme la CES sépare les molécules selon leur taille hydrodynamique et non selon leur poids moléculaire, il est essentiel d'avoir une méthode fiable pour convertir le chromatogramme en une distribution de poids moléculaire. Il existe principalement deux méthodes de calibration en CES^{25,26}.

3.1.3.1. Calibration conventionnelle

La méthode dite 'conventionnelle' consiste à injecter une série de polymères standards (en général du PS) de faible polymolécularité et de poids moléculaire connu pour établir la courbe de calibration $\log(M) = f(V_e)$. Comme chaque polymère possède sa propre courbe de

calibration, il est nécessaire d'utiliser le même polymère à la fois pour calibrer et pour analyser. Ceci n'est pas faisable dans la pratique par manque de standards et la calibration conventionnelle est largement abandonnée au profit des autres techniques décrites ci-dessous.

3.1.3.2. Calibration universelle

D'après le mécanisme de séparation CES, toute molécule de même rayon hydrodynamique devrait éluer au même moment, indépendamment de la structure chimique ou du degré de branchement. En se basant sur ce principe, Grubisic et al. (1967) proposait l'utilisation du produit $[\eta].M$ à la place de M comme paramètre universel de calibration²⁷.

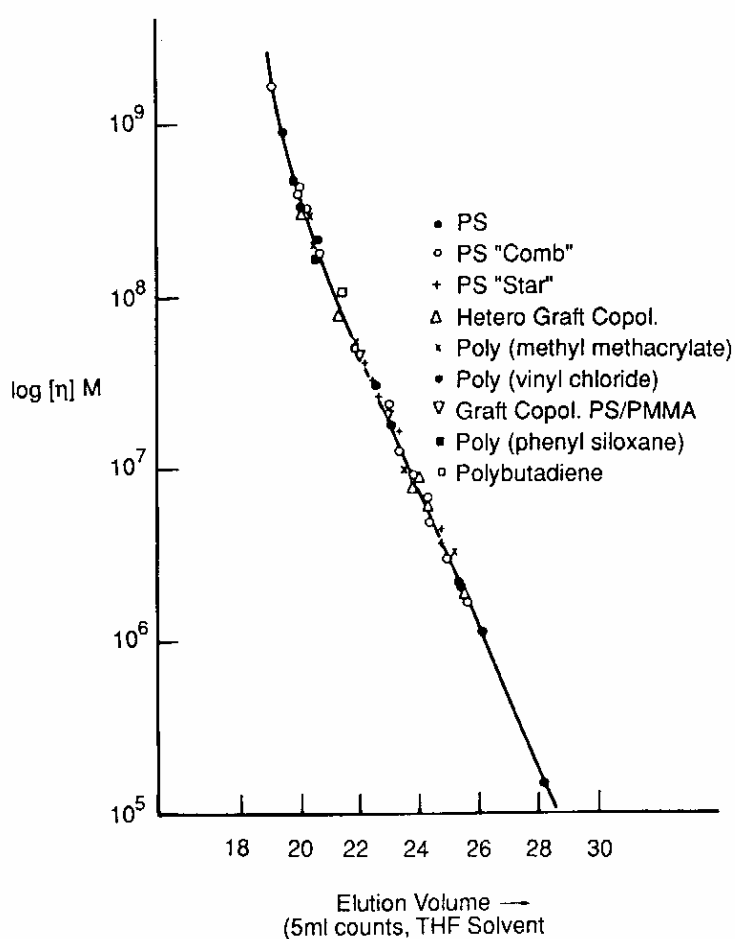


Figure 3.1.2. Courbe d'étalonnage universelle pour une colonne de CES²⁷.

D'après la relation de Flory-Fox, le volume moléculaire des chaînes polymères flexibles en solution est relié au terme $[\eta].M$:

$$[\eta].M = \Phi. \langle R^2 \rangle^{3/2}$$

$\langle R^2 \rangle$ est la distance quadratique moyenne séparant les bouts de chaîne ; F est une constante qui varie, selon l'équation de Pitzyn-Eisner, de $2,86 \times 10^{23}$ dans un solvant θ à $\sim 1,7 \times 10^{23}$ dans un bon solvant. Le diagramme $\log([\eta].M) = f(V_e)$ est connu sous le nom de courbe de 'calibration universelle'. Une fois établie pour un polymère donné (par exemple avec des standards PS), la courbe de calibration universelle reste valable pour tout autre polymère ou copolymère, pour autant que l'exclusion stérique est le principal mécanisme de séparation (Figure 3.1.2).

3.1.4. Appareillage

3.1.4.1. Chromatographe

L'appareillage de CES est très semblable à un appareillage de chromatographie liquide classique et est très largement disponible auprès de nombreux fournisseurs.

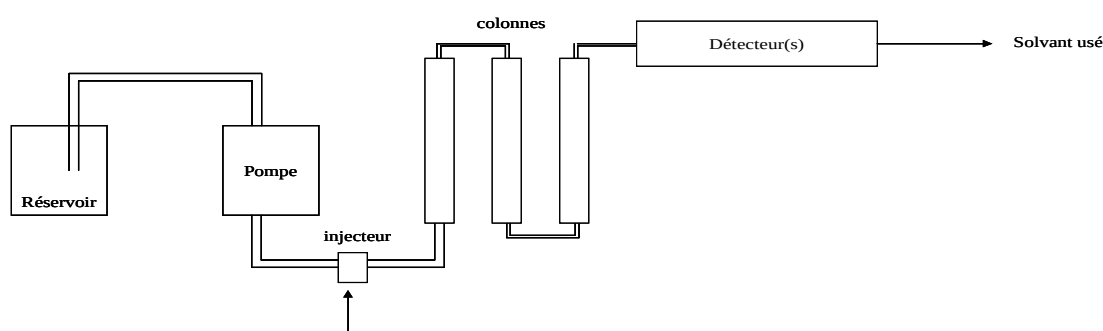


Figure 3.1.3. Schéma d'un appareillage de CES.

Le chromatographe CES est constitué d'un réservoir de solvant, d'un système de pompage, d'un injecteur, d'un jeu de colonnes et d'un détecteur de concentration disposés dans cet ordre (Figure 3.1.3). En CES moderne, on adjoint généralement au détecteur de concentration un ou plusieurs détecteurs de masse.

3.1.4.2. Détecteurs

3.1.4.2.1. Simple détection

Le détecteur tient une part importante dans le chromatographe d'exclusion stérique. La CES classique utilise généralement des détecteurs dits de concentration c'est-à-dire un détecteur qui produit un signal proportionnel à la concentration du polymère. Il en existe plusieurs types mais tous permettent plus ou moins d'accéder aux mêmes données. Contrairement à la chromatographie liquide classique, le détecteur le plus communément utilisé est le réfractomètre différentiel.

- Réfractomètre différentiel (RI)

Ce détecteur n'est pas particulièrement sensible, mais il a l'avantage d'être non spécifique et quasi universel. De plus, le réfractomètre est extrêmement sensible aux variations de température. Comme une sensibilité de l'ordre de 10^{-7} unité d'indice de réfraction est nécessaire pour détecter les solutés à la sortie des colonnes, la température doit être stabilisée très soigneusement. La cellule de détection a habituellement un volume d'environ 10 μ L pour minimiser le remélangeage et l'élargissement de bande.

- Spectromètres

Le spectromètre est parfois utilisé seul comme détecteur de concentration mais il est plutôt couplé au réfractomètre comme détecteur secondaire de concentration pour l'analyse de composition, en particulier dans le cas des copolymères. Évidemment, les solutés doivent absorber à une longueur d'onde particulière à laquelle le spectromètre doit être réglé. Le solvant doit être transparent à cette longueur d'onde, ce qui peut poser quelques problèmes de sélection vis-à-vis de la solubilité du polymère. Le spectromètre UV est le plus largement utilisé et peut être extrêmement sensible lorsque le polymère possède un bon coefficient d'absorption. Les détecteurs UV classiques travaillent à 254 nm mais de nombreux spectromètres multi-longueurs d'onde sont maintenant disponibles. D'autres spectromètres, comme le spectromètre IR, sont aussi utilisés, par exemple pour l'analyse des polyoléfinés. Les cellules de ces détecteurs ont habituellement un volume d'environ 10 μ L.

3.1.4.2.2. Multidétection

La tendance, en CES moderne, est de coupler au détecteur de concentration un ou plusieurs autres détecteurs pour obtenir des informations complémentaires sur le polymère, en particulier des détecteurs de masse moléculaire.

La CES classique à simple détection de concentration (indice de réfraction, absorption IR ou UV, mesure de densité, diffusion de la lumière par évaporation) ne permet pas la détermination du poids moléculaire absolu. Il a été très vite reconnu que l'association d'un détecteur sensible au poids moléculaire, comme un viscosimètre ou un détecteur de diffusion de la lumière, à un détecteur de concentration permet de résoudre les problèmes posés par la calibration. Toutefois, la technique de multidétection n'a connu un réel essor que durant la dernière décennie, notamment grâce aux progrès technologiques qui ont fait baisser les coûts tout en améliorant les performances.

- Viscosimétrie

Le détecteur viscosimétrique donne comme information primaire la distribution en viscosité intrinsèque $[\eta] = f(V_e)$. Celle-ci est ensuite convertie en une distribution de poids moléculaire par l'intermédiaire de la courbe de calibration universelle. L'exactitude des résultats dépend donc de la précision et de la fiabilité de la calibration universelle.

- Diffusion de la lumière (DDL)

La diffusion de la lumière (LALLS : low-angle laser light scattering ou MALLS : multi-angle laser light scattering) est, à l'heure actuelle, la seule technique capable de fournir une information absolue sur le poids moléculaire sans recourir à une calibration du volume de rétention²⁸. De ce fait, les valeurs de masse molaire obtenues avec un détecteur à diffusion de la lumière sont largement indépendantes des sources d'erreurs expérimentales telles que la variation de débit, la surcharge de la colonne, la dispersion axiale et les effets non-stériques. La principale limitation de la technique est un manque de sensibilité aux petites masses. Ce défaut peut être en grande partie corrigé par une triple détection RI-Viscosimétrie-DDL dont l'utilisation gagne constamment en popularité²⁹.

3.2. CES en ligne – CORSEMP

3.2.1. Caractérisation en ligne : bref état de l'art

Pour évaluer les propriétés des polymères, l'analyse chromatographique des matériaux polymère par CES est traditionnellement employée hors ligne de production ou *offline*, i.e. à la fin du procédé de polymérisation, principalement en raison du long temps de préparation et d'analyse des échantillons, qui sont typiquement de l'ordre de 30 à 50 minutes. C'est pourquoi de nouvelles techniques de caractérisation en ligne (*online* ou *inline*) ont fait leur apparition tant au niveau académique qu'industriel³⁰.

En réacteur fermé, l'UV-visible, l'infrarouge et le proche infrarouge^{31,32}, la viscosimétrie³³, la spectroscopie Raman³⁴ et la diffusion de la lumière³⁵⁻³⁹ sont parmi les techniques de caractérisation en ligne les plus étudiées. Pourtant, il existe très peu de références pour les procédés continu en manière de suivi en ligne⁴⁰.

Durant la dernière décennie, une nouvelle technique de caractérisation, dénommée ACOMP (Automatic Continuous Online Monitoring of Polymerizations), a émergé grâce à l'équipe du Professeur Wayne Reed et est devenue en quelques années une méthode de référence en génie de la polymérisation⁴¹⁻⁴⁷. Cette méthode, non chromatographique, inclut un prélèvement

continu du milieu réactionnel (typiquement 2 à 40 $\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$) et une dilution continue de ce prélèvement avec un solvant contenu dans un réservoir (0,5 à 2 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$). La solution diluée est pompée, là encore de manière continue, à travers un train de détecteurs comprenant un détecteur à diffusion de lumière, un viscosimètre capillaire, une source UV et un réfractomètre différentiel (Figure 3.2.1).

Elle consiste à suivre l'évolution en ligne de la masse molaire moyenne en poids M_w , de la conversion en monomère(s), et de la viscosité réduite. Elle peut également être appliquée à des réacteurs en continu⁴⁰, à des réactions de polymérisations telles que la polycondensation⁴⁸, la polymérisation radicalaire contrôlée ou la copolymérisation^{44,46}, ou pour déterminer des constantes de transfert de chaîne⁴³ par exemple.

Cette technique permet une meilleure compréhension des cinétiques et des mécanismes de polymérisations mais aussi une optimisation des conditions de réaction et d'avoir un contrôle rétroactif à l'échelle pilote ou industrielle.

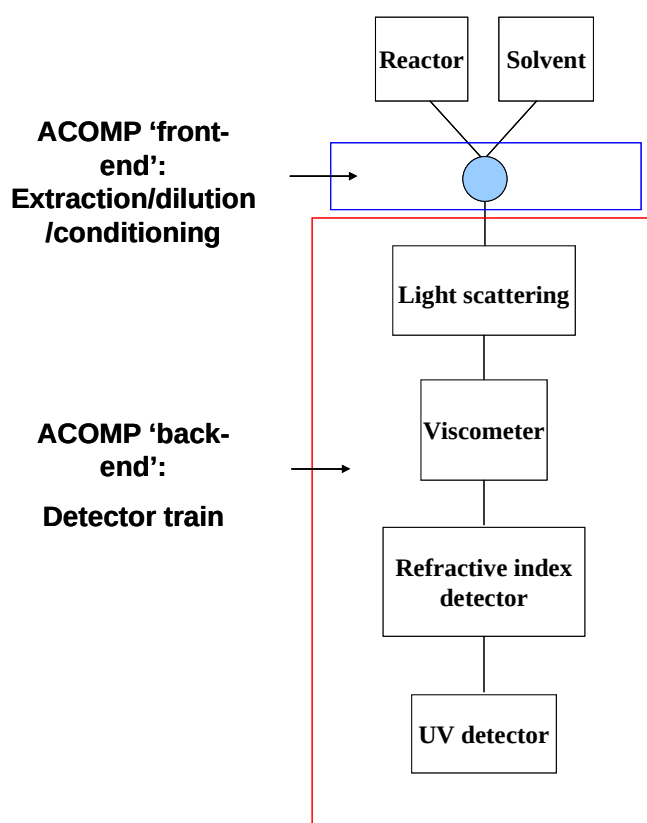


Figure 3.2.1. Schéma de principe de la méthode ACOMP.

Contrairement à la CES, l'ACOMP est une méthode élaborée, dans la mesure où seuls des calculs complexes permettent d'accéder à des paramètres tels que les indices de polymolécularité⁴².

Récemment, Hoogenboom et al.⁴⁹ ont développé la chromatographie d'exclusion stérique avec une station de synthèse parallèle, c'est-à-dire des réacteurs fermés (Figure 3.2.2). Mais à ce stade, le suivi en ligne des masses molaires et de leur distribution par CES n'a jamais été référencé en réacteur continu.

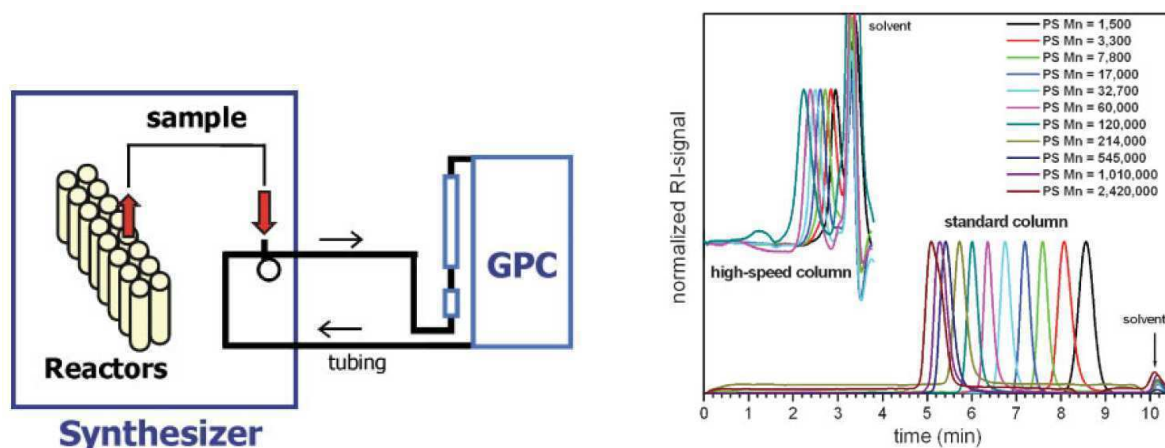


Figure 3.2.2. Gauche : représentation schématisée du système de CES en ligne sur une station de synthèse parallèle. Droite : comparaison des résultats obtenus avec une CES rapide en ligne et une CES standard *offline*⁴⁹.

3.2.2. Description

3.2.2.1. Vue d'ensemble du CORSEMP

Le CORSEMP a été conçu en collaboration avec la société Polymer Laboratories Ltd (Church Stretton, UK). La base du système CORSEMP est un système commercial *PL-PMC High temperature GPC* qui a été adapté à notre montage et nos besoins.

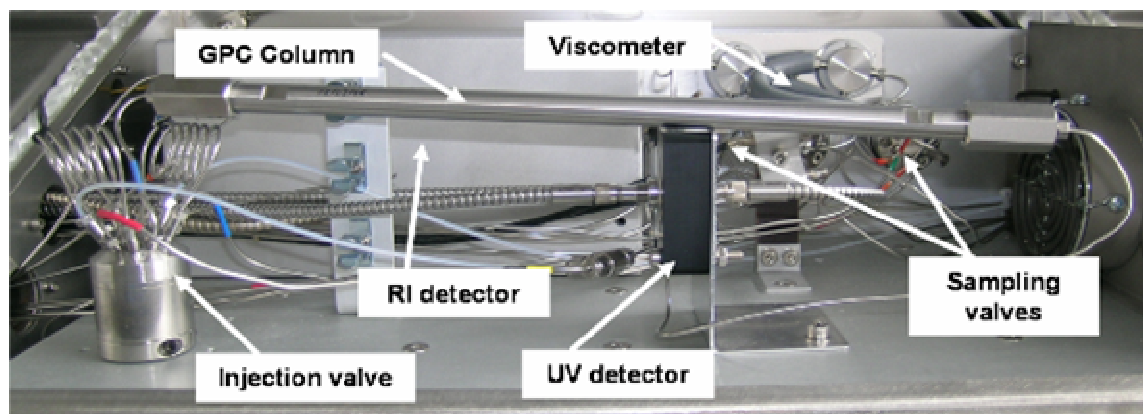


Figure 3.2.3. Photographie de l'intérieur du four du CORSEMP.

Le four, qui peut opérer de 30 à 220°C, comprend dans son enceinte quatre électrovannes en plus des trois détecteurs que sont le détecteur à réfractométrie différentielle (RI), un détecteur UV-visible et un viscosimètre 1 capillaire (Figure 3.2.3).

D'autres éléments, détaillés par la suite, viennent compléter ce nouveau système. Le corps du CORSEMP pèse environ 130 kg et a pour dimensions (l x P x h) : 1100 x 600 x 580 mm (Figure 3.2.4, bas).

3.2.2.2. Principe

Le CORSEMP est directement connecté aux micro-réacteurs. À la sortie de ceux-ci, les polymères synthétisés en continu sont automatiquement et périodiquement prélevés à l'aide d'électrovannes, dilués puis injectés dans une colonne de CES. Après séparation, les macromolécules sont détectées au choix par viscosimétrie, RI et/ou UV (Figure 3.2.4, haut).

La colonne couplée au train de détecteurs permet ainsi d'obtenir non seulement la masse molaire des (co)polymères mais aussi leur distribution des masses molaires.

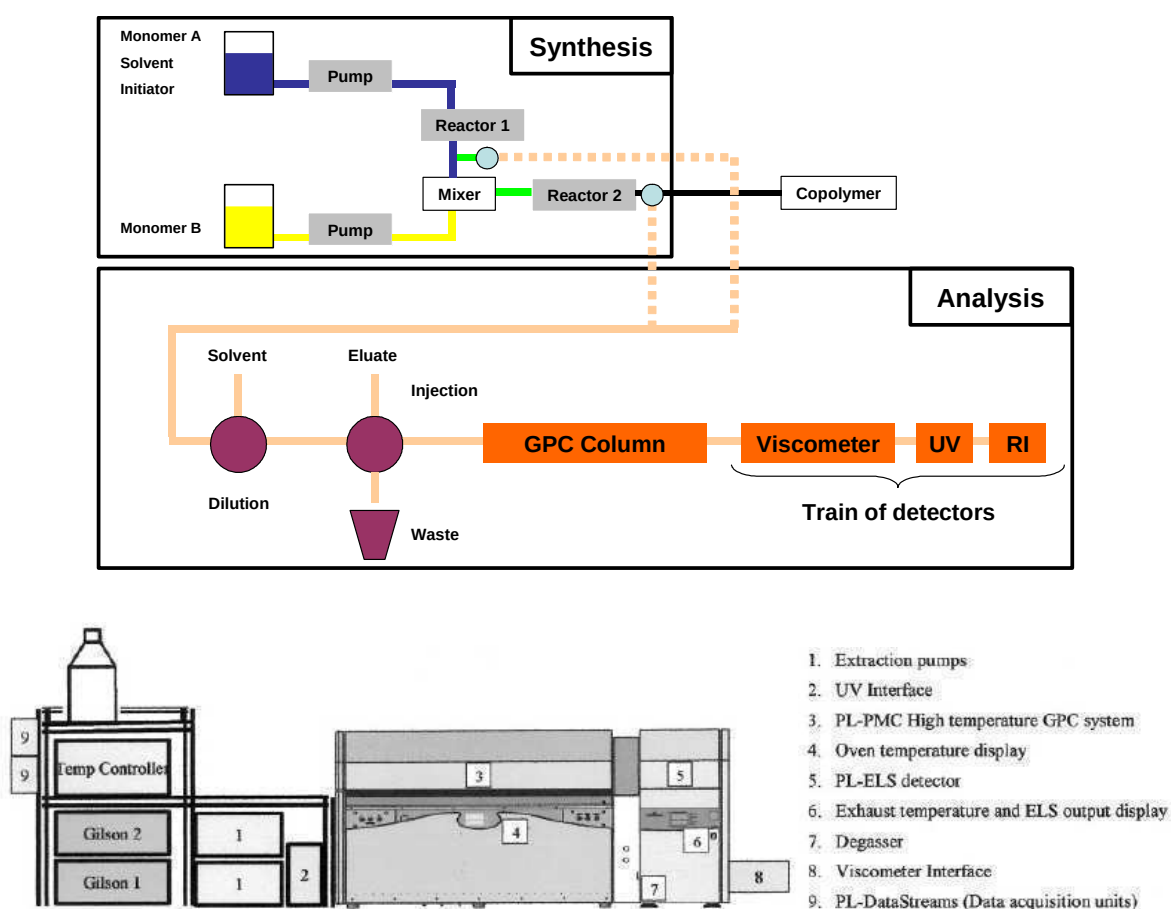


Figure 3.2.4. Schéma de principe (haut) et disposition des éléments (bas) du CORSEMP.

3.2.2.3. Pompes

3.2.2.3.1. Dilution

Le système comporte une pompe de dilution pour chacun des deux micro-réacteurs. Celles-ci sont des pompes isocratiques Shimadzu LC-10AD à double tête de pompe – 1 piston.

Les deux pompes travaillent à $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$ chacune dans le cas de la synthèse de copolymères. La gamme de débits se situe entre $0,1$ et 5 mL.min^{-1} mais la pompe est utilisée à 1 mL.min^{-1} . La reproductibilité des débits est de l'ordre de $0,15\%$.

Ces pompes servent à diluer les solutions de polymère sortant des deux micro-réacteurs mais aussi à véhiculer cette solution jusqu'à l'électrovanne d'injection (voir ci-après).



Figure 3.2.5. Pompe Shimadzu LC-10AD.

3.2.2.3.2. Injection

La pompe d'injection est une pompe Agilent 1100 series (Figure 3.2.6), également isocratique à une seule tête de pompe – 2 pistons. La gamme de débits se situe entre $0,1$ et $4,99 \text{ mL.min}^{-1}$ mais la pompe est utilisée à 1 mL.min^{-1} . La reproductibilité des débits est inférieure à $0,07\%$ (selon le fabricant).

Elle sert à alimenter la colonne de chromatographie en éluant.



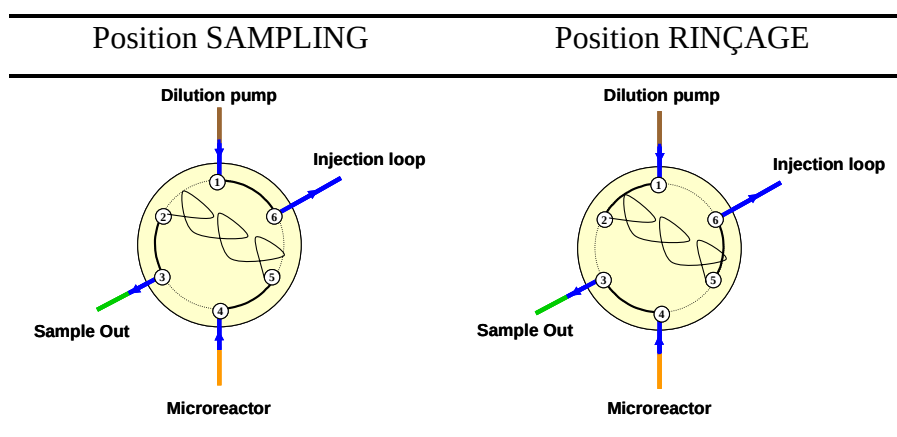
Figure 3.2.6. Pompe Agilent 1100 series placée sous le four.

3.2.2.4. Électrovannes

3.2.2.4.1. Échantillonnage

Comme leur nom l'indique, les électrovannes d'échantillonnage permettent le prélèvement automatique des polymères synthétisés dans les micro-réacteurs 1 et 2.

Tableau 3.2.1. Schéma de principe des électrovannes d'échantillonnage.

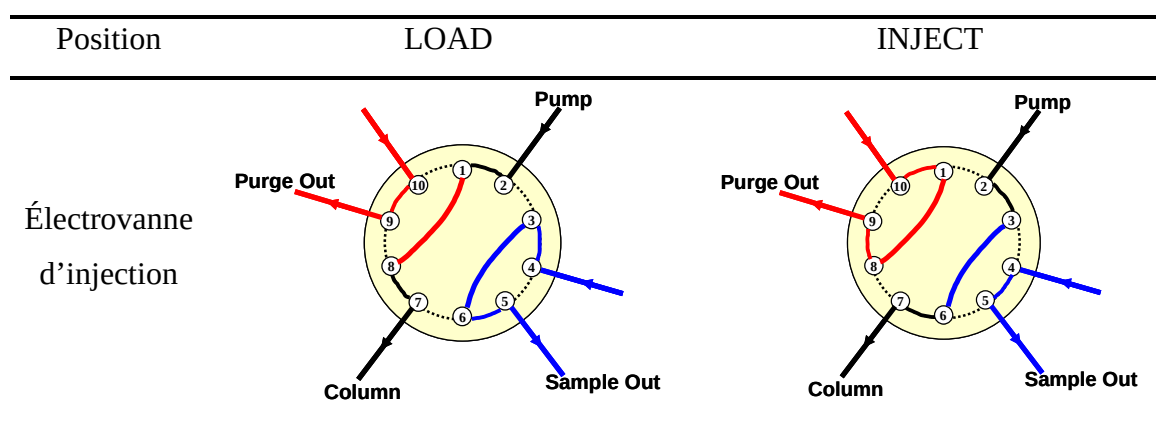


Elles sont au nombre de deux : une pour chacun des deux micro-réacteurs. Celles-ci sont des électrovannes 6 ports – 2 positions. En fonction de la position de chacune d'elles, la boucle d'échantillonnage est remplie soit avec du solvant de dilution (en principe l'éluant) – position RINÇAGE, soit avec la solution de polymère à analyser qui sort du réacteur – position SAMPLING (Tableau 3.2.1).

3.2.2.4.2. Injection

Le système CORSEMP comprend une seule électrovanne d'injection 10 ports – 2 positions.

Tableau 3.2.2. Schéma de principe de l'électrovanne d'injection.



Elle permet 'd'envoyer' la solution diluée de polymère précédemment prélevée dans la colonne de chromatographie.

Dans le cas de la électrovanne d'injection, les deux positions sont les suivantes (Tableau 3.2.2) :

- LOAD : la boucle est chargée avec la solution de polymère diluée.
- INJECT : la boucle est chargée avec l'éluant.

3.2.2.5. Colonne

Le système est équipé d'une seule colonne : soit une colonne 'classique', soit une colonne 'rapide'. Le temps d'analyse n'est donc pas le même. Il varie respectivement de 12 à 8 minutes.

La colonne utilisée dans cette étude est une colonne linéaire PLgel 5 μm Mixed-C, (Polymer Laboratories, 30 cm). La calibration de la colonne a été réalisée par injection manuelle d'échantillons standard de PS de 580 à 6 035 000 g.mol^{-1} .

3.2.2.6. Détecteurs

Le système est composé de deux détecteurs de concentration et d'un détecteur de masse, tous inclus dans le four à température constante afin d'avoir des résultats homogènes.

Le détecteur à réfractométrie différentielle (RI) est commercialisé par la société Polymer Laboratories. Le volume de la cellule est de 8 μL et les mesures sont effectuées à une longueur d'ondes de 890 ± 50 nm. La sensibilité du détecteur est de 2×10^{-7} U.mV $^{-1}$.

Le détecteur UV-visible est un spectrophotomètre Knauer K-2501. Il est équipé d'une lampe deutérium avec une longueur d'ondes comprise entre 190 et 740 nm avec un incrément de 1 nm. Sauf mention, tous les chromatogrammes ont été obtenus à 254 nm.

Le viscosimètre est composé d'un unique capillaire de 0,5 mm de diamètre interne et de 20 cm de longueur. Le viscosimètre étant un détecteur de masse, il est possible d'avoir une calibration universelle et de déterminer les masses molaires exactes.

Par exemple, les chromatogrammes d'un échantillon de PS standard ($M_p = 96\,000$ g.mol^{-1}) sont représentés pour les trois détecteurs sur la Figure 3.2.7.

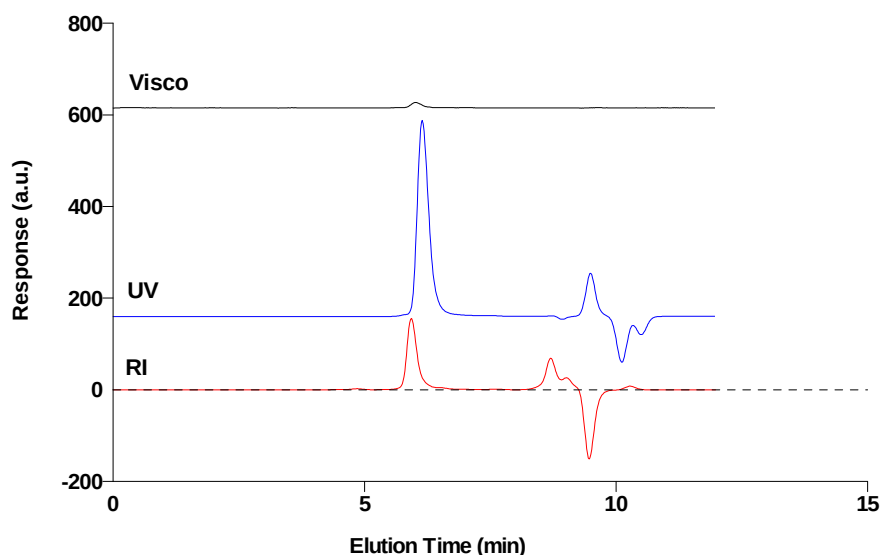


Figure 3.2.7. Courbes d'élution d'un PS standard obtenues à partir des détecteurs RI, UV et viscosimétrique. Éluant : THF contenant 250 ppm de BHT ; $T = 40^{\circ}\text{C}$; $Q_v = 1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les résultats des masses molaires obtenues pour les trois détecteurs correspondent bien puisque le pic du polymère répond au même volume de rétention, malgré le décalage entre les signaux des détecteurs causé par leur position sur la ligne de détection.

3.2.2.7. Logiciels

Le système CORSEMP est contrôlé par de nombreux logiciels conçus par Polymer Laboratories. La suite 'PL Cirrus' contient notamment les logiciels d'acquisition et de traitement des données (Figure 3.2.8), de contrôle des instruments (détecteurs, pompes, four, électrovannes...) et de vision des chromatogrammes.

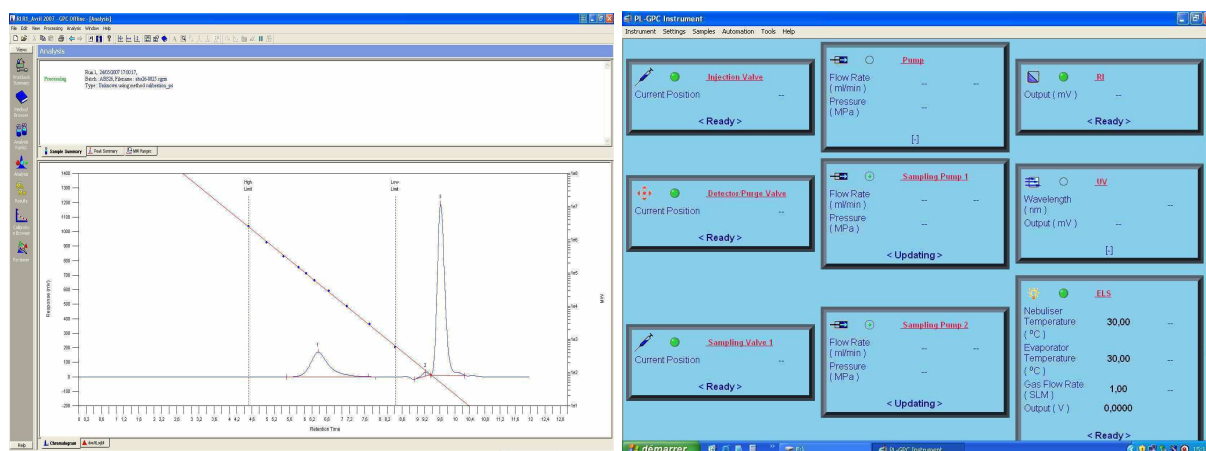


Figure 3.2.8. Interface des logiciels de traitement des données 'GPC offline' (gauche) et de contrôle des instruments (droite).

Le système étant automatisé, la création d'une séquence d'échantillonnage via le logiciel de contrôle permet de définir à chaque étape la manipulation à effectuer (Figure 3.2.9).

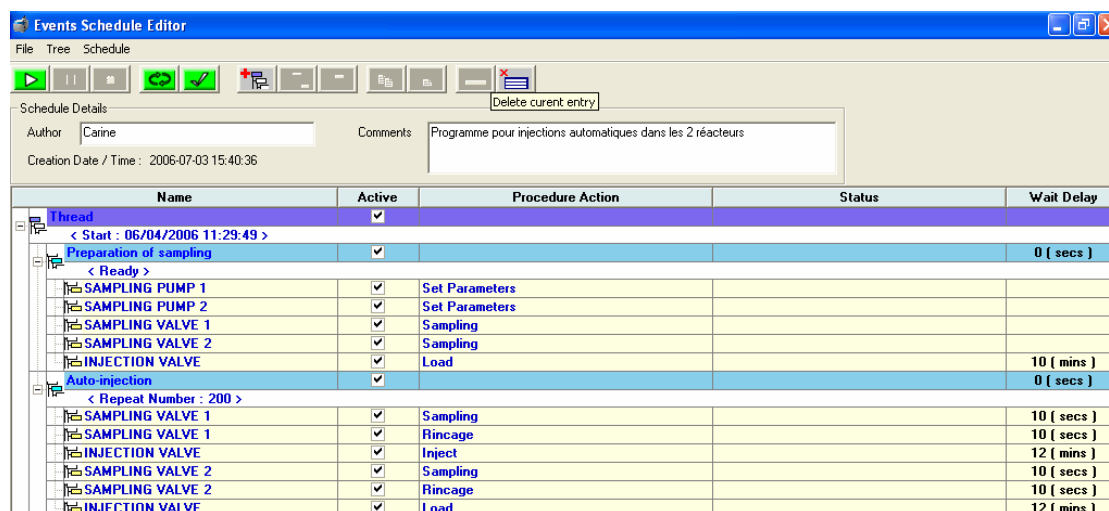


Figure 3.2.9. Exemple de programme d'automatisation.

En voici quelques exemples détaillés.

3.2.2.7.1. Mise en régime du système

Avant d'amorcer la séquence de prélèvements automatiques, le système doit être mis en régime. En effet, le four est mis à la température désirée, les pompes et les détecteurs sont purgés jusqu'à ce que la ligne de base de chaque détecteur utilisé soit stabilisée. Cette procédure est indispensable afin de garder les mêmes conditions d'analyse, et se révèle donc très importante pour la reproductibilité des mesures.

3.2.2.7.2. Synthèse d'homopolymères

Dans le cas d'une homopolymérisation, une seule électrovanne d'échantillonnage est utilisée. La procédure de prélèvements automatiques est la suivante :

- électrovanne d'injection en position LOAD (1) : préparation au chargement de la boucle d'injection.
- électrovanne d'échantillonnage en position SAMPLING : prélèvement du réacteur.
- électrovanne d'échantillonnage en position RINÇAGE : dilution du prélèvement par l'éluant.

- d. électrovanne d'injection en position INJECT : alors que la boucle d'injection est déjà chargée avec la solution diluée de polymère (item a), celle-ci est injectée dans la colonne.
- e. électrovanne d'injection en position LOAD (2) : préparation au rechargement de la boucle d'injection avec la solution prélevée.
- f. AUTOZÉRO : remise à niveau de la ligne de base des détecteurs.

Cette séquence est répétée autant de fois que nécessaire.

3.2.2.7.3. Synthèse de copolymères

Contrairement à l'homopolymérisation, la synthèse de copolymères requiert l'utilisation des deux électrovannes d'échantillonnage.

- a. électrovanne d'injection en position LOAD (1) : préparation au chargement de la boucle d'injection.
- b. électrovanne d'échantillonnage 1 en position SAMPLING : prélèvement du réacteur.
- c. électrovanne d'échantillonnage 1 en position RINÇAGE : dilution du prélèvement par l'éluant.
- d. électrovanne d'injection en position INJECT : alors que la boucle d'injection est déjà chargée avec la solution diluée de polymère (item a), celle-ci est injectée dans la colonne.
- e. électrovanne d'injection en position LOAD (2) : préparation au rechargement de la boucle d'injection avec la solution prélevée.
- f. AUTOZÉRO : remise à niveau de la ligne de base des détecteurs.

3.2.2.7.4. Injections manuelles

L'injection manuelle, option incluse dans le système, se trouve particulièrement avantageuse dans la mesure où les (co)polymères synthétisés en réacteur fermé peuvent être analysés dans les mêmes conditions que ceux synthétisés dans les micro-réacteurs : débit de l'éluant, temps d'analyse, température...

3.2.2.8. Précision des mesures

De telles méthodes de caractérisation requièrent une bonne répétabilité des mesures au cours du temps.

Dans le Tableau 3.2.3, la précision et la répétabilité des mesures de CES sont examinées pour une gamme assez large de masses molaires. On peut noter que la déviation des masses molaires ΔM_n varie de $\pm 2,5\%$ pour des polymères de ‘faibles’ M_n (Entrées 1 à 7, Tableau 3.2.3) à 4% pour des polymères de M_n plus élevées (Entrées 1’ à 7’, Tableau 3.2.3).

En ce qui concerne les indices de polymolécularité, la déviation ΔI_p est très faible par rapport aux valeurs moyennes ($\pm 0,9$ à 2%) et celle-ci varie relativement peu en fonction des masses molaires des polymères.

Tableau 3.2.3. Précision des mesures de CES.

Échantillon #	M_n (g.mol ⁻¹)	M_n moyenne (g.mol ⁻¹)	ΔM_n (g.mol ⁻¹)	I_p	I_p moyen	ΔI_p
1	12 700		-90	1,12		0,00
2	12 700		-90	1,13		0,01
3	12 900		110	1,11		-0,01
4	13 100	12 790	310	1,11	1,12	-0,01
5	12 600		-190	1,12		0,00
6	12 700		-90	1,12		0,00
7	12 800		10	1,11		-0,01
1’	46 000		-200	1,38		0,00
2’	45 200		-1 000	1,40		0,02
3’	46 300	46 200	100	1,38	1,38	0,00
4’	45 900		-300	1,38		0,00
5’	46 600		400	1,38		0,00
6’	47 400		1 200	1,35		-0,03

3.2.3. Applications en génie de la polymérisation

3.2.3.1. Détermination du régime permanent d’un réacteur

Un réacteur continu est caractérisé par sa dynamique, c'est-à-dire par le temps requis pour que celui-ci atteigne son régime permanent ou la période du régime transitoire après modification d’au moins un des paramètres opératoires (température, temps de passage, concentration...). En suivant les réactions de polymérisation quasiment en temps réel, il est possible de déterminer les régimes du réacteur.

Le débit volumique lors de la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène à 125°C (expériences **S2** du Chapitre 3) a été modifié à plusieurs reprises. Par exemple, nous pouvons voir sur la Figure 3.2.10 l'effet de la modification du débit de 18,5 à 10 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ sur la distribution des masses molaires.

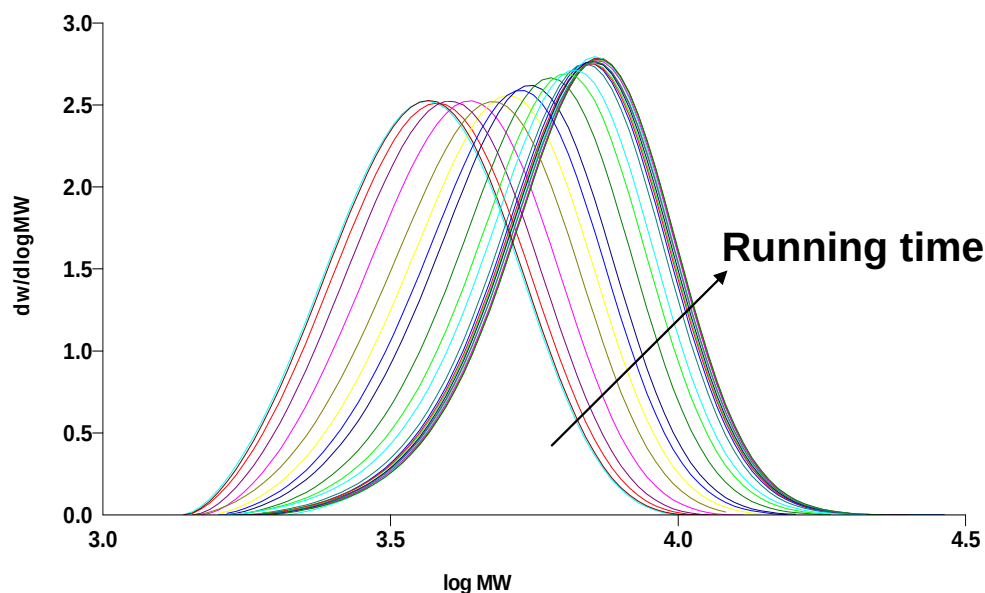


Figure 3.2.10. Évolution des distributions des masses molaires au cours de la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène à 125°C pendant le régime transitoire du micro-réacteur, après modification du débit de 18,5 à 10 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

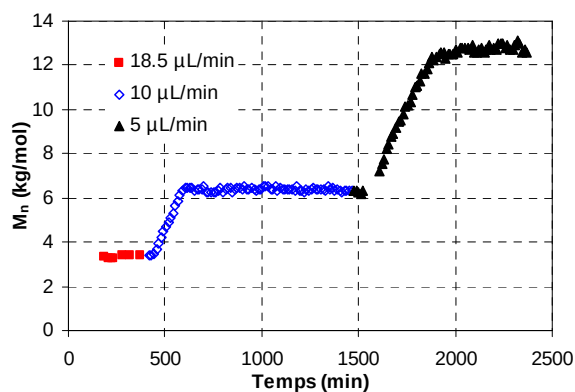


Figure 3.2.11. Évolution des masses molaires moyennes en nombre expérimentales M_n en fonction du 'temps de fonctionnement' pour la polymérisation du styrène à 125°C durant laquelle le débit a été modifié.

Ce dernier a pour conséquence d'une part l'augmentation des masses molaires et d'autre part, l'augmentation de la concentration en polymère pendant le régime transitoire. Comme

attendu, dès que le régime permanent est atteint, la distribution des masses molaires devient indépendante du temps.

Sur la Figure 3.2.11, l'évolution des masses molaires expérimentales en fonction du temps montre également que pour ce réacteur continu, le régime transitoire dure environ un temps de passage. La détermination du régime permanent du réacteur se trouve être un point important, notamment dans la perspective de faire de l'expérimentation à haut débit.

3.2.3.2. Expérimentation à haut débit

À partir du résultat précédent, il est maintenant possible de réaliser de l'expérimentation à haut débit (HTE – High Throughput Experiments). Obtenir des informations sur les masses molaires et les distributions des masses molaires au cours du procédé de polymérisation peut aider à comprendre et finalement contrôler le procédé ou avoir très rapidement accès à des bibliothèques de polymères.

Traditionnellement, les paramètres clé tels que la température, le temps de polymérisation ou le pourcentage de solvant sont systématiquement modifiés en réacteur fermé par utilisation d'un ou plusieurs réacteurs. Cependant, ces études sont lentes et ne décrivent que le produit final de la réaction. Au contraire, le système CORSEMP permet l'analyse rapide et continue de l'influence de modifications continues ou par étapes des conditions opératoires.

Par exemple, la Figure 3.2.12 montre que les masses molaires moyennes en nombre expérimentales peuvent rapidement être visées en changeant un ou plusieurs paramètres opératoires au cours des (co)polymérisations en flux continu.

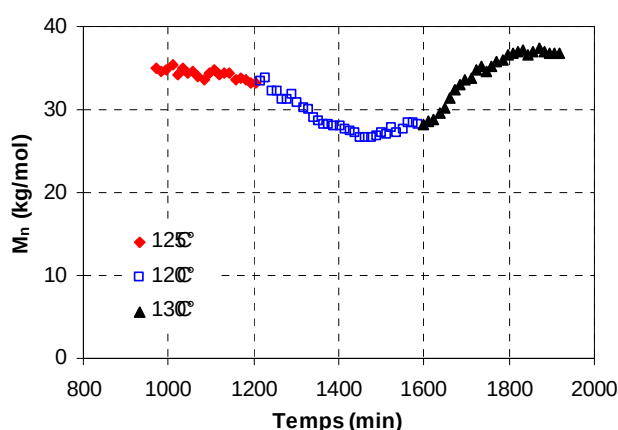


Figure 3.2.12. Évolution des masses molaires moyennes en nombre expérimentales M_n en fonction du 'temps de fonctionnement' pour une copolymérisation à blocs acrylate de *n*-butyle / styrène durant laquelle la température a été modifiée.

L'avantage d'un tel système est le gain de temps pour décrire complètement non seulement le procédé de polymérisation mais aussi la dynamique du système.

3.3. Diffusion de la lumière (DDL)

Le détecteur de diffusion de la lumière est un détecteur de masse. Il permet notamment de déterminer les masses molaires absolues des polymères branchés. Par cette technique, nous allons vérifier si les polymères synthétisés sont linéaires ou branchés en cas de réactions de transfert.



Figure 3.3.1. Détecteur à diffusion de la lumière 3 angles Minidawn Treos (Source : Wyatt Technologies).

L'appareil utilisé est un détecteur à diffusion de la lumière 3 angles (49, 90 et 131°) Wyatt Technologies Minidawn Treos. Celui-ci est relié à une chromatographie d'exclusion stérique conventionnelle équipée d'un détecteur RI et d'un détecteur UV-visible multi-longueurs d'ondes. Les mesures ont été réalisées à une longueur d'ondes du laser de 658 nm dans le chloroforme à 25°C.

3.4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les copolymères synthétisés ont tous fait l'objet d'analyse RMN ^1H afin de déterminer les taux de conversion en chacun des monomères mais aussi le taux de macromonomère présent dans les échantillons de poly(acrylate de *n*-butyle) (PBA). Ceux-ci sont directement dilués dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) à température ambiante à une concentration variable. Les spectres sont également réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker 300 UltrashieldTM cadencé à 300 MHz.

Pour les (co)polymères, le déplacement chimique est calibré par rapport au pic du solvant de polymérisation c'est-à-dire le toluène (référence à 2,36 ppm dans le chloroforme deutéré⁵⁰). Pour tous les autres spectres, le déplacement chimique est calibré par rapport au pic du chloroforme deutéré CDCl₃ (référence à 7,26 ppm⁵⁰). Cet appareil a aussi servi à contrôler les produits synthétisés comme l'amorceur ou encore à vérifier la pureté des monomères.

3.5. Rhéométrie

Le but des mesures de rhéométrie est de déterminer les viscosités dynamiques des solutions de polymère en écoulement de cisaillement. Les mesures ont été réalisées sur le premier bloc poly(acrylate de *n*-butyle) afin d'estimer les nombres de Reynolds lors du mélange opérant pendant les copolymérisations (Figure 3.5.1).

Les mesures de viscosité ont été effectuées sur un rhéomètre Anton-Paar® série Physica Modular Compact MCR 301 en utilisant une géométrie cône-plan, dont les caractéristiques sont données en Annexe 3. Pour déterminer les viscosités, la solution de polymère a été soumise à des taux de cisaillement compris entre 0,01 et 10 000 s⁻¹ à 40°C, température à laquelle le mélange dans le micro-mélangeur se déroule (dans le four du CORSEMP). Les mesures de viscosité des solutions de polymère aux températures de travail c'est-à-dire à 125 et 140°C n'ont pas été réalisées, compte tenu de l'impossibilité de pressuriser la chambre du rhéomètre. Néanmoins, grâce à des mesures à différentes températures, cette viscosité a été déterminée aux températures de travail par extrapolation de la viscosité limite η_0 (c'est-à-dire au plateau newtonien) à partir de l'énergie d'activation (loi d'Andrade).

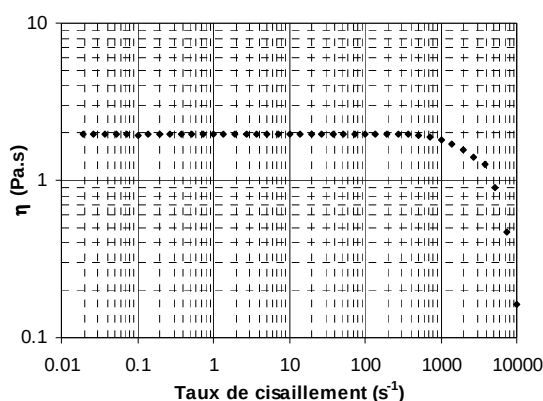


Figure 3.5.1. Exemple de variation de la viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ à 40°C du premier bloc PBA synthétisé en micro-réacteur (Chapitre 4, expérience AB1a).

Tableau 3.5.1. Énergie d'activation E_a et viscosité limite η_0 à 140°C de la solution de PBA.

Polymère	E_a (kJ.mol ⁻¹)	η_0 à 140°C (cP)
PBA190	47,2	23

3.6. Spectrophotométrie

Les spectres d'absorbance UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Instruments Lambda 900 UVVIS-NIR Spectrometer sur des longueurs d'ondes allant de 190 à 900 nm dans des cuves en quartz de 1 cm de longueur. Les analyses ont été réalisées avec des solvants de grade UV ou HPLC.

4. Conclusion

Dans ce travail de thèse, de nombreux outils, notamment de procédés et d'analyses tels que les micro-mélangeurs, les micro-réacteurs ou le CORSEMP, ont été développés, utilisés et caractérisés. Nous avons tenté de mettre en évidence les propriétés singulières de ces outils. Citons par exemple l'étroite distribution des temps de séjour des micro-réacteurs ou encore le classement des micro-mélangeurs en fonction de leur nombre de Reynolds. Cette méthodologie va ainsi aider à la compréhension et à l'interprétation des résultats de (co)polymérisation qui font l'objet des Chapitres 3 et 4.

5. Références

- [1] Villermaux, J. *Génie de la Réaction Chimique. Conception et Fonctionnement des Réacteurs.*, Technique et Documentation ed.; Lavoisier: Paris, **1984**.
- [2] Taylor, G. *Proceeding of Royal Society London A* **1953**, 219, 186–203.
- [3] Taylor, G. I. *Proceeding of Royal Society London A* **1954**, 225, 473–477.
- [4] Villermaux, J. In *Réacteurs chimiques. Principes., traité Génie des procédés; Techniques de l'Ingénieur*, **1994**.
- [5] Aris, R. *Chem. Eng. Sci.* **1959**, 9, 266-267.
- [6] Fogler, H. S. In *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed.; Prentice Hall PTR, **1999**; p 810.
- [7] Berger, S. A.; Talbot, L.; Yao, L. S. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **1983**, 15, 461-512.
- [8] Castelain, C.; Legentilhomme, P. *Chem. Eng. J.* **2006**, 120, 181-191.
- [9] Kumar, V.; Aggarwal, M.; Nigam, K. D. P. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 5742-5753.
- [10] Kumar, V.; Mridha, M.; Gupta, A. K.; Nigam, K. D. P. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62, 2386-2396.
- [11] Ekambara, K.; Joshi, J. B. *Chem. Eng. Sci.* **2004**, 59, 3929-3944.
- [12] Falk, L. In *Agitation et mélange. Aspects fondamentaux et applications industrielles*; Dunod, Ed.; L'Usine Nouvelle: Paris, **2006**; p 304.
- [13] Ehrfeld, W.; Hessel, V.; Löwe, H. In *Microreactors*; WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, **2000**; Vol. 3, pp 41-86.
- [14] DeRoussel, P.; Khakhar, D. V.; Ottino, J. M. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 5511-5529.
- [15] Gan, H. Y.; Lam, Y. C.; Nguyen, N. T.; Tam, K. C.; Yang, C. *Microfluid. Nanofluid.* **2007**, 3, 101-108.
- [16] Commenge, J. M.; Falk, L.; Corriou, J. P.; Matlosz, M. *AIChE J.* **2002**, 48, 345-358.
- [17] Branebjerg, J.; Gravesen, P.; Krog, J. P.; Nielsen, C. R. *IEEE* **1996**, 441-446.
- [18] Porath, J.; Flodin, P. *Nature* **1959**, 183, 1657-1659.
- [19] Moore, J. C. *J Polym. A* **1964**, 2, 835-843.
- [20] Nguyen, T. Q.; Kausch, H. H. In *Handbook of Polymer Science*; Brewis, D. M.; Briggs, D., Eds.; Chapman and Hall: London, **1998**.
- [21] Berek, D. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 873-908.
- [22] Lyons, J. W.; Poche, D.; Wang, F. C.-Y.; Smith, P. B. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1847-1854.
- [23] Degoulet, C.; Perrinaud, R.; Ajdari, A.; Prost, J.; Benoit, H.; Bourrel, M. *Macromolecules* **2001**, 34, 2667-2672.
- [24] van der Horst, A.; Schoenmakers, P. J. *J. Chromatogr. A* **2003**, 1000, 693-709.
- [25] Barth, H. G.; Mays, J. W. *Modern Methods of Polymer Characterization*; John Wiley & Sons: New-York, **1991**.
- [26] Kostanski, L. K.; Keller, D. M.; Hamielec, A. E. *J. Biochem. Biophys. Methods* **2004**, 58, 159-186.
- [27] Grubisic, Z.; Rempp, P.; Benoit, H. *J Polym Sci. B, Polym Lett.* **1967**, 5, 753-759.
- [28] Zimm, B. H.; Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 1301–1314.
- [29] Striegel, A. M. *Anal. Chem.* **2005**, 104A-113A.
- [30] Gui, J. Y.; Silva, J. M.; Carnahan, J. C.; Layer, H. H. Brevet US 6,635,224, **2003**.
- [31] Darcos, V.; Monge, S.; Haddleton, D. M. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2004**, 42, 4933-4940.
- [32] Florenzano, F. H.; Enohnyaket, P.; Fleming, V.; Reed, W. F. *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 535–545.
- [33] Vega, M. P.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. *Polymer* **2001**, 42, 3909-3914.

- [34] Santos, J. C.; Reis, M. M.; Machado, R. A. F.; Bolzan, A.; Sayer, C.; Giudici, R.; jo, P. H. H. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 7282-7289.
- [35] Lee, D.-C.; Ford, J. R.; Fytas, G.; Chu, B.; Hagnauer, G. L. *Macromolecules* **1986**, 19, 1586-1592.
- [36] Chu, B.; Lee, D.-C. *Macromolecules* **1994**, 17, 926-937.
- [37] Liu, T.; Schuch, H.; Gerst, M.; Chu, B. *Macromolecules* **1999**, 32, 6031-6042.
- [38] Drenski, M. F.; Mignard, E.; Alb, A. M.; Reed, W. F. *J. Comb. Chem.* **2004**, 6, 710-716.
- [39] Alb, A. M.; Mignard, E.; Drenski, M. F.; Reed, W. F. *Macromolecules* **2004**, 37, 2578-2587.
- [40] Grassl, B.; Reed, W. F. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 586-597.
- [41] Florenzano, F. H.; Strelitzki, R.; Reed, W. F. *Macromolecules* **1998**, 31, 7226-7238.
- [42] Reed, W. F. *Macromolecules* **2000**, 33, 7165-7172.
- [43] Grassl, B.; Alb, A. M.; Reed, W. F. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2518-2524.
- [44] Chauvin, F.; Alb, A. M.; Bertin, D.; Tordo, P.; Reed, W. F. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 2029-2041.
- [45] Mignard, E.; Leblanc, T.; Bertin, D.; Guerret, O.; Reed, W. F. *Macromolecules* **2004**, 37, 966-975.
- [46] Mignard, E.; Lutz, J.-F.; Leblanc, T.; Matyjaszewski, K.; Guerret, O.; Reed, W. F. *Macromolecules* **2005**, 38, 9556-9563.
- [47] Alb, A. M.; Enohnyaket, P.; Drenski, M. F.; Head, A.; Reed, A. W.; Reed, W. F. *Macromolecules* **2006**, 39, 5705-5713.
- [48] Çatalgil-Giz, H.; Giz, A.; Alb, A.; Reed, W. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 2070-2077.
- [49] Hoogenboom, R.; Fijten, M. W. M.; Abeln, C. H.; Schubert, U. S. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 237-242.
- [50] Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512-7515.

Chapitre 3

Synthèse d'homopolymères

-- Chapitre 3 --**Synthèse d'homopolymères par polymérisation radicalaire
contrôlée par les nitroxydes**

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans
Chemical Engineering Science (Annexe 5).

INTRODUCTION	95
1. HOMOPOLYMÉRISATION EN SYSTÈMES MICROFLUIDIQUES : ÉTAT DE L'ART	95
1.1. INTRODUCTION	95
1.2. EN MILIEU HOMOGÈNE	95
1.2.1. Synthèse de dendrimères	96
1.2.2. Polymérisations cationique et cationique contrôlée	97
1.2.3. Polymérisation par ouverture de cycle	98
1.2.4. Polymérisation radicalaire	99
1.2.5. Polymérisation radicalaire contrôlée	102
1.3. CONCLUSION	103
2. POLYMÉRISATION RADICALAIRE CONTRÔLÉE	104
2.1. GÉNÉRALITÉS	104
2.1.1. Définition d'une polymérisation vivante	104
2.1.2. Architectures contrôlées	104
2.2. PRINCIPES	105
2.2.1. Concepts de base	105
2.2.2. Critères de contrôle	105
2.3. POLYMÉRISATION RADICALAIRE CONTRÔLÉE PAR TRANSFERT RÉVERSIBLE	107
2.3.1. Transfert dégénératif	107
2.3.2. Utilisation de composés dithio – PRC par Addition-Fragmentation (RAFT)	107
2.3.3. Aspects cinétiques de la PRC par RAFT	111
2.4. POLYMÉRISATION RADICALAIRE CONTRÔLÉE PAR TERMINAISON RÉVERSIBLE	112
2.4.1. Principe de la terminaison réversible	112
2.4.2. Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)	113
2.4.3. Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)	116
2.4.4. Effet radical persistant	120
2.5. COMPARAISON DES TROIS PRINCIPAUX SYSTÈMES DE PRC	122
3. SYSTÈMES EXPÉRIMENTAUX ET PROCÉDURES	123
3.1. PROCÉDÉ CONTINU	123

3.2. PROCÉDÉ DISCONTINU	125
4. HOMOPOLYMÉRISATION RADICALAIRE CONTRÔLÉE PAR LES NITROXYDES EN MICRO-RÉACTEUR TUBULAIRE	125
4.1. PRÉAMBULE	125
4.2. POLYMÉRISATION DU STYRÈNE	126
4.2.1. <i>Influence de la concentration en amorceur</i>	126
4.2.2. <i>Influence de la température de polymérisation</i>	129
4.2.3. <i>Influence de la présence d'anhydride acétique</i>	131
4.2.4. <i>Conclusions</i>	136
4.3. POLYMÉRISATION DE L'ACRYLATE DE N-BUTYLE	137
4.3.1. <i>Influence de la concentration en amorceur</i>	137
4.3.2. <i>Influence de la présence d'anhydride acétique</i>	147
4.3.3. <i>Conclusions</i>	149
5. HOMOPOLYMÉRISATION RADICALAIRE CONTRÔLÉE PAR LES NITROXYDES DE L'ACRYLATE D'OCTADÉCYLE : RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES	150
5.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	150
5.2. CONDITIONS DE POLYMÉRISATION	151
5.3. CINÉTIQUE RÉACTIONNELLE	152
5.4. MASSES MOLAIRES ET DISTRIBUTIONS	153
5.5. CONCLUSION	155
6. CONCLUSIONS	156
7. RÉFÉRENCES	157

Introduction

Dans le but de valider le procédé continu, c'est-à-dire l'emploi d'un micro-réacteur tubulaire, nous avons commencé par la synthèse de polymères linéaires 'courants', dont la polymérisation radicalaire contrôlée est bien décrite dans la littérature : le poly(acrylate de *n*-butyle) et le poly(styrène). Dans un deuxième temps, nous avons voulu tester la polymérisation d'un monomère beaucoup moins étudié que les deux précédents : l'acrylate d'octadécyle. La technique de polymérisation radicalaire contrôlée a été choisie en fonction des avantages et des inconvénients des diverses techniques existantes. Le contrôle des masses molaires et de la distribution de ces polymères se fait en jouant sur les paramètres du procédé (température, concentrations initiales en amorceur, temps de passage, additifs...) selon une approche typique du Génie de la Réaction Chimique.

Nous nous proposons dans le présent chapitre de synthétiser des homopolymères par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en micro-réacteur tubulaire. Auparavant, des rappels bibliographiques sur la polymérisation radicalaire contrôlée ainsi qu'un état de l'art sur la synthèse d'homopolymères en système microfluidique en phase homogène seront présentés et montreront que de nombreuses voies de synthèse de polymères de structure bien définie restent encore inexplorées.

1. Homopolymérisation en systèmes microfluidiques : État de l'art

1.1. Introduction

Nous avons vu dans le Chapitre 1 que les systèmes microfluidiques trouvaient leur application en génie chimique, en chimie analytique ou encore dans la génération de gouttes. Il s'avère que ces systèmes peuvent aussi être le siège de réactions de polymérisation, en milieu homogène ou hétérogène (que nous ne développerons pas ici), comme le montre l'augmentation exponentielle du nombre d'articles sur le sujet. En voici un bref état de l'art.

1.2. En milieu homogène

En milieu homogène, la littérature sur la polymérisation en système microfluidique commence à compter une petite quinzaine de références, mais reste plutôt limitée étant donné

la récente émergence de ce domaine¹⁻³. Le plus intéressant est surtout la variété des techniques de polymérisation qui ont été étudiées.

1.2.1. Synthèse de dendrimères

Les dendrimères⁴ sont des architectures tridimensionnelles complexes de structure type ‘cœur – écorce’ qui, depuis quelques années maintenant, connaissent un regain d’intérêt. C’est pourquoi Liu et al.⁵ ont testé la synthèse de dendrons et dendrimères en système microfluidique (Figure 1.2.1).

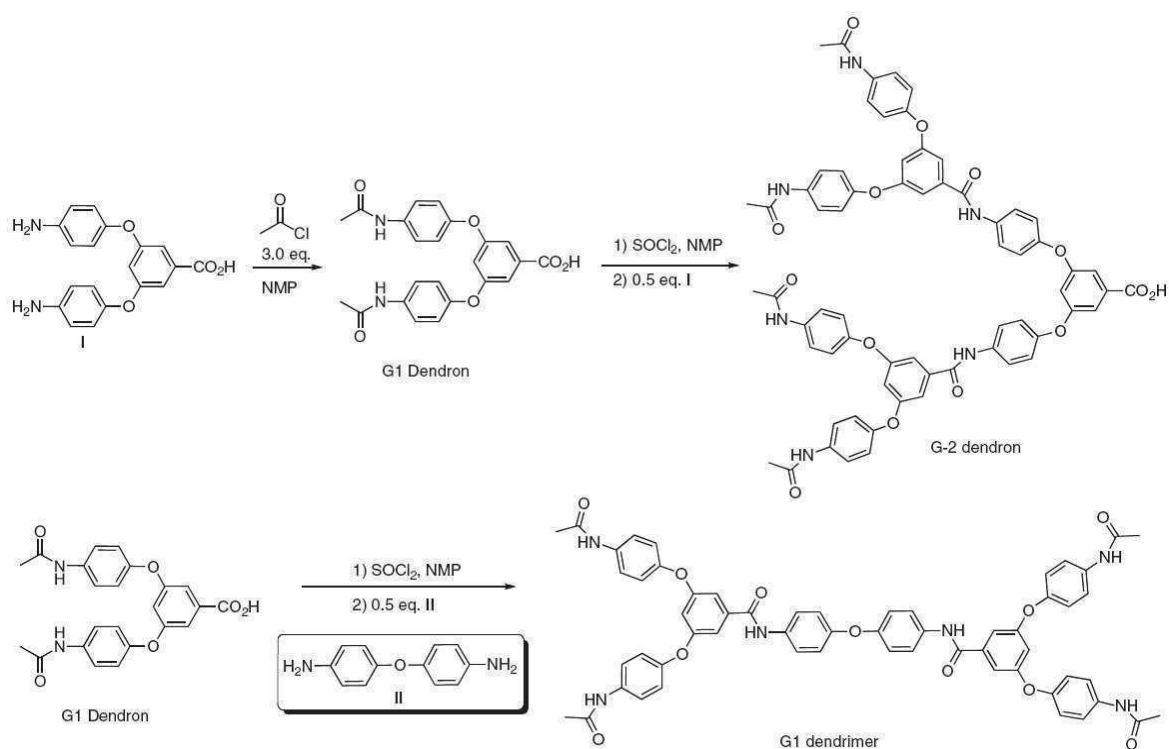


Figure 1.2.1. Réactions de convergence lors de la synthèse de dendrons et dendrimères de polyamide⁵.

Les réactions de convergence sont favorisées par l'utilisation d'un micro-mélangeur à multilamination de flux (Figure 1.2.2) dont les micro-canaux ont une largeur de 30 μm . En effet, les distances étant plus petites, la diffusion des réactifs est plus rapide et permet un mélange plus efficace.

Ils ont ainsi montré que les micro-réacteurs présentaient plusieurs avantages par rapport à un réacteur fermé conventionnel. L'avantage le plus notable est la réduction très remarquable du temps de réaction puisque celui-ci diminue de quelques heures en réacteur fermé à quelques minutes ou secondes en micro-réacteur⁶. De plus, les réactifs n'étant pas en contact dès le

départ, le système microfluidique permet de conduire la réaction à température constante (30°C) alors qu'en réacteur fermé, afin d'éviter toute réaction parasite, les réactifs doivent être maintenus à une température de 0°C.

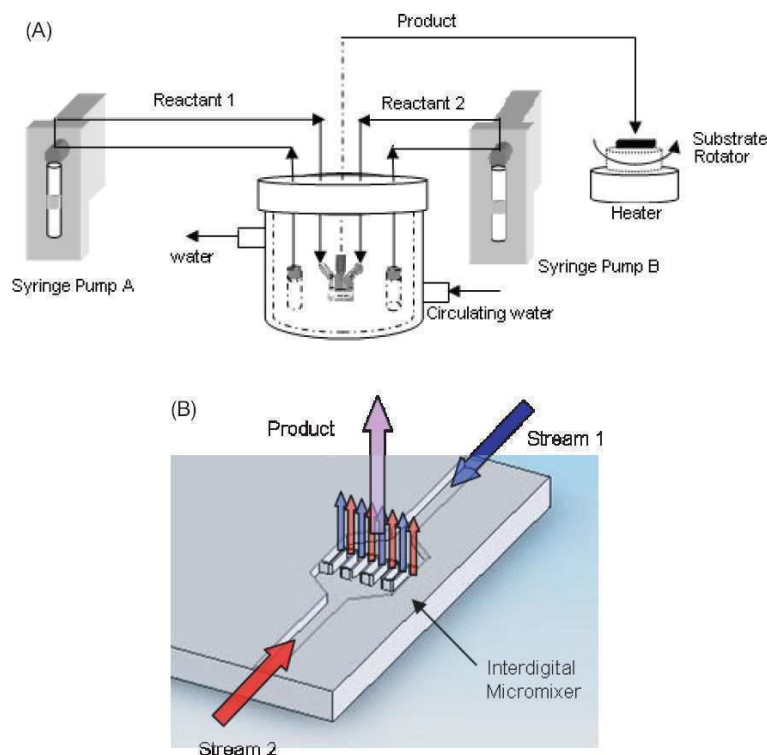


Figure 1.2.2. (A) Représentation schématique du montage expérimental ; (B) Principe du micro-mélangeur utilisé⁵.

1.2.2. Polymérisations cationique et cationique contrôlée

Nagaki et al.⁷ ont montré les premiers que les micro-réacteurs pouvaient apporter une amélioration à certains procédés de polymérisation en milieu homogène. Ils ont ainsi mis en oeuvre une polymérisation cationique contrôlée dans un microsystème composé d'un micro-mélangeur (IMM, Mainz, Allemagne) à multilamination de flux⁸ et d'un réacteur tubulaire (Figure 1.2.3). Le réactif *N*-méthoxycarbonyl-*N*-(triméthylsilylméthyl) butylamine se décompose pour former le cation **2** (Figure 1.2.3) qui servira d'amorceur à la polymérisation. Grâce au micro-mélangeur, le mélange du cation avec le monomère (un éther de vinyle) est très rapide. Il en résulte que l'indice de polymolécularité du polymère synthétisé (1,14) est non seulement inférieur à celui obtenu dans le cas de l'utilisation d'un réacteur fermé classique (2,56) mais peut être également contrôlé par un ajustement des débits des pompes.

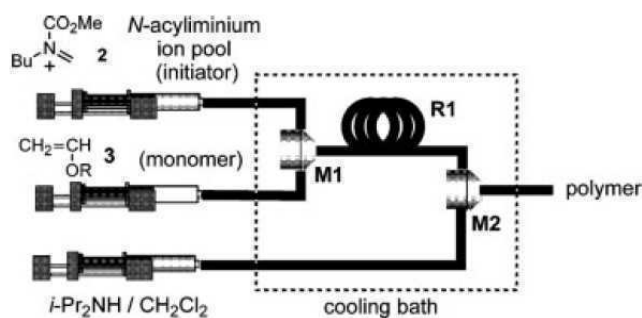


Figure 1.2.3. Système microfluidique utilisé pour la polymérisation cationique contrôlée⁷.

En 2007, Iwasaki et al. ont également polymérisé des éthers de vinyle ainsi que des diisopropénylbenzènes en polymérisation cationique amorcée par l'acide $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ dans des micro-réacteurs tubulaires de 500 μm de diamètre interne^{9,10}. Dans le cas des diisopropénylbenzènes, les auteurs ont noté qu'à 40°C, les procédés continu (micro-réacteur) et discontinu ne présentaient pas de différences au niveau du pourcentage final d'unités indane dans le polymère.

1.2.3. Polymérisation par ouverture de cycle

En 2005, Honda et al.¹¹ ont montré les bienfaits de l'emploi d'un micro-mélangeur de type recombinaison et division des flux dans le cas d'une polymérisation anionique par ouverture de cycle d'acides aminés (Figure 1.2.4).

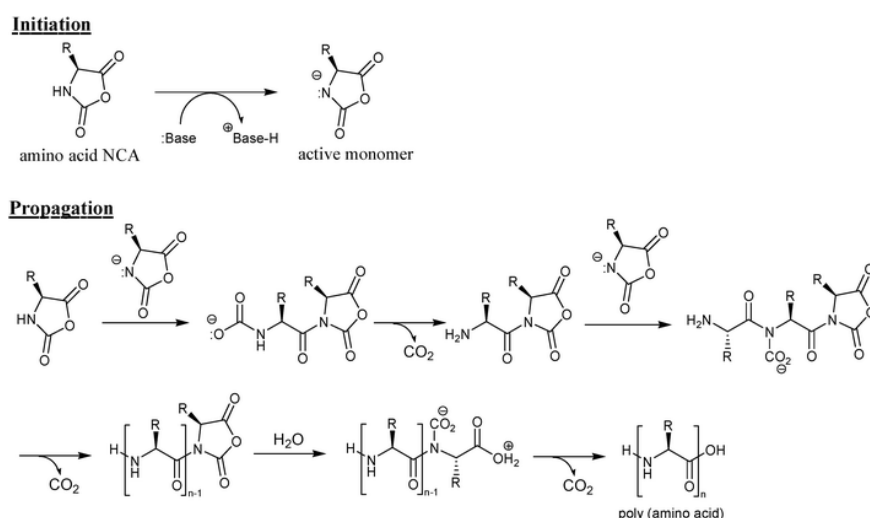


Figure 1.2.4. Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de l'acide glutamique, amorcée par une amine tertiaire¹¹.

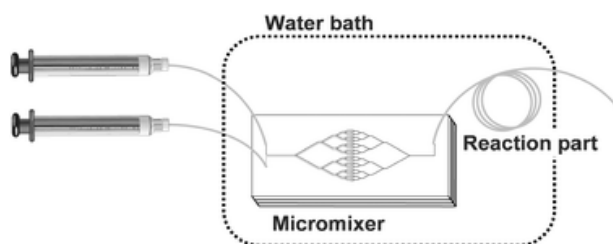


Figure 1.2.5. Système microfluidique composé d'un micro-mélangeur en PDMS et un microtubule en PTFE utilisé pour la synthèse de poly(acides aminés)¹¹.

A l'aide d'un tel microsystème (Figure 1.2.5), les auteurs ont montré que la polymérisation de l'acide glutamique ou encore de la leucine, en présence de triéthylamine, permet d'obtenir des polymères de très faible indice de polymolécularité, contrairement à l'emploi d'un réacteur fermé en fonction du temps de polymérisation (Figure 1.2.6, gauche). Par ailleurs, cet indice ne varie pratiquement pas lorsque la concentration en acide aminé augmente, alors que pour le réacteur fermé, on observe clairement une très forte augmentation de l'indice de polymolécularité (Figure 1.2.6, droite).

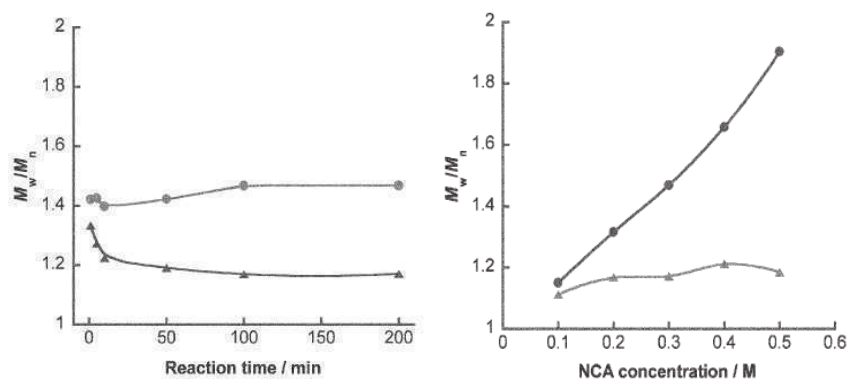


Figure 1.2.6. Indices de polymolécularité du poly(Nε-Benzylloxycarbonyl-L-lysine) synthétisé en réacteur fermé (ronds) et en système microfluidique (triangles) en fonction du temps de réaction (à gauche) et de la concentration en monomère (à droite)¹¹.

1.2.4. Polymérisation radicalaire

En 2005, le groupe du Professeur Yoshida¹² a étudié la polymérisation radicalaire de cinq monomères différents dans un micro-réacteur tubulaire en acier inoxydable de 500 μm de diamètre interne (Figure 1.2.7). Les résultats ont été comparés avec ceux obtenus dans un réacteur de laboratoire conventionnel (fermé).

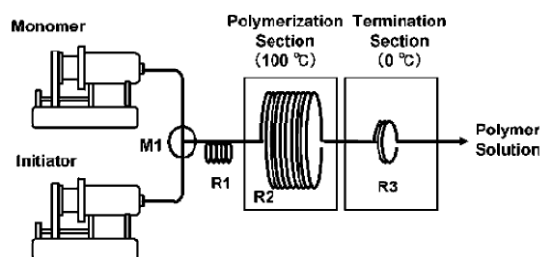


Figure 1.2.7. Micro-réacteur tubulaire utilisé pour la polymérisation radicalaire¹² (M1 : Jonction Té; R1, R2 et R3 : micro-réacteurs tubulaires).

Pour la polymérisation la plus exothermique, celle de l'acrylate de butyle, la distribution des masses molaires obtenue est bien plus étroite que dans le réacteur de laboratoire (Figure 1.2.8). Une différence, bien que plus faible, est quand même observée pour des monomères moins exothermiques comme le méthacrylate de benzyle ou le méthacrylate de méthyle et quasi nulle pour le benzoate de vinyle et le styrène (Tableau 1.2.1).

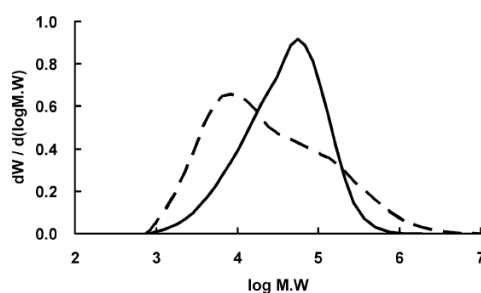


Figure 1.2.8. Distribution des masses molaires du PBA synthétisé en micro-réacteur (—) et en réacteur fermé (- -) pour un temps de passage ou un temps de séjour de 4 minutes.

Tableau 1.2.1. Résultats de la polymérisation radicalaire du styrène à 100°C obtenus par Iwasaki et al.

Réacteur	Temps de séjour (min)	Conversion (%)	$\overline{M}_n$ (g/mol)	I_p
Microtube	5,0	14,4	4 700	1,74
	7,5	24,8	4 800	1,70
	9,9	27,3	5 000	1,76
	11,9	31,1	5 100	1,69
	15,0	34,2	5 300	1,74
Fermé	5,0	5,7	5 600	2,05
	7,5	10,9	5 500	1,79
	10,0	18	5 300	1,76
	15,0	29,4	5 500	1,72

Ces résultats sont en parfait accord avec la puissance libérée par la réaction de propagation. Pour un volume et une concentration de réactifs donnés, cette puissance est simplement proportionnelle au produit de la constante cinétique par l'enthalpie de la réaction de propagation¹.

Cette approche a été utilisée avec succès par la même équipe¹³ pour produire en continu 1,5 kg par jour de PMMA à l'aide de 8 micro-réacteurs tubulaires en parallèle ayant un diamètre interne de 250 μm (Figure 1.2.9).

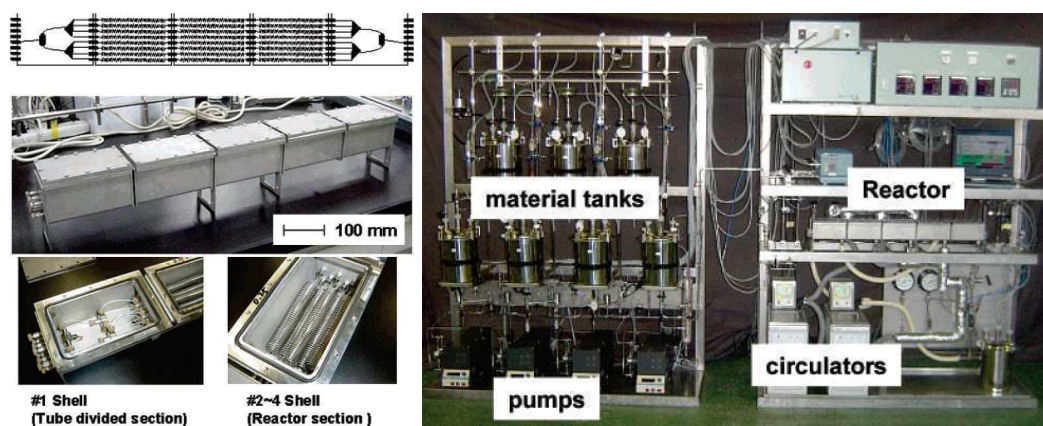


Figure 1.2.9. Photos de la zone réactionnelle (gauche) et du pilote (droite) pour la production de PMMA en micro-réacteurs tubulaires¹³.

Dans une approche similaire, Bayer et al.¹⁴ ont utilisé 28 micro-mélangeurs installés sur 4 lignes de production de polymères acryliques pour une capacité de production totale de 2 000 tonnes par an (Figure 1.2.10).

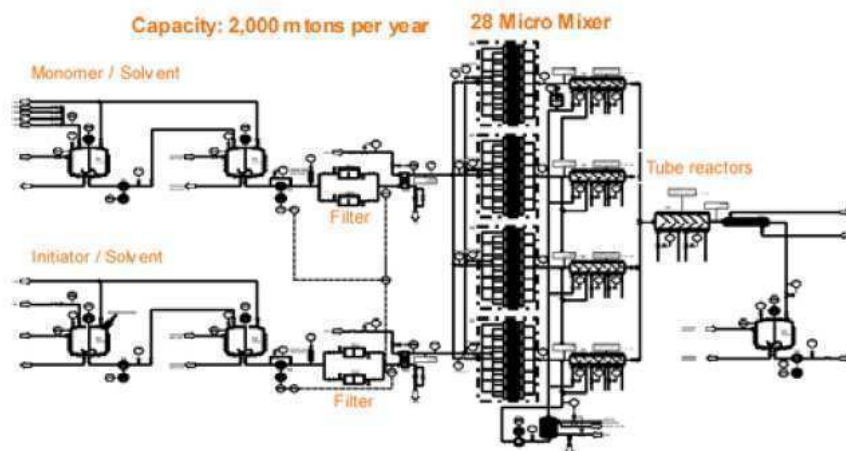


Figure 1.2.10. Schéma de la partie réactionnelle d'une unité de production de polymères acryliques comportant l'insertion de micro-mélangeurs.

1.2.5. Polymérisation radicalaire contrôlée

1.2.5.1. ATRP en micro-canaux

Wu et al.¹⁵ (2004) ont étudié la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP, cf. paragraphe 2.4.2) du méthacrylate de 2-hydroxypropyle (HPMA) dans un microsystème (Figure 1.2.11) composé d'une zone de mélange agitée à l'aide d'un barreau aimanté et d'une zone réactionnelle constituée par un micro-canal (500 x 600 μm). Les résultats obtenus, masses molaires et indices de polymolécularité, sont tout à fait comparables à ceux observés en réacteur fermé. En faisant varier le débit des réactifs, les auteurs ont généré très facilement et rapidement une librairie de polymères (Figure 1.2.12).

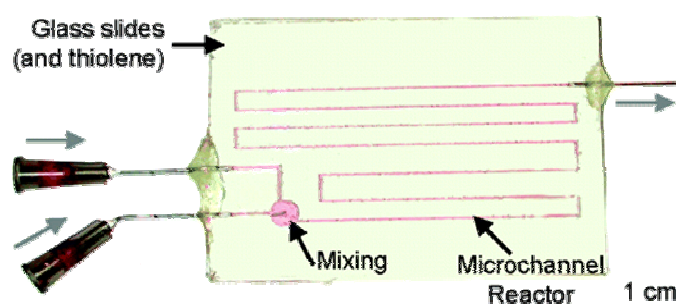


Figure 1.2.11. Système microfluidique obtenu par photopolymérisation d'une résine optique à base thiolène.

Ainsi, la masse molaire moyenne en nombre diminue en fonction du débit (Figure 1.2.12). Dans ces conditions expérimentales, les indices de polymolécularité demeurent faibles, allant de 1,19 à 1,32.

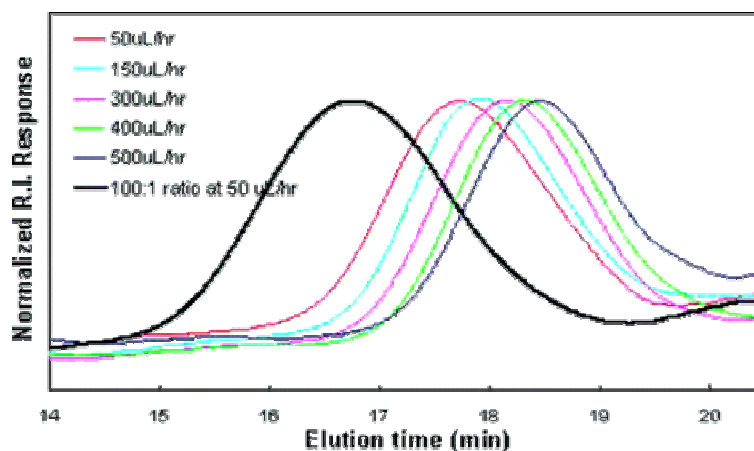


Figure 1.2.12. Chromatogrammes CES des PHPMA produits à partir de différents débits de pompe avec le rapport amorceur/monomère de 1:40 (couleurs) et 1:100 (noir).

1.2.5.2. Polymérisation par greffage de surface

Xu et al.¹⁶ ont étudié la synthèse d'un copolymère à gradient de composition. Ils ont ainsi copolymérisé par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) du méthacrylate de *n*-butyle (BMA) et du méthacrylate de 2-(*N,N*-diméthylamino) éthyle (DMAEMA). Le système microfluidique utilisé est constitué d'un micro-mélangeur et d'un micro-canal (500 μm x 15 mm x 68 mm) positionné verticalement (Figure 1.2.13, gauche) et dont la plaque de silicium faisant office de fond de canal a été préalablement fonctionnalisée avec un amorceur d'ATRP. En faisant varier de façon continue le débit de chacun des deux monomères (solutions I et II), tout en maintenant le débit total constant, les auteurs ont pu remplir le micro-canal avec une solution dont la composition en chaque monomère varie continûment de bas en haut (Figure 1.2.13, droite).

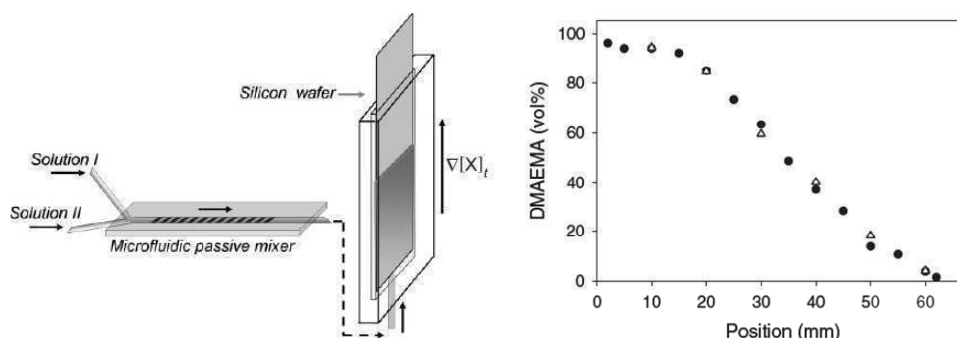


Figure 1.2.13. Gauche : schéma du dispositif utilisé pour la synthèse du P(BMA-grad-DMAEMA). Droite : pourcentage volumique de DMAEMA le long de la plaque de silicium¹⁶.

Après polymérisation, les auteurs ont obtenu un copolymère à gradient de composition greffé sur la plaque de silicium. Le gradient de composition a été mis en évidence en analysant l'angle de contact d'une goutte d'eau.

1.3. Conclusion

Tous les exemples présentés dans ce paragraphe montrent à quel point les systèmes microfluidiques permettent un contrôle précis de l'architecture macromoléculaire. Les procédés microfluidiques paraissent être une solution alternative aux procédés de polymérisation existants.

La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en milieu homogène fait partie des axes encore non explorés dans ces nouveaux outils de procédé. C'est pourquoi cette technique de polymérisation a entre autre été choisie pour ce travail de thèse.

2. Polymérisation Radicalaire Contrôlée

Après avoir brièvement exposé les caractéristiques de la polymérisation conventionnelle dans le Chapitre 1, cette étude bibliographique rappelle les principes de la polymérisation radicalaire contrôlée ou PRC, méthode développée depuis une quinzaine d'années. Il existe trois techniques principales de PRC : la polymérisation par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT), la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) et la polymérisation contrôlée par l'utilisation de nitroxydes (NMP). Les deux premières méthodes seront décrites assez succinctement, alors que la méthode des nitroxydes sera plus largement développée puisqu'elle fait l'objet du travail expérimental décrit dans ce manuscrit.

2.1. Généralités

2.1.1. Définition d'une polymérisation vivante

Une polymérisation est vivante¹⁷ si elle se déroule en l'absence de réactions de transfert et de terminaison. Il est donc clair, d'après le schéma cinétique de la polymérisation radicalaire conventionnelle (cf. Chapitre 1), que celle-ci ne peut être vivante. Cependant, depuis une vingtaine d'années, de nombreux chercheurs, les premiers étant Otsu et al.¹⁸ en 1982 puis Solomon¹⁹ en 1985, ont tenté de minimiser la fréquence de ces deux réactions : c'est le principe de la *polymérisation radicalaire contrôlée*. De ce fait, l'accès à un grand nombre d'architectures est rendu possible comme en polymérisations ioniques²⁰.

2.1.2. Architectures contrôlées

Le caractère contrôlé de la polymérisation permet donc d'accéder à des architectures non accessibles par une polymérisation radicalaire classique²¹.

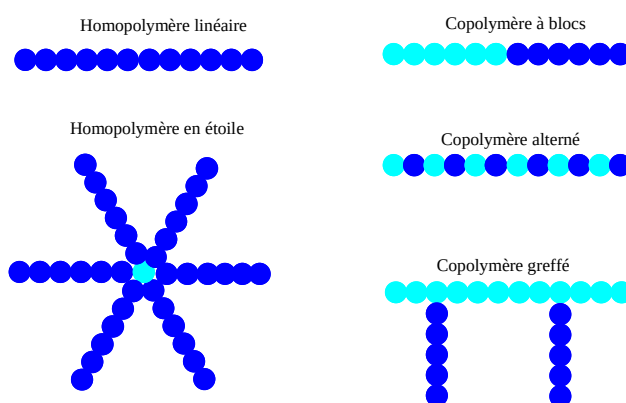


Figure 2.1.1. Quelques exemples d'architectures et de structures accessibles par PRC.

En effet, il est possible d'obtenir des (co)polymères possédant des structures variées comme des linéaires, des peignes, des étoiles...eux-mêmes ayant leurs unités monomères différemment réparties pour présenter des blocs, des gradients, des branches, des alternances...(Figure 2.1.1).

2.2. Principes

2.2.1. Concepts de base

De nombreux systèmes de PRC, basés sur trois mécanismes de désactivation réversible des espèces actives (Figure 2.2.1), ont été développés depuis une vingtaine d'années.

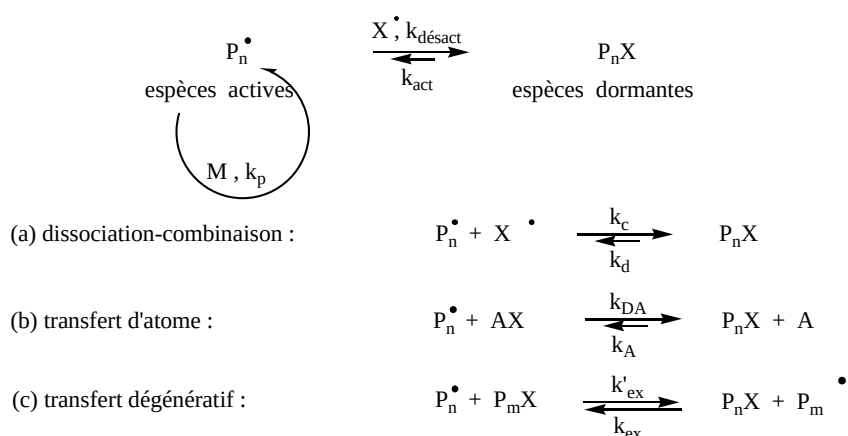


Figure 2.2.1. Les trois mécanismes de désactivation réversible en PRC.

En effet, une grande quantité d'espèces chimiques ont été utilisées pour limiter les réactions de terminaisons irréversibles avec un succès plus ou moins grand, à commencer par les iniferters thermiques¹⁸ (radicaux soufrés) et photochimiques (radicaux carbonés). Les espèces chimiques sont choisies de telle sorte que l'équilibre entre espèces dormantes et espèces actives s'établisse (Figure 2.2.1) soit par terminaison réversible (métaux de transition²² dans le cas de l'ATRP et radicaux nitroxyes stables dans le cas de la NMP), soit par transfert réversible (transfert dégénératif par des iodures d'alkyles²³, alkyles telluriques^{24,25} (TERP) et composés dithio²⁶⁻²⁸ RAFT).

2.2.2. Critères de contrôle

Les critères d'une polymérisation vivante, et par conséquent dans certaines conditions particulières d'une polymérisation radicalaire idéalement contrôlée²⁹, sont :

❶ - $\ln(1-x)$ croît linéairement avec le temps. En effet, la concentration en macroradicaux $P_n^\cdot$ devient constante en raison de la très faible proportion de désactivation irréversible des radicaux propageants.

❷ La masse molaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ croît linéairement avec la conversion. L'absence de transfert implique un nombre de chaînes constant. On obtient alors :

$$\overline{M}_n = \frac{\text{Masse de monomère introduite}}{\text{Nombre de chaînes dormantes}} \times \text{Taux de conversion}$$

❸ L'indice de polymolécularité I_p est inférieur à 1,5 et la distribution des masses molaires est proche d'une distribution de Poisson ($I_p \rightarrow 1 + 1/\overline{DP}_n$). Ce critère est dû au fait que l'amorçage est très rapide devant la propagation et que la vitesse d'échange entre les espèces actives et les espèces dormantes est plus grande que la vitesse de propagation. On devrait ainsi observer une diminution de l' I_p avec la conversion.

❹ Le caractère vivant d'une polymérisation est enfin caractérisé par la fonctionnalisation des extrémités de chaîne, liée à la nature de l'espèce dormante. Si l'on veut synthétiser des copolymères à blocs, il est donc nécessaire que toutes les chaînes puissent être étendues par addition d'unités monomère.

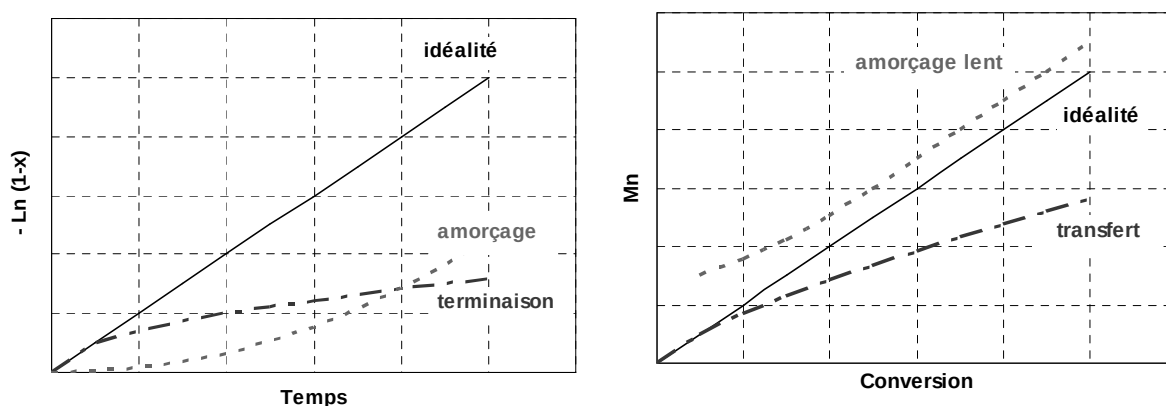


Figure 2.2.2. Écarts à l'idéalité en polymérisation radicalaire contrôlée.

Cependant, on observe (Figure 2.2.2) dans toutes les polymérisations radicalaires contrôlées des écarts à l'idéalité ayant différentes origines. Dans le cas de la variation de $-\ln(1-x)$ en fonction du temps, il peut s'agir d'un amorçage lent ou de terminaisons irréversibles. En ce

qui concerne l'évolution de $\overline{M}_n$ en fonction de x , les écarts à l'idéalité peuvent provenir soit d'un amorçage inefficace (masse molaire expérimentale plus forte que la masse théorique), soit de l'existence de réactions de transfert (masse expérimentale plus faible que la masse théorique).

2.3. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible

2.3.1. Transfert dégénératif

Le principe de cette méthode repose sur la mise à profit des réactions de transfert intervenant dans les réactions de polymérisation radicalaire. Au sens classique, une réaction de transfert produit une chaîne 'morte' terminée à l'une de ses extrémités par le fragment issu de l'agent de transfert (Figure 2.3.1 (1)).

Dans le cas d'un transfert dégénératif, l'agent de transfert donne lieu à un clivage réversible et un transfert sur l'espèce radicalaire en croissance a lieu. De ce fait, des chaînes dormantes capables d'être réactivées sont créées (Figure 2.3.1 (2)).

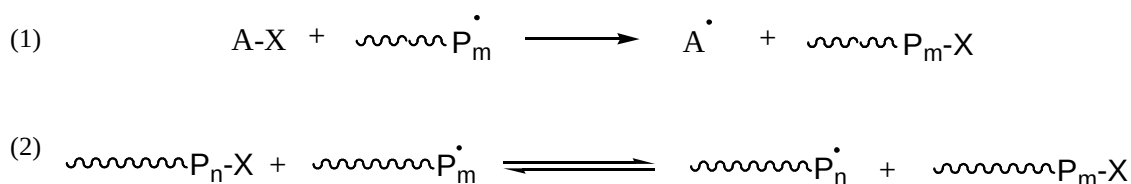


Figure 2.3.1. Transfert au sens conventionnel (1) et dégénératif (2).

Plusieurs systèmes sont fondés sur ce processus de transfert dégénératif. Un des premiers correspond à la présence d'un atome d'iode²³ comme groupement X et les agents de transfert correspondants sont des iodures d'alkyle. Ce système a la particularité de conduire à des indices de polymolécularité de l'ordre de 2 : ceci s'explique par le fait que les atomes d'iode en bout de chaînes s'échangent lentement comparés aux étapes de propagation; cependant, la polymérisation est effectivement contrôlée. Autrement dit, la constante de transfert interchaînes est assez faible dans ces conditions.

2.3.2. Utilisation de composés dithio – PRC par Addition-Fragmentation (RAFT)

Cette méthode de contrôle de polymérisations radicalaires est la plus récente. Ceci explique en partie pourquoi le nombre d'articles faisant le point sur la RAFT est moindre que dans le cas des deux autres grandes PRC que sont l'ATRP et la NMP.

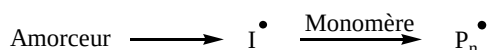
La RAFT repose sur un mécanisme de transfert dégénératif (ou réversible). D'un point de vue cinétique, la RAFT présente une cinétique identique à celle d'une polymérisation radicalaire conventionnelle : la concentration en radicaux est régie par l'état quasi-stationnaire (où la vitesse d'amorçage est égale à la vitesse de terminaison) et non plus par l'équilibre activation/désactivation comme c'est le cas pour la NMP et l'ATRP (effet radical persistant) qui seront décrits dans les paragraphes suivants. En RAFT, il est donc nécessaire d'ajouter un amorceur radicalaire conventionnel dans le milieu de polymérisation en plus d'un agent de transfert, un composé dithio.

Dans le cas des composés portant des groupements thiocarbonyl thio ($R-S(C=S)Z$), on atteint, dans certaines conditions, un bon contrôle de la polymérisation : évolution croissante et linéaire des masses molaires avec la conversion, distribution des masses étroite ($I_p \rightarrow 1$)...

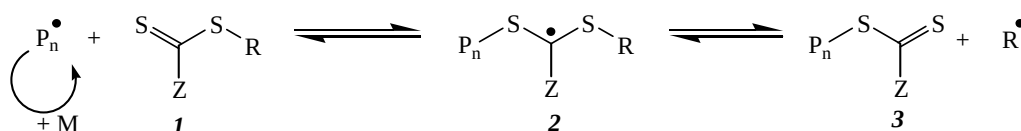
2.3.2.1. Mécanisme général

C'est en 1998 que l'équipe australienne du CSIRO^{26,28,30} a proposé le mécanisme réactionnel par lequel s'opère le contrôle de la polymérisation radicalaire, à partir d'agents de transfert réversible de type dithioesters (Figure 2.3.2).

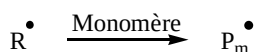
a. Amorçage:



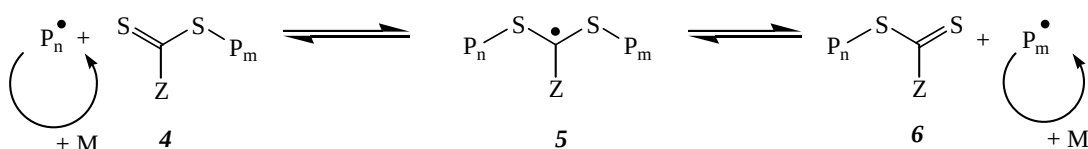
b. Transfert au composé dithio:



c. Réamorçage:



d. Equilibre de transfert de chaîne:



e. Terminaison:

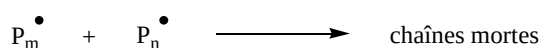


Figure 2.3.2. Mécanisme général de la PRC par RAFT par les composés dithio.

Ce mécanisme radicalaire fait intervenir des réactions d'addition-fragmentation réversibles par transfert de chaîne par introduction d'une quantité connue d'un composé dithiocarboné à un mélange classique de polymérisation.

Dans un premier temps, l'amorçage et la propagation se déroulent pareillement à une polymérisation radicalaire conventionnelle. L'oligoradical $P_n^\bullet$ s'additionne (Figure 2.3.3) alors sur la double liaison $C=S$ de l'agent de transfert pour générer un intermédiaire radicalaire qui, selon la nature chimique des substituants R et Z , va soit redonner l'oligoradical, soit se fragmenter par β -scission pour former un oligomère avec un groupe dithio(ester) terminal et un nouveau radical $R^\bullet$ capable de réamorcer la polymérisation (formation de nouvelles chaînes $P_m^\bullet$).

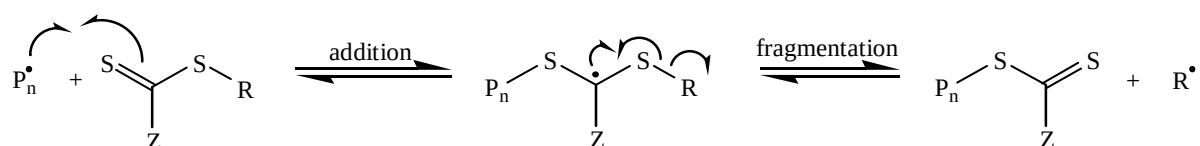


Figure 2.3.3. Mécanisme de formation des radicaux $R^\bullet$ générateurs de nouvelles chaînes.

Après consommation de l'agent de transfert $R-S(C=S)Z$, il s'établit un équilibre dynamique entre les chaînes actives et les chaînes dormantes selon la Figure 2.3.4.

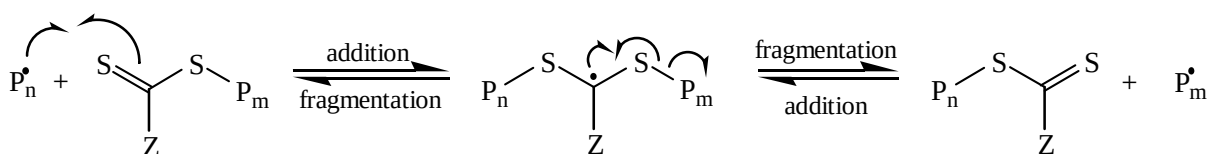


Figure 2.3.4. Mécanisme de l'équilibre espèces actives / espèces dormantes.

Lorsque la proportion en amorceur est suffisamment faible (concentration en agent de transfert $\gg$ concentration en amorceur), la très grande majorité des chaînes portent le groupement dithiocarboné à l'une des extrémités et le polymère est réactivable en vue d'une extension de chaîne. Le nombre total de chaînes est égal à la somme des chaînes issues de la décomposition de l'amorceur et des chaînes formées à partir de l'agent de transfert. Par conséquent, si on néglige la proportion des chaînes créées par la décomposition de l'amorceur, alors la masse molaire moyenne théorique peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$\overline{M}_n = M_{\text{agent de transfert}} + \frac{[M]_0 \cdot M_M \cdot X_M}{[\text{agent de transfert}]_0}$$

Pour obtenir dès le début de la polymérisation des masses molaires expérimentales concordantes avec les masses molaires théoriques prédéterminées par le rapport molaire entre le monomère et l'agent de transfert, il faut que l'échange entre l'agent de transfert initial et les chaînes soient suffisamment rapides, c'est-à-dire que la constante de transfert à l'agent 'dithio' $C_{tr[X]} = k_{tr}/k_p$ soit très grande. Le choix des substituants R et Z de l'agent de transfert est fondamental pour un bon contrôle de la polymérisation. En effet, la nature des ces deux substituants détermine les paramètres cinétiques des différentes réactions impliquées dans le processus d'addition-fragmentation.

2.3.2.2. Conditions de polymérisation

L'amorçage de la polymérisation peut se faire par activation thermique mais aussi par activation photochimique ou par irradiation γ -Co⁶⁰ en présence de trithiocarbonate ou en l'absence d'amorceur (cas de l'amorçage thermique du styrène)^{31,32}.

Tous les amorceurs de polymérisation radicalaire conventionnelle peuvent être utilisés pour les procédés par transfert réversible. Les températures de réaction sont, en général, de l'ordre de 60 à 110°C. L'amorceur thermique le plus souvent utilisé est l'AIBN de 60 à 80°C. Ce type d'amorceur permet d'avoir une formation de radicaux suffisamment lente (à ces températures) pour obtenir un bon déroulement de la polymérisation.

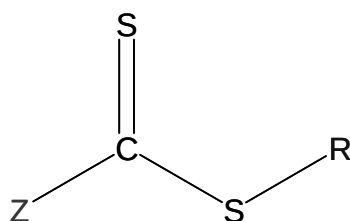
L'un des principaux avantages de la RAFT est de pouvoir polymériser une large gamme de monomères vinyliques comme par exemple le styrène et ses dérivés, les (méth)acrylates, l'acide acrylique, la 4-vinylpyridine, les acrylamides...(à condition de choisir un agent de transfert adapté).

Les polymérisations peuvent être conduites en masse, en solution ou en milieu hétérogène³³. C'est ainsi que l'eau, le benzène, le toluène, le DMF, le méthanol, l'éthanol, le 1,4-dioxane...sont utilisés comme solvants de polymérisation. Le choix du solvant va dépendre de son aptitude à solubiliser le monomère, l'amorceur radicalaire, l'agent de transfert et le polymère formé.

2.3.2.3. Les familles d'agents de transfert

Les méthodes RAFT et MADIX³⁴⁻³⁶ (Macromolecular Design by Interchange of Xanthates) se caractérisent par l'emploi d'un agent de transfert réversible comportant un groupement thiocarbonyl thio (C=S)S. Dans le cas de la méthode MADIX, le groupement activateur Z comporte un atome d'oxygène en α du C=S. La Figure 2.3.5 résume les principales familles

d'agents de transfert avec les différents groupements R et Z. Ces agents de transfert ne sont donc pas équivalents.



Dithioester : Z = Ph, CH₃, CH₂-Ph

Dithiocarbamate : Z = NEt₂, pyrrole, pyrrolidone

Xanthate : Z = O-Ph, O-Et

Trithiocarbonate : Z = S-R'

Figure 2.3.5. Les différents agents de transfert thiocarbonyl thio.

De nombreuses publications^{35,37,38} récentes examinent, d'une part l'influence du groupe partant R, d'autre part l'influence du groupement activateur Z.

2.3.3. Aspects cinétiques de la PRC par RAFT

La constante de transfert est donnée par le rapport de la constante de vitesse de transfert k_{tr} sur la constante de vitesse de propagation k_p : $C_{tr} = k_{tr}/k_p$. Le terme k_{tr} est dépendant de plusieurs composantes comme la constante de vitesse d'addition du radical propageant sur le groupement C=S (k_{add}) ainsi que l'aptitude du radical intermédiaire (2) à se cliver pour reformer un nouveau composé thiocarbonyl thio (3) (étape de fragmentation (Figure 2.3.6)).

Ainsi, dans le cas d'un état stationnaire, la constante de vitesse de transfert de l'agent dithiocarboné s'écrit :

$$k_{tr} = k_{add} \frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}}$$

Les constantes de transfert des agents RAFT varient énormément selon la nature des groupements R et Z ainsi que du monomère polymérisé. La constante de transfert de l'agent thiocarbonyl thio, $C_{tr[X]}$, rend compte de la vitesse de consommation de l'agent de transfert et donc de la croissance du degré de polymérisation $\overline{DP}_n$ avec la conversion en monomère, alors que la constante de transfert interchaînes $C_{tr[pnX]}$ régit la vitesse d'échange entre espèces actives et espèces dormantes, donc la polymolécularité du polymère.

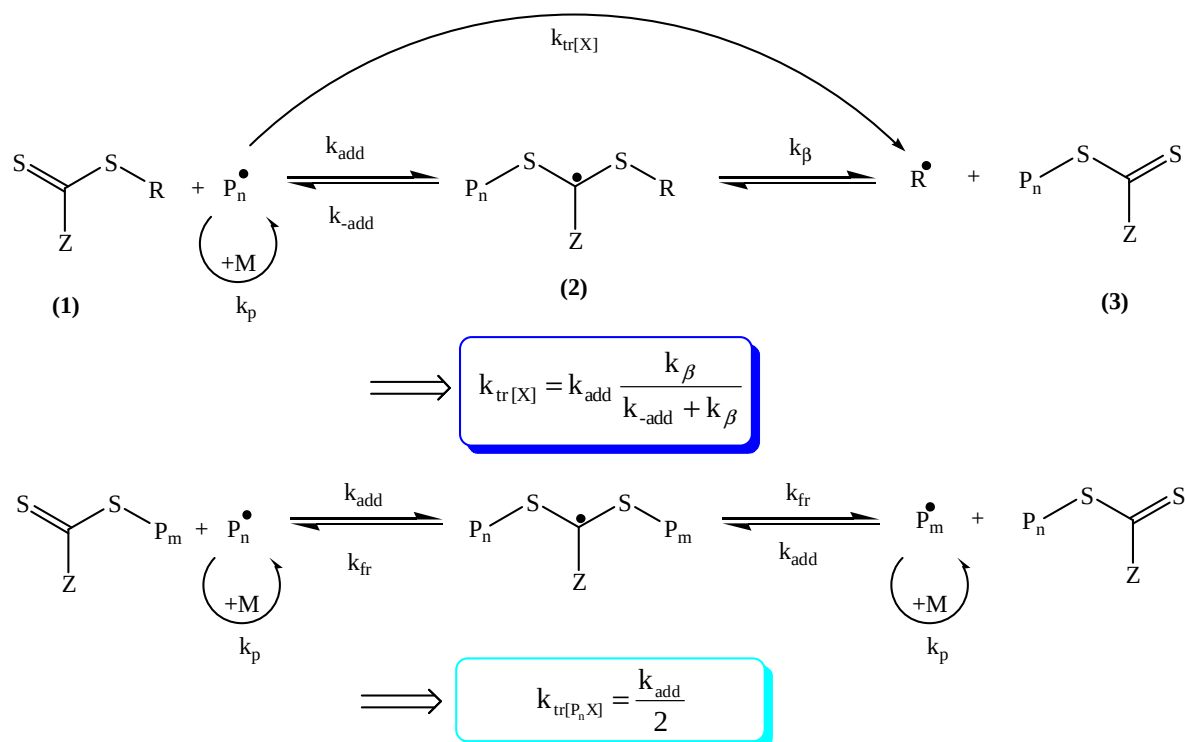


Figure 2.3.6. Aspects cinétiques du transfert réversible par addition-fragmentation.

2.4. Polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible

2.4.1. Principe de la terminaison réversible

La PRC consiste à devancer la terminaison irréversible grâce à une désactivation rapide et réversible des espèces actives générant ainsi des espèces dormantes (Figure 2.4.1). Ces espèces dormantes peuvent être ensuite réactivées (thermiquement, photochimiquement et/ou chimiquement) pour produire des radicaux libres capables de perpétuer la polymérisation.

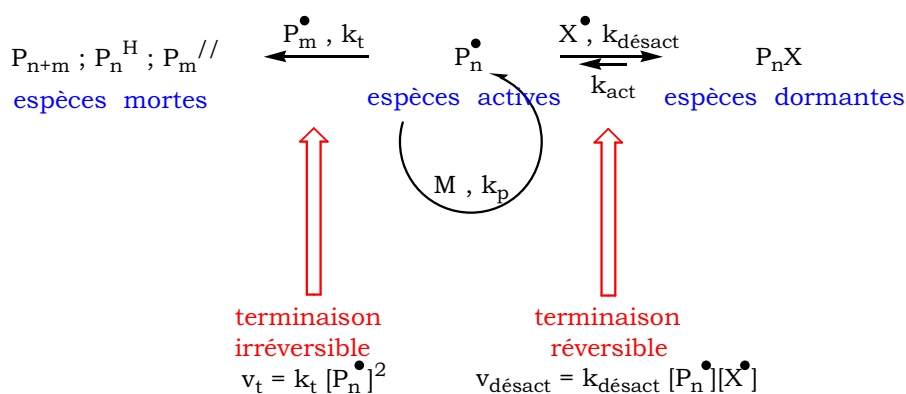


Figure 2.4.1. Mécanisme de réduction de la contribution de la terminaison réversible (pour la NMP et l'ATRP).

Deux conditions sont nécessaires pour que cet équilibre de terminaison réversible espèces actives / espèces dormantes induise un contrôle de la polymérisation. Tout d'abord, l'équilibre doit être déplacé vers les espèces dormantes afin que la concentration totale en centres actifs demeure très faible et donc que la vitesse de terminaison irréversible soit négligeable devant la vitesse de polymérisation apparente. De plus, la vitesse d'échange entre les espèces dormantes et les espèces actives doit être plus importante que la vitesse de propagation, afin que toutes les chaînes macromoléculaires aient la même probabilité d'additionner du monomère.

Il faut toutefois noter que la terminaison irréversible existe toujours dans une PRC même si ce n'est qu'en très faible proportion. C'est pourquoi on préférera le terme de polymérisation contrôlée à celui de polymérisation vivante.

2.4.2. Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)

2.4.2.1. Principe et mécanisme

L'idée de transposer le principe de l'addition radicalaire procédant par transfert d'atome (ATRA)^{22,39,40}, basé sur la réaction de Kharash⁴¹, à un processus de polymérisation a été proposée indépendamment par deux équipes : celle de Sawamoto⁴² avec des complexes à base de ruthénium et celle de Matyjaszewski⁴³ avec des systèmes catalytiques à base de cuivre.

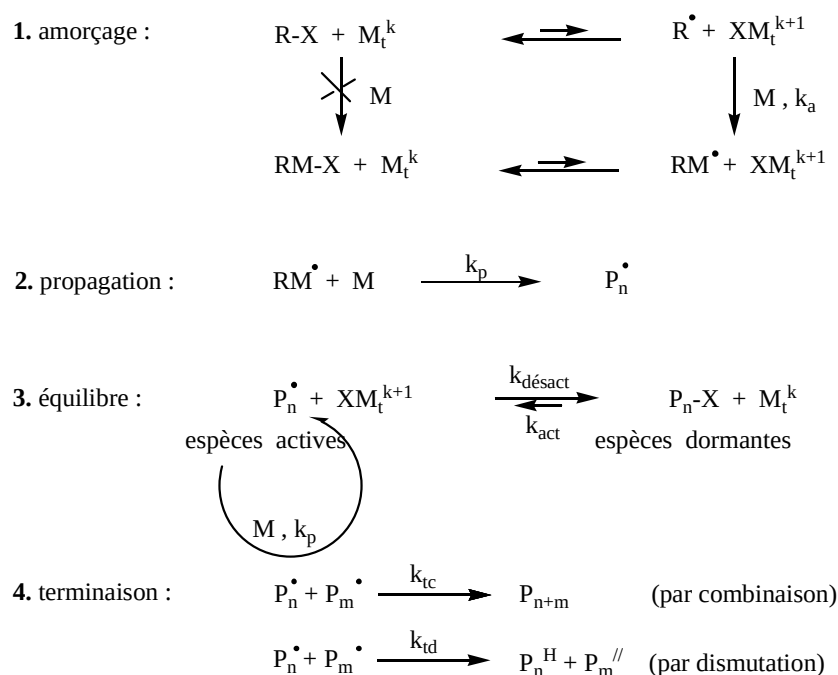


Figure 2.4.2. Mécanisme général de la polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP.

En bref, le principe de ce système est la réduction par clivage homolytique d'un composé ω -halogéné par un complexe métallique, ce qui donne lieu à la formation d'un radical et d'un nouveau complexe métallique oxydé et porteur de l'halogène. Cette réaction, représentée en Figure 2.4.2, est réversible puisque le nouveau complexe métallique peut céder l'halogène et reprendre son degré d'oxydation initial : c'est une réaction d'oxydoréduction. L'équilibre dynamique entre les espèces actives (radicaux propageants) et les espèces dormantes (chaînes polymères ω -halogénées) permet ainsi le contrôle de la polymérisation.

L'étape clé de ce mécanisme réside donc dans l'équilibre 3 (Figure 2.4.2). Cet échange rapide entre espèces dormantes et espèces actives permet l'obtention de polymères de distribution étroite. La constante d'équilibre $K = k_{\text{act}}/k_{\text{désact}}$ pour ce type de système est élevée, typiquement $K > 10^{-8}$ pour le styrène ou les acrylates⁴². Ceci permet alors de travailler sur une large gamme de température (-40 à 160°C).

L'aspect cinétique de cette technique est décrit à la suite du paragraphe sur la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes.

2.4.2.2. Systèmes catalytiques

Les métaux de transition sont nombreux et variés. La polymérisation peut être catalysée par le ruthénium (à des degrés d'oxydation (D.O.) de +2 et +3), le fer⁴³ (D.O. : +2 et +3), le cuivre⁴⁴ (D.O. : +1 et +2) mais aussi dans une moindre mesure le nickel^{45,46} (D.O. : 0 et +2), le palladium⁴⁷ (D.O. : 0 et +2) ou le rhodium⁴⁸ (D.O. : +1 et +3). Ces métaux de transition sont complexés par un ligand. Ce dernier permet la solubilisation du métal de transition.

Les ligands sont le plus souvent des composés comportant des atomes d'azote tels que les dérivés de la bipyridine (Figure 2.4.3).

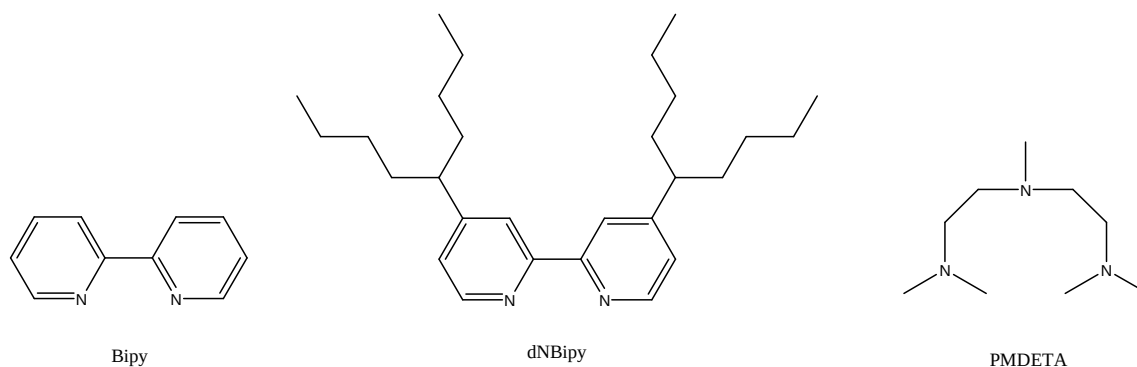


Figure 2.4.3. Exemples de ligands en polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP.

2.4.2.3. Conditions de polymérisation

L'amorçage se fait à partir d'halogénures d'alkyle RX (très souvent commerciaux) avec un groupement activateur sur le carbone en α (aryle, carbonyle ou allyle) et où l'halogène peut être un atome de chlore ou de brome. Ainsi, il est possible de trouver des α -bromoesters, des chlorures de sulfonyle (amorçeurs dits universels) ou des dérivés benzéniques (Figure 2.4.4) en tant qu'amorceur d'ATRP.

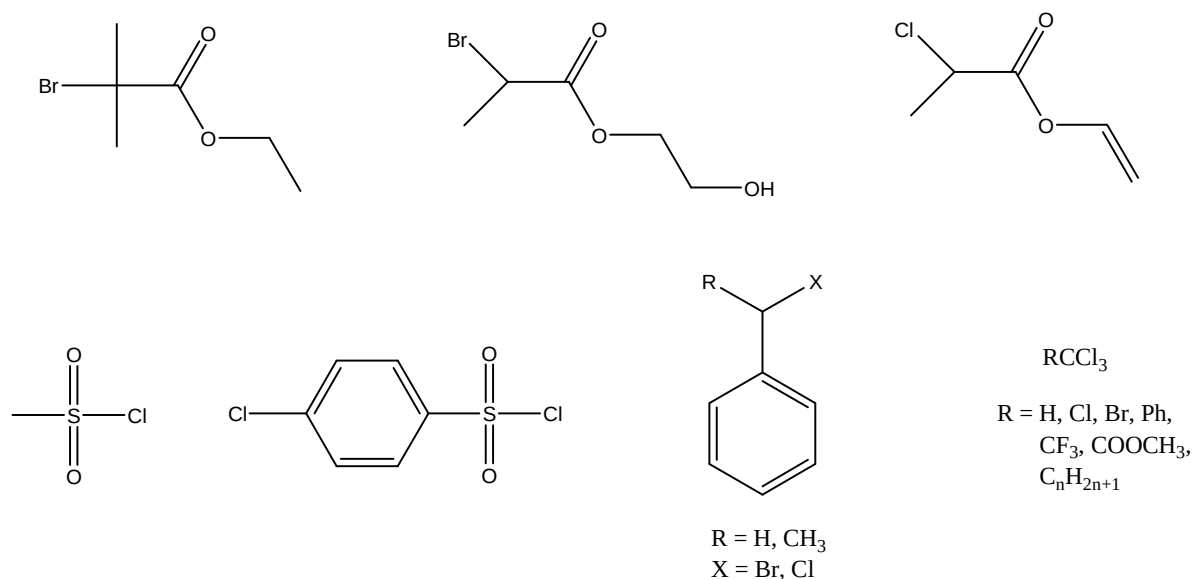


Figure 2.4.4. Exemples d'amorceurs en polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP.

L'ATRP permet la synthèse de précision d'une grande variété de polymères d'architecture contrôlée et ce, pour une large gamme de monomères tels que le styrène et ses dérivés, les acrylates, les méthacrylates, l'acrylonitrile ou encore les (méth)acrylamides⁴⁹.

Les polymérisations peuvent être conduites en masse, en solution (benzène, toluène, anisole, DMF, alcool, acétate d'éthyle, eau...), en émulsion, en suspension ou en miniémulsion et la gamme de températures de polymérisation est très large mais dépend généralement du monomère polymérisé et du catalyseur utilisé.

La réussite de cette technique se trouve donc dans l'association optimisée du complexe métallique et du ligand en présence d'un amorceur adéquat^{44,50}.

2.4.3. Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)

2.4.3.1. Introduction sur les nitroxydes

Les nitroxydes sont des radicaux $\text{NO}^\bullet$ N,N-disubstitués, stables à température ambiante. Leur stabilité est d'une part liée à la conjugaison du radical nitroxyl avec le doublet non liant de l'azote⁵¹ (Figure 2.4.5).

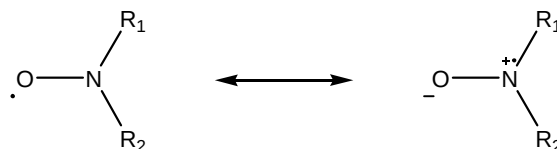


Figure 2.4.5. Formes limites mésomères d'un nitroxyde.

D'autre part, si le nitroxyde possède un hydrogène sur le carbone en α de la liaison N-O. Or, une dégradation par dismutation est possible entre deux radicaux (Figure 2.4.6). Cependant, la présence de groupements volumineux autour de la fonction aminoxyle peut ralentir cette réaction en rendant inaccessible l'atome H sur le C_α .

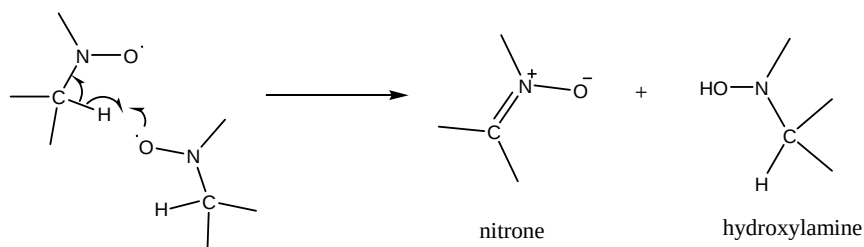


Figure 2.4.6. Réaction de dismutation d'un nitroxyde en hydroxylamine et en nitrone.

Ces radicaux oxygénés ont la particularité de ne pouvoir réagir qu'avec des radicaux carbonés pour former une alcoxyamine. Il ne peuvent en aucun cas amorcer la polymérisation. De plus, pour des raisons énergétiques, le couplage de deux nitroxydes est très défavorisé.

2.4.3.2. Principe et mécanisme

La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes ou NMP (*Nitroxide-Mediated Polymerization*) repose sur la terminaison réversible des espèces propageantes en alcoxyamine (espèces dormantes) par réaction entre un radical carboné $\text{R}^\bullet$ ou $\text{P}_n^\bullet$ et le nitroxyde $\text{X}^\bullet$ (Figure 2.4.7).

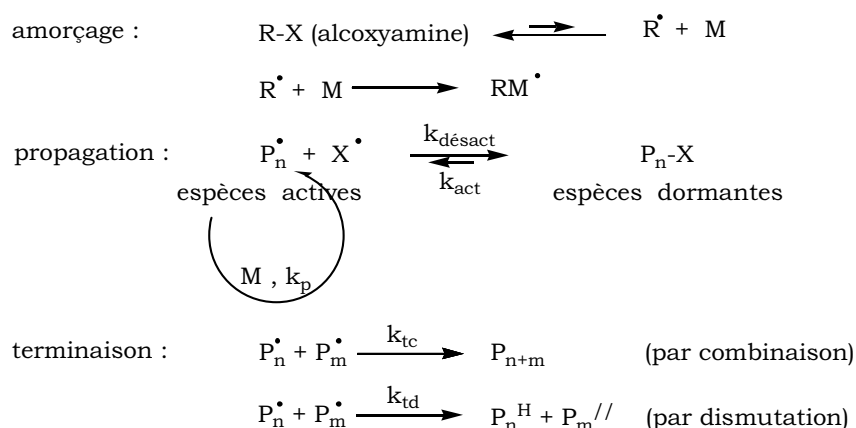


Figure 2.4.7. Mécanisme général de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes.

A des températures élevées (de 80 à 145°C selon le système utilisé⁵²), la liaison C-O des alcoxyamines formée est très labile, ce qui permet de promouvoir le processus de désactivation de ces espèces dormantes en radical propageant et en nitroxyde par rupture homolytique de la liaison C-O (Figure 2.4.8).

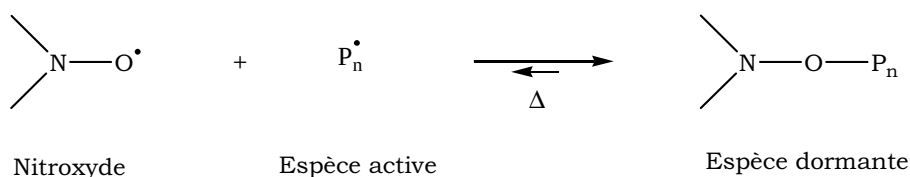


Figure 2.4.8. Équilibre nitroxyde - espèces propageantes / espèces dormantes.

Il existe deux types d'amorçage en NMP :

- bicomposant : celui-ci est employé lors de l'utilisation d'un amorceur radicalaire conventionnel et d'un nitroxyde. Les amorceurs utilisables peuvent être par exemple le peroxyde de benzoyle (POB) ou encore le couple rédox persulfate/métabisulfite ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) pour un amorçage en phase aqueuse.
- monocomposant : l'utilisation d'une alcoxyamine, qui se décompose à partir d'une certaine température pour donner un nitroxyde et un radical amorceur, reste une méthode de choix car l'efficacité de celle-ci est assez proche des 100%.

2.4.3.3. Historique

Cette méthode de polymérisation radicalaire contrôlée, la première découverte après l'utilisation d'iniferters, a évolué de manière significative au fil des années et a vu apparaître des agents de contrôle toujours plus performants.

En 1993, c'est l'équipe du Professeur Georges⁵³ qui en premier a utilisé le nitroxyde **N1** 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) pour contrôler la polymérisation radicalaire du styrène amorcée par le peroxyde de benzoyle à 130°C. Cependant, le principal inconvénient de ce nitroxyde est la température relativement élevée (typiquement > 100°C) à laquelle il faut travailler afin de pouvoir dissocier la liaison C-O entre le polymère et le nitroxyde. Par conséquent, des applications de ce type de polymérisation restent très peu envisageables en milieu aqueux dispersé. Un autre inconvénient majeur de ce nitroxyde et de ses dérivés (**N1-N3**) est son insuffisance à assurer un bon contrôle de la polymérisation de certains monomères et notamment des acrylates.

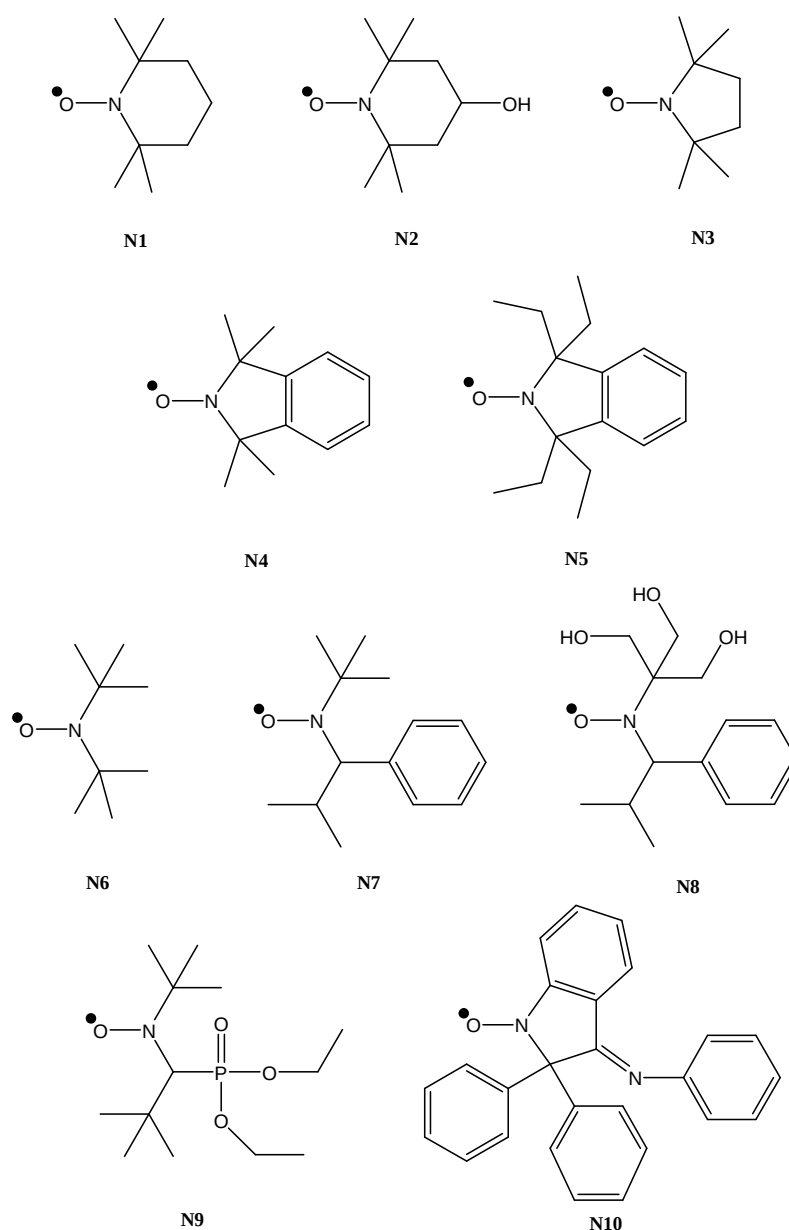


Figure 2.4.9. Principaux nitroxydes utilisés en polymérisation radicalaire contrôlée.

Des radicaux nitroxyl cycliques à cinq centres (**N3-N5**) dérivés du PROXYL (**N3**) ont fait l'objet de nombreuses investigations⁵⁴⁻⁵⁶, sans pour autant montrer une importante amélioration par rapport aux résultats obtenus avec le TEMPO.

Une autre stratégie a consisté à concevoir de nouveaux nitroxydes, structurellement différents du TEMPO. Parmi les nouvelles structures proposées, on trouve le di-*tert*-butyle nitroxyde (DBN, **N6**), un composé acyclique. En 1995, Catala⁵⁷ a synthétisé des polystyrènes bien définis entre 80 et 100°C en présence de DBN jusqu'à des masses de 70 000 g.mol⁻¹ avec un indice de polymolécularité de 1,2. Parce que la liaison C-ON est plus labile que celle du TEMPO, le DBN a pu être utilisé pour polymériser l'acrylate de *tert*-butyle⁵⁸ jusqu'à des masses molaires de 10 000 g.mol⁻¹.

Des nitroxydes dits de '2^{nde} génération' ont été développés depuis 1997. Les recherches ont eu pour but de trouver une structure universelle permettant de contrôler les polymérisations d'un maximum de monomères, tout en restant dans une gamme de température de travail acceptable. Pour cela, des études théoriques relatives aux effets stériques et électroniques⁵⁹⁻⁶¹ notamment ont été menées par l'équipe du Pr. Tordo. Cette dernière ainsi que l'équipe de Hawker ont montré la voie à la synthèse de nitroxydes tels que le *N-tert*-butyl-*N*-(1-phényl-2-méthylpropyl) nitroxyde (TIPNO, **N7**)^{62,63} et le *N-tert*-butyl-*N*-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl) nitroxyde (DEPN ou SG1, **N9**)⁶². L'utilisation de ces nitroxydes, en particulier le SG1, a permis le contrôle de la polymérisation de nombreux monomères tels que les acrylamides⁶⁴⁻⁶⁶, les 1,3-diènes⁶⁷, l'acrylonitrile⁶³ ou l'acide acrylique⁶⁸⁻⁷⁰ et depuis quelques temps, le SG1 a permis le contrôle de la copolymérisation du méthacrylate de méthyle^{71,72} et l'acide méthacrylique⁷³ en présence d'une faible proportion de styrène. En 2001, Harth et al.^{63,74} ont synthétisé des alcoxyamines à base de TIPNO modifié par des groupements alcool (**N8**). Ils ont ainsi mis en évidence la possibilité d'accélérer la polymérisation mais aussi de mieux contrôler les masses molaires par la présence de liaisons hydrogène intramoléculaire entre le groupement hydroxy et le nitroxyde.

Très récemment, Guillaneuf et al. ont développé le 2,2-diphényl-3-phénylimino-2,3-dihydroindol-1-yloxyl nitroxyde (DPAIO, **N10**)⁷⁵ qui permet de contrôler l'homopolymérisation en masse du méthacrylate de méthyle. En modifiant la structure du nitroxyde, ils ont joué sur la diminution de la constante de vitesse d'activation et l'augmentation de la constante de vitesse de désactivation. Autrement dit, en faisant diminuer la constante d'équilibre activation/désactivation, il est possible de réduire le pourcentage de

dismutation, qui empêchait une polymérisation permettant d'accéder à des taux de conversion élevés. Des indices de polymolécularité de 1,3-1,4 ont pu être obtenus pour des PMMA à 100°C avec des conversions atteignant 60%. Cependant, les extensions de chaîne par de l'acrylate de *n*-butyle, du styrène ou même un méthacrylate se sont révélées très difficiles en raison des valeurs incompatibles de $k_{\text{désact}}$ et k_{act} . Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives en polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes.

2.4.4. Effet radical persistant

Dans le cas de la polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible, la cinétique de polymérisation est différente de celle d'une polymérisation radicalaire et donc de la RAFT. En effet, la concentration en radicaux est régie par l'équilibre activation/désactivation et non plus par l'état quasi-stationnaire où la vitesse d'amorçage est égale à la vitesse de terminaison. Ce phénomène, appelé effet radical persistant ou 'effet Fischer', a été largement étudié par Fischer et al.^{76,77} et Fukuda et al.^{78,79}.

Lorsque la polymérisation est amorcée par une alcoxyamine P-X, les radicaux transitoires ($P^\bullet$) et persistants ($X^\bullet$) sont générés à la même vitesse et en concentrations égales. La combinaison entre deux $P^\bullet$ pour donner P-P conduit à une augmentation continue de la concentration en $X^\bullet$. L'excès de $X^\bullet$ ainsi généré va favoriser la réaction de combinaison croisée pour former les espèces P-X. La formation des espèces P-P devient donc de plus en plus défavorisée, le système s'autorégule : c'est un phénomène de sélectivité induite par effet cinétique.

En l'absence de réactions d'autopolymérisation, d'amorçage parasite ou de transfert, les réactions liant $P^\bullet$, $X^\bullet$ et P-X sont données sur la Figure 2.4.10.

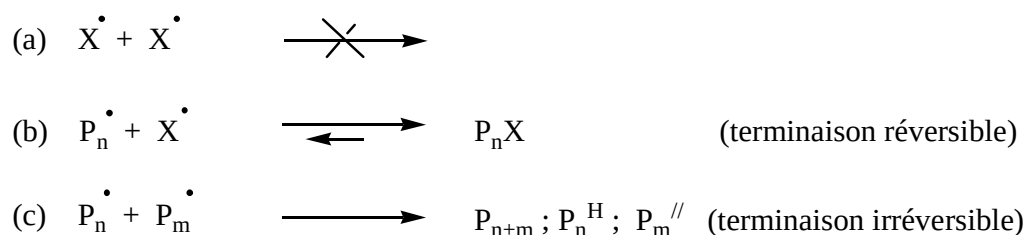


Figure 2.4.10. Principe de l'effet radical persistant.

2.4.4.1. En l'absence d'un excès initial de nitroxyde

Dans le cas où la concentration initiale en $X^\bullet$ est nulle, $[P^\bullet]$ et $[X^\bullet]$ suivent les équations suivantes (1) et (2) en l'absence de réaction d'amorçage parasite et dans le cas d'un réacteur fermé de volume constant.

$$\text{On a : } \frac{d[X^\bullet]}{dt} = k_{\text{act}}[P-X]_0 - k_{\text{désact}}[P^\bullet][X^\bullet] \quad (1)$$

$$\text{Et } \frac{d[P^\bullet]}{dt} = k_{\text{act}}[P-X]_0 - k_{\text{désact}}[P^\bullet][X^\bullet] - k_t[P^\bullet]^2 \quad (2)$$

$$\text{Par différence et par intégration, on obtient : } [X^\bullet] = [P^\bullet] + k_t \int [P^\bullet]^2 dt \quad (3)$$

$$\text{Or } [X^\bullet] \gg [P^\bullet]. \text{ On peut donc simplifier l'équation (3) pour donner : } [X^\bullet] = k_t \int [P^\bullet]^2 dt \quad (4)$$

On peut également exprimer $[P^\bullet]$ à partir de la constante d'équilibre d'activation/désactivation K en supposant que la concentration en chaînes mortes est négligeable devant la concentration en chaînes vivantes soit $[P-X] \approx [P-X]_0$.

$$K = \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{désact}}} = \frac{[P^\bullet][X^\bullet]}{[P-X]_0} \quad (5)$$

En insérant l'équation (4) dans la dernière équation, on obtient :

$$[P-X]_0 \left(\frac{K}{k_t} \right) = k_t [P^\bullet] \int [P^\bullet]^2 dt \quad (6)$$

$$[P^\bullet] = \left(\frac{K [P-X]_0}{3 k_t} \right)^{1/3} t^{-1/3} \quad (7) \quad \text{et} \quad [X^\bullet] = \left(3 K^2 k_t [P-X]_0^2 \right)^{1/3} t^{1/3} \quad (8)$$

En raison des terminaisons irréversibles entre les radicaux $R^\bullet$, la concentration en $X^\bullet$ ne cesse d'augmenter tandis que $R^\bullet$ ne cesse de décroître.

L'expression de $\ln([M]_0/[M])$ avec le temps s'exprime alors :

$$\ln \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) = \frac{3}{2} \left(\frac{K [P-X]_0}{3 k_t} \right)^{1/3} t^{2/3} \quad (9)$$

Cette expression se traduit par un affaissement du $\ln([M]_0/[M])$ au cours du temps et non pas une croissance strictement linéaire. Il est cependant difficile à mettre en évidence de manière expérimentale car cette expression relève du cas théorique idéal (sans aucun facteur perturbateur).

2.4.4.2. En présence d'un excès initial de nitroxyde

Pour une concentration initiale en nitroxyde non nulle, les expressions cinétiques sont modifiées. En effet, si la concentration en $X^\bullet$ à $t = 0$ est suffisamment élevée, la probabilité de terminaison entre les radicaux $P^\bullet$ est diminuée au tout début de la polymérisation. L'équilibre

activation/désactivation est donc déplacé vers les espèces dormantes P-X. La concentration en radicaux $P^\bullet$ est donc plus faible, par conséquent la vitesse initiale de polymérisation est plus faible que dans le cas précédent.

Le terme $[X^\bullet]_0$ doit être ajouté dans le terme de droite dans l'équation (3) et en accord avec les approximations faites précédemment, les équations (7) et (8) s'écrivent :

$$[P^\bullet] = K [P - X]_0 \left([X^\bullet]_0^3 + 3 k_t K^2 [P - X]_0^2 t \right)^{-1/3} \quad (10)$$

$$\text{Et } [X^\bullet] = \left([X^\bullet]_0^3 + 3 k_t K^2 [P - X]_0^2 t \right)^{-1/3} \quad (11)$$

Afin d'obtenir l'expression de $-\ln(1-x)$, on utilise la relation $V_p = -d[M]/dt = k_p [P^\bullet][M]$ et l'expression de $[P^\bullet]$ de l'équation (10).

$$\frac{-d[M]}{dt} = k_p K [P - X]_0 \left([X^\bullet]_0^3 + 3 k_t K^2 [P - X]_0^2 t \right)^{-1/3} [M] \quad (12)$$

$$\text{Soit : } \frac{-d[M]}{[M]} = k_p K [P - X]_0 \left([X^\bullet]_0^3 + 3 k_t K^2 [P - X]_0^2 t \right)^{-1/3} dt \quad (13)$$

Après intégration, on obtient :

$$\ln \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) = \frac{k_p}{2 k_t K [P - X]_0} \left[\left([X^\bullet]_0^3 + 3 k_t K^2 [P - X]_0^2 t \right)^{2/3} - [X^\bullet]_0^2 \right] \quad (14)$$

2.5. Comparaison des trois principaux systèmes de PRC

Pour les trois systèmes de PRC décrits, on note de nombreux avantages, mais aussi des limites comme la variété des monomères polymérisables, les conditions réactionnelles, la nature des additifs (catalyseurs, agents de contrôle...).

Le procédé RAFT possède quelques avantages par rapport aux autres méthodes de PRC comme l'ATRP ou la NMP. En effet, une large gamme de monomères vinyliques (contenant des fonctions $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, ...), de solvants, de conditions réactionnelles (basse température,...) peuvent être utilisés. L'inconvénient majeur de cette méthode est la nature des agents de transfert utilisés : ce sont des composés soufrés (non commercialisés) souvent colorés et mal odorants, parfois toxiques et pouvant entraîner une dégradation ultérieure du matériau. De plus, l'utilisation d'un amorceur radicalaire entraîne la formation d'homopolymère lors de la synthèse de copolymères à blocs.

L'ATRP a aussi été utilisée avec succès pour un grand nombre de monomères tels que les styréniques, les (méth)acrylates, l'acrylonitrile mais jusqu'à présent, quelques monomères comme le chlorure de vinyle, les α -oléfines, les esters vinyliques (acétate de vinyle) et l'acide acrylique, ne se prêtent pas à cette méthode de PRC pour diverses raisons⁴⁴. De plus, la présence résiduelle de métaux en quantité catalytique dans le polymère pose un problème majeur pour des questions de toxicité, de coloration et de vieillissement des polymères en vue du développement de ce système à l'échelle industrielle.

Au départ de la PRC par les nitroxydes, le contrôle se faisait exclusivement par le TEMPO. Ce dernier ne pouvait être appliqué qu'au styrène en raison de sa 'faible' constante d'équilibre. En effet, les monomères de type acrylate ou méthacrylate en présence de TEMPO pouvaient être polymérisés mais de façon non contrôlée. Les réactions, généralement en masse, se déroulent à des températures relativement élevées (>120°C pour le TEMPO). Cependant, avec l'arrivée de nitroxydes comme le SG1 et ses dérivés ou d'alcoxyamines, la PRC de ces monomères est permise et ouvre de nouvelles perspectives de recherche et d'industrialisation. Enfin, contrairement à l'ATRP, la NMP ne requiert pas la présence de catalyseur, difficilement séparable lors d'un procédé continu.

3. Systèmes expérimentaux et procédures

Toutes les expériences menées en micro-réacteurs (MR) sont également réalisées en réacteur fermé (RF). Dans ce paragraphe, nous allons présenter les procédures de polymérisation en procédés continu et discontinu.

3.1. Procédé continu

Le montage du procédé continu est composé d'une pompe isocratique Gilson®, un capteur de pression, un micro-réacteur tubulaire de 900 μ m de diamètre interne, un collier de chauffe, une vanne de sortie et une cartouche de pression. Tous ces éléments ont été présentés dans le Chapitre 2. Le principe de fonctionnement est schématisé sur la Figure 3.1.1.

La solution comprenant 75%-vol. de monomère, 25%-vol. de toluène, l'alcoxyamine PhEt-TIPNO (Figure 3.1.2), le nitroxyde libre TIPNO (ainsi que l'anhydride acétique dans certains cas) est dégazée pendant 30 minutes à température ambiante par bullage d'azote dans le réservoir puis chargée dans la tête de pompe.

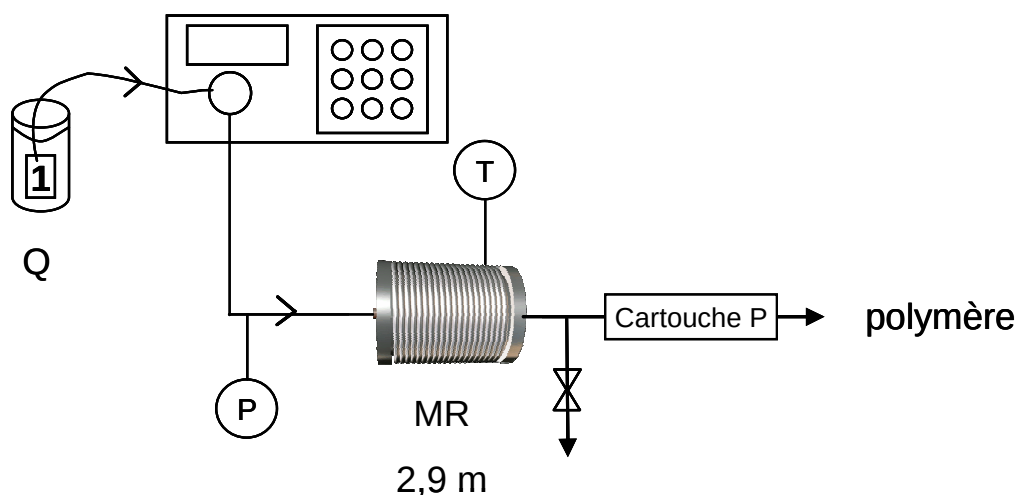


Figure 3.1.1. Schéma de principe de fonctionnement du procédé microfluidique pour l'homopolymérisation.

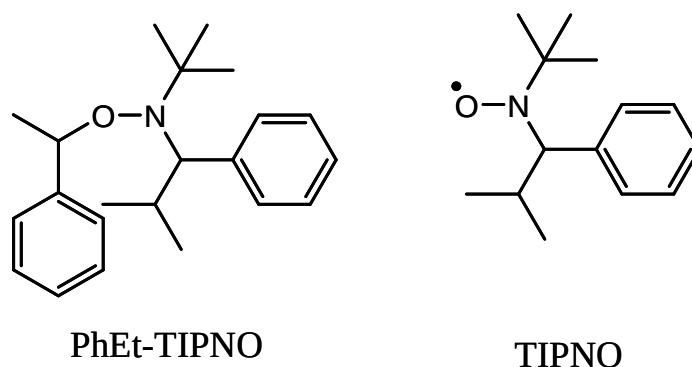


Figure 3.1.2. Schéma de l'alcoxyamine et du nitroxyde.

Après avoir fixé le débit de la pompe, qui définit le temps de passage (qui correspond au temps de polymérisation) et mis le système sous pression au moyen d'une cartouche, cette solution est injectée dans le micro-réacteur chauffé et régulé à la température désirée. Le débit massique est suivi par pesée tout au long de la polymérisation. La conversion en monomère est déterminée par gravimétrie (dans le cas du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle) ou par RMN ^1H (dans le cas de l'acrylate d'octadécyle) – après au moins trois temps de passage – et l'analyse des masses molaires et de leur distribution est effectuée par chromatographie d'exclusion stérique à l'aide du système CORSEMP par prélèvements automatiques. Des prélèvements de polymère sont également effectués afin de pouvoir les analyser ultérieurement par d'autres techniques.

3.2. Procédé discontinu

Un volume de la solution comprenant 75%-vol. de monomère, 25%-vol. de toluène, l'alcoxyamine PhEt-TIPNO, le nitroxyde libre TIPNO (ainsi que l'anhydride acétique dans certains cas) est introduit dans le réacteur fermé (tube Schlenk). Le tube réactionnel est alors dégazé trois ou quatre fois sous vide par des cycles de congélation / décongélation, à l'aide d'une pompe et d'azote liquide. Ceci a pour but d'éliminer tout l'oxygène, inhibiteur de la polymérisation. Le tube est ensuite plongé dans un bain d'huile thermostaté.

Dans le cas du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle, une fois le tube retiré du bain, le monomère résiduel est évacué sous vide après dissolution dans le dichlorométhane. La conversion est déterminée à partir de la masse de polymère obtenue c'est-à-dire par gravimétrie. Dans le cas de l'acrylate d'octadécyle, le monomère ayant une température d'ébullition trop élevée, la conversion est déterminée par RMN ^1H .

L'analyse des masses molaires et de leur distribution est effectuée par chromatographie d'exclusion stérique à l'aide du système CORSEMP par injection manuelle des échantillons.

4. Homopolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en micro-réacteur tubulaire

4.1. Préambule

Toutes les polymérisations décrites dans ce paragraphe ont été réalisées en solution dans le toluène à 25% en volume, que ce soit pour le styrène ou l'acrylate de *n*-butyle. Aucune étude spécifique n'a été faite sur l'influence de la proportion de solvant. L'amorceur utilisé est l'alcoxyamine 2,2,5-triméthyl-3-(1-phényléthoxy)-4-phényl-3-azahexane (PhEt-TIPNO) à base du nitroxyde *N-tert*-butyl-*N*-[1-phényl-2-(méthylpropyl)] nitroxyde (TIPNO), dont les synthèses sont décrites en Annexe 1.

De plus, tous les résultats de chromatographie d'exclusion stérique ($\overline{M}_n$ et I_p) présentés sont ceux des polymères bruts, c'est-à-dire n'ayant subi aucune purification (colonne, précipitation...) et ont été obtenus à partir du système CORSEMP.

Tous les résultats en procédé continu (micro-réacteur ; MR) sont comparés à ceux obtenus en procédé discontinu (réacteur fermé ; RF).

4.2. Polymérisation du styrène

4.2.1. Influence de la concentration en amorceur

Le but de cette partie est d'évaluer l'influence de la concentration initiale en alcoxyamine sur la polymérisation afin de viser des masses molaires théoriques variables. Pour cela, une série d'expériences a été réalisée à deux concentrations initiales en amorceur PhEt-TIPNO. La concentration initiale en styrène est gardée constante à $6,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et du nitroxyde libre est ajouté avec un rapport $r = [\text{TIPNO}]_0/[A]_0 = 0,055$. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 4.2.1.

Tableau 4.2.1. Conditions expérimentales des polymérisations radicalaires contrôlées du styrène à 140°C amorcées par l'alcoxyamine PhEt-TIPNO, selon la concentration en amorceur.

Exp.	$[A]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$\overline{DP}_{n,th}$	*	r^{**}
S1	$2,3 \times 10^{-2}$	288		0,055
S3	$1,1 \times 10^{-2}$	595		0,055

* $DP_{n,th} (x=100 \%) = [M]_0/[A]_0$; ** $r = [\text{TIPNO}]_0/[A]_0$

4.2.1.1. Cinétique réactionnelle

L'évolution de la conversion en styrène avec le temps ainsi que $-\ln(1-x) = f(t)$ sont représentées sur la Figure 4.2.1.

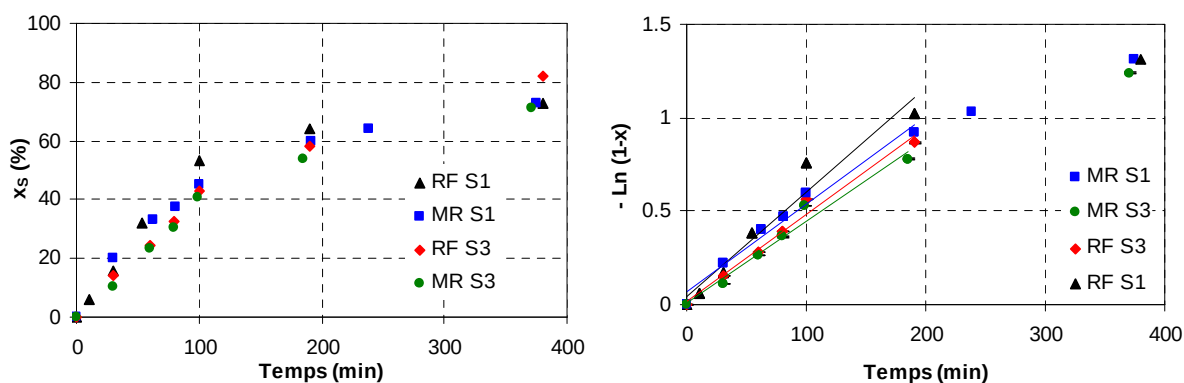


Figure 4.2.1. Évolution de la conversion en styrène et de $-\ln(1-x)$ avec le temps ($T=140^\circ\text{C}$) : S1 ($[A]_0 = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ; S3 ($[A]_0 = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

Il apparaît que les cinétiques de polymérisation sont identiques quels que soient la concentration initiale en PhEt-TIPNO $[A]_0$ et le procédé utilisé (réacteur fermé ou micro-réacteur). Les conversions sont proches de 80% en 6 heures de réaction. La linéarité de $-\ln$

$(1-x) = f(t)$ est relativement respectée dans tous les cas de figure. Ceci montre que la concentration en radicaux propageants reste constante tout au long de la polymérisation. L'amorçage est donc rapide et les réactions de terminaison irréversibles sont négligeables au moins jusqu'à 3-4 heures de polymérisation puisque les courbes $-\ln(1-x)$ en fonction du temps perdent leur linéarité à partir de ce temps. Ce phénomène devrait se répercuter sur les masses molaires moyennes mais aussi sur les indices de polymolécularité.

4.2.1.2. Masses molaires et distributions

Pour les deux concentrations initiales en alcoxyamine, la linéarité des masses molaires est respectée et ce, pour les deux différents types de réacteur (Figure 4.2.2). De plus, les masses molaires expérimentales concordent avec les masses molaires théoriques.

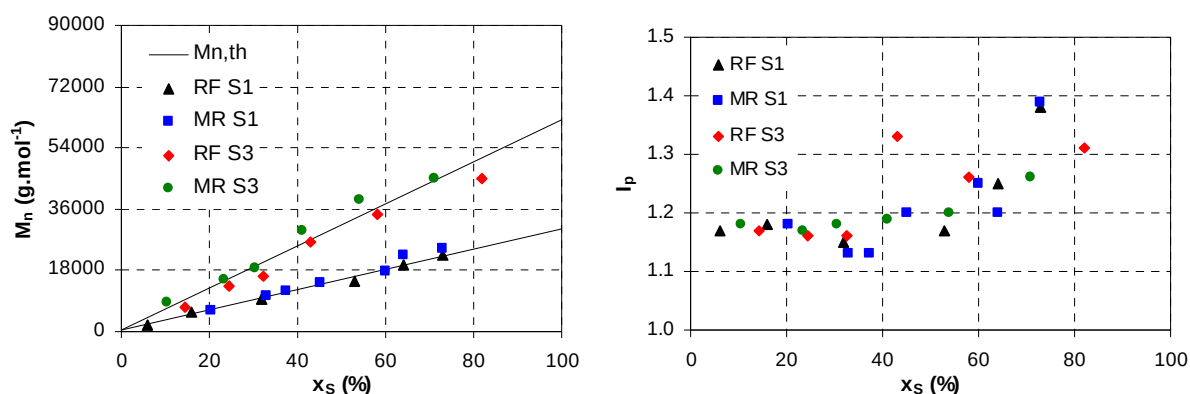


Figure 4.2.2. Évolution des masses molaires moyennes en nombre et des indices de polymolécularité avec la conversion ($T=140^\circ\text{C}$) : S1 ($[A]_0 = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ; S3 ($[A]_0 = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

En ce qui concerne les indices de polymolécularité, ils restent assez faibles jusqu'à environ 60% de conversion quelle que soit la concentration en amorceur. Au-delà, ils augmentent mais pas de manière significative, puisque les valeurs restent toujours inférieures à 1,5.

Sur la Figure 4.2.3, sont représentées les distributions des masses molaires obtenues par chromatographie d'exclusion stérique pour différents temps de polymérisation du styrène et les deux concentrations initiales en amorceur. Nous observons le déplacement des pics vers les fortes masses molaires, preuve que le contrôle de la polymérisation est assuré.

Cependant, nous pouvons noter la présence d'une distribution bimodale dans presque tous les cas de figure. Cette bimodalité vers les fortes masses molaires pourrait provenir de réactions de terminaison irréversible (par combinaison), ce qui confirmerait les observations faites dans

le paragraphe précédent. En effet, la masse molaire au pic correspond à environ la moitié de celle de l'épaulement.

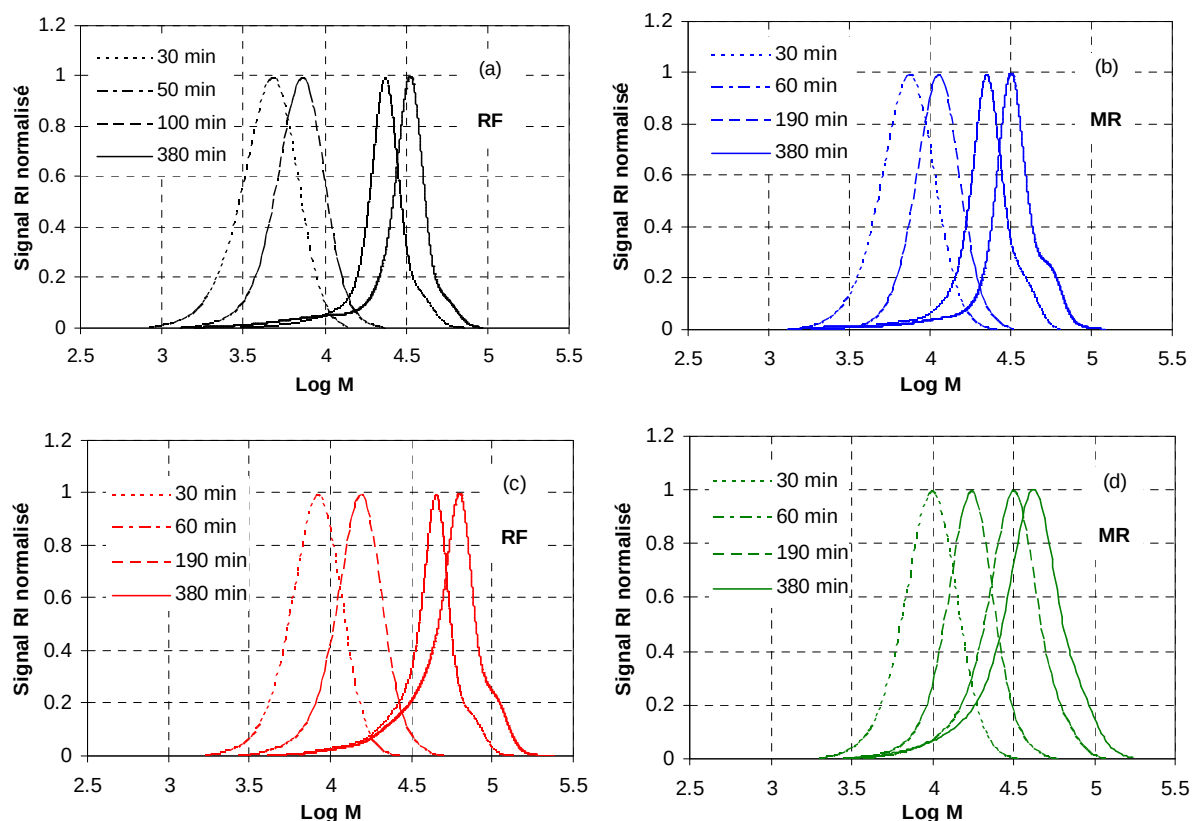


Figure 4.2.3. Évolution des distributions des masses molaires avec le temps de réaction lors des expériences S1 et S3 : en réacteur fermé ($[A]_0 = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (a) ; $[A]_0 = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (c)) et en micro-réacteur ($[A]_0 = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (b) ; $[A]_0 = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (d)).

En réacteur fermé, la bimodalité est observée quelle que soit la concentration initiale en amorceur. À même conversion en monomère, les masses molaires sont plus élevées lorsque la concentration initiale en amorceur est plus faible. Aussi, le milieu est plus visqueux. Cette augmentation de viscosité devrait permettre de diminuer la fréquence des réactions de terminaison. Or, les distributions des masses molaires montre l'effet inverse (Figure 4.2.3c). L'augmentation de la proportion de chaînes terminées de manière irréversible serait donc due à la présence d'inhomogénéités de température et de concentration.

Au contraire, en micro-réacteur, aucun épaulement (ou très peu marqué) sur les courbes de distribution des masses molaires n'est observé pour les longs temps de passage pour la série d'expériences S3 (Figure 4.2.3d). Dans ce cas, l'apport du micro-réacteur se trouve dans l'homogénéisation rapide de la température et des concentrations. En conséquence, le contrôle

de la polymérisation est amélioré dans le micro-réacteur dans le cas de la synthèse de polymère de masses molaires élevées.

4.2.2. Influence de la température de polymérisation

Le but de cette partie est d'observer l'influence de la température de polymérisation sur le contrôle de la polymérisation, tout en gardant les mêmes conditions initiales, en particulier la même concentration initiale en amorceur que précédemment (expériences **S1**).

Deux températures différentes ont donc été étudiées : 125 et 140°C. La première est celle à laquelle la plupart des polymérisations radicalaires contrôlées par les nitroxydes de seconde génération est réalisée, alors que l'ordre de grandeur de la deuxième est en général utilisée pour les PRC par le TEMPO (la température de cette dernière pouvant même atteindre 145°C pour la polymérisation en masse du styrène⁸⁰). Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 4.2.2.

Tableau 4.2.2. Conditions expérimentales des polymérisations radicalaires contrôlées du styrène amorcées par l'alcoxyamine PhEt-TIPNO, selon la température.

Exp.	T (°C)	[A] ₀ (mol.L ⁻¹)	$\overline{DP}_{n,th}$ *	r**
S1	140	$2,3 \times 10^{-2}$	288	0,055
S2	125	$2,3 \times 10^{-2}$	288	0,055

$$* \overline{DP}_{n,th} = [M]_0/[A]_0 ; ** r = [TIPNO]_0/[A]_0$$

4.2.2.1. Cinétique réactionnelle

L'évolution de la conversion en fonction du temps ainsi que celle de $-\ln(1-x)$, représentées sur la Figure 4.2.4, montre la différence de vitesses de polymérisation à 140°C et à 125°C.

Les courbes représentées suivent la même évolution. L'augmentation de la température induit une accélération de la polymérisation (augmentation de la constante de vitesse de propagation k_p). Après 100 minutes de réaction, la conversion est de 45% à 140°C et seulement de 12% à 125°C.

Dans tous les cas, nous observons la linéarité de la fonction $-\ln(1-x) = f(t)$. Plus important, la cinétique de polymérisation est identique en micro-réacteur et en réacteur fermé quelle que soit la température de réaction. Ceci corrobore les résultats obtenus pour des concentrations initiales en amorceur différentes à 140°C (paragraphe 4.2.1.1).

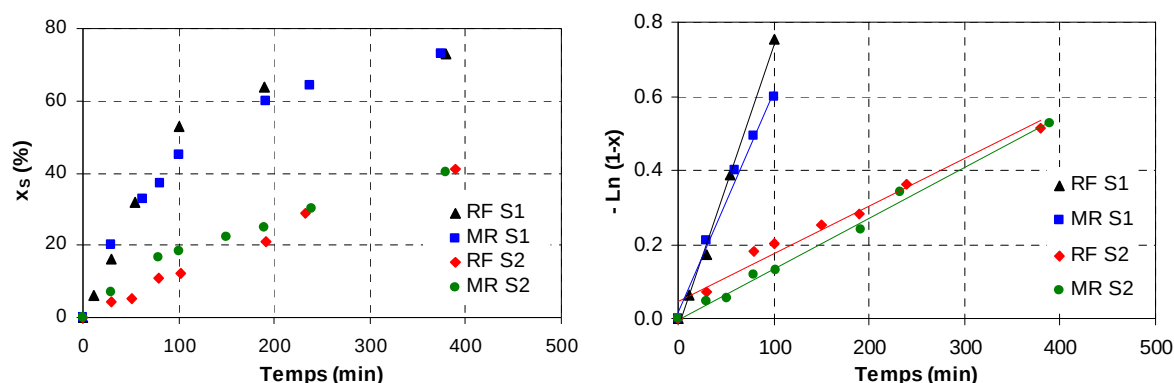


Figure 4.2.4. Évolution de la conversion en styrène et de $-\ln(1-x)$ avec le temps ($[A]_0 = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) : S1 ($T=140^\circ\text{C}$) ; S2 ($T=125^\circ\text{C}$).

4.2.2.2. Masses molaires et distributions

Comme pour la polymérisation à 140°C , on peut s'attendre à ce que les masses molaires et leur distribution soient quasiment identiques dans les deux réacteurs à 125°C . L'évolution des masses molaires moyennes en nombre et des indices de polymolécularité avec la conversion est représentée sur la Figure 4.2.5.

On observe une excellente linéarité des masses molaires, qui sont en accord parfait avec la droite théorique pour les deux procédés.

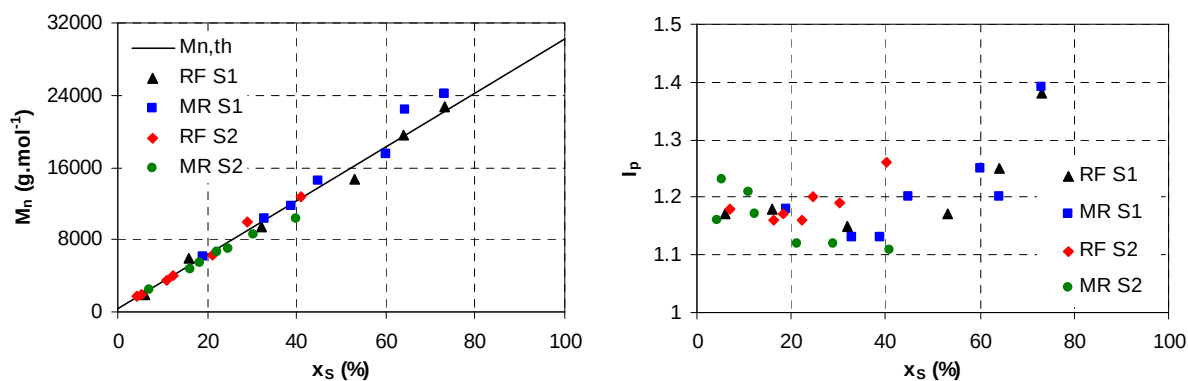


Figure 4.2.5. Évolution des masses molaires moyennes en nombre et des indices de polymolécularité avec la conversion ($[A]_0 = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) : S1 ($T=140^\circ\text{C}$) ; S2 ($T=125^\circ\text{C}$).

Concernant les indices de polymolécularité, ils restent très faibles puisqu'ils varient de 1,1 à 1,3 pour les deux types de réacteurs à 125°C . Les courbes de distribution des masses molaires montrent un déplacement des pics vers les masses molaires plus élevées avec la conversion

(Figure 4.2.6). De plus, aucune bimodalité due à des phénomènes de terminaison n'est observée, contrairement à 140°C.

Il faut toutefois noter que le déplacement du pic n'est pas total pour les chaînes de faible masse molaire en réacteur fermé, alors qu'en micro-réacteur, les pics sont entièrement translatés, signifiant un réamorçage de toutes les chaînes.

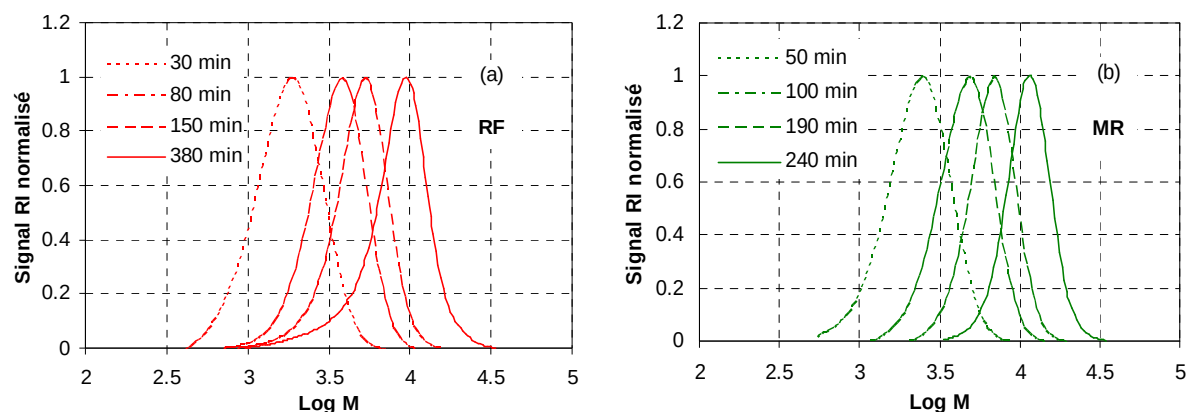


Figure 4.2.6. Évolution des distributions des masses molaires en fonction du temps de réaction lors des polymérisations radicalaires contrôlées du styrène à 125°C amorcées par l'alcoxyamine PhEt-TIPNO ($[A]_0 = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) : en réacteur fermé (a) et en micro-réacteur (b).

La raison de ce déplacement incomplet du pic (partie gauche de la Figure 4.2.6a), dans le cas du réacteur fermé, se trouve sans doute dans le fait que le milieu réactionnel étant visqueux (même à ces taux de conversion), les espèces ont de plus en plus de difficulté à diffuser. De plus, la température de réaction n'est que d'environ 20°C au-dessus de la température de transition vitreuse du polystyrène, ce qui n'est pas favorable pour une diffusion rapide. Comme dans le cas précédent, les distances étant réduites dans le micro-réacteur, le contrôle de la polymérisation y est maintenu plus longtemps.

4.2.3. Influence de la présence d'anhydride acétique

4.2.3.1. Introduction

Les longs temps de polymérisation et les températures élevées nécessaires en NMP sont deux inconvénients de cette technique. De nombreux articles relatent l'augmentation des vitesses de polymérisation en présence de nitroxydes, qui peuvent être atteintes par addition d'une quantité d'un amorceur radicalaire ayant un temps de demi-vie assez long à la température de polymérisation^{58,81-83}. Une méthode alternative est la réduction de la concentration en

radicaux nitroxyl à l'aide d'acides⁸⁴ ou d'anhydrides⁸⁵⁻⁸⁷. Quelques exemples de ces composés sont donnés en Figure 4.2.7.

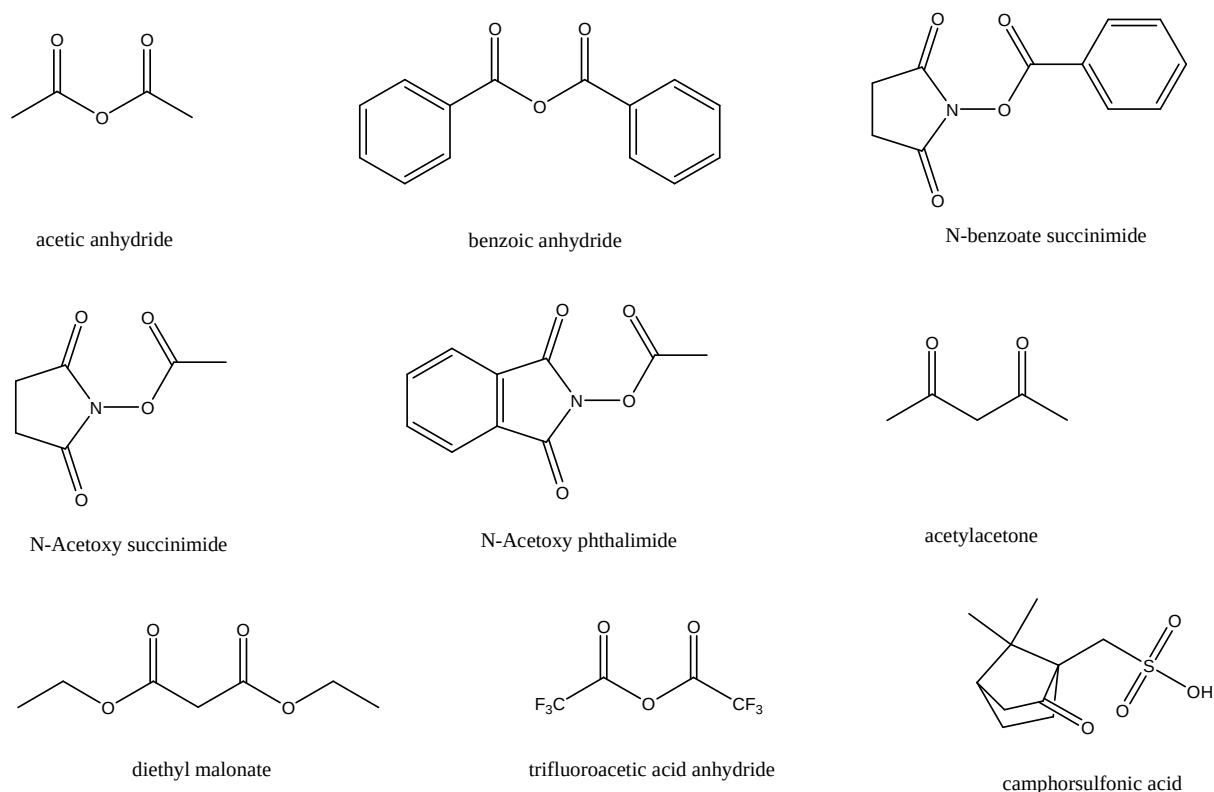


Figure 4.2.7. Exemples d'accélérateurs de cinétique en polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes.

L'anhydride acétique est un des composés les plus étudiés^{83,84,86-88} permettant d'accélérer la cinétique de polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes. Cependant, le mécanisme n'est vraisemblablement pas bien identifié.

Selon Malmström et al.⁸⁶, il s'agirait d'une acylation réversible entre l'azote du nitroxyde et le composé ajouté, ce qui induit une diminution de la force de la liaison C-O de la macro alcoxyamine (Figure 4.2.8). De ce fait, les espèces restent plus longtemps sous leur forme active, ce qui permet par conséquent de polymériser plus d'unités monomère.

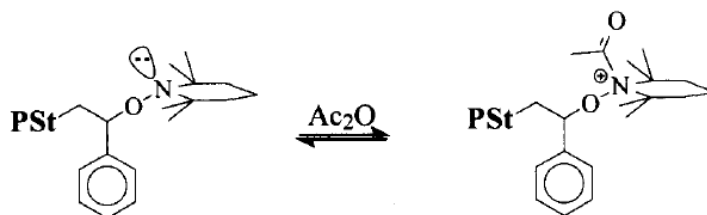


Figure 4.2.8. Mécanisme proposé d'acylation de l'alcoxyamine par l'anhydride acétique⁸⁶.

Une autre hypothèse a été soulevée par Baumann et al.⁸⁸. Les auteurs suggèrent une réaction entre le nitroxyde et l'anhydride acétique (Figure 4.2.9). Ceci serait confirmé par les expériences menées par Fukuda et al.⁷⁹. En effet, les constantes de vitesse d'activation k_{act} du PS-TEMPO ont été déterminées en l'absence et en présence d'anhydride acétique. Les résultats montrent que les valeurs sont identiques, ce qui tenterait à prouver que l'effet de l'anhydride acétique n'a pas lieu au niveau de l'alcoxyamine.

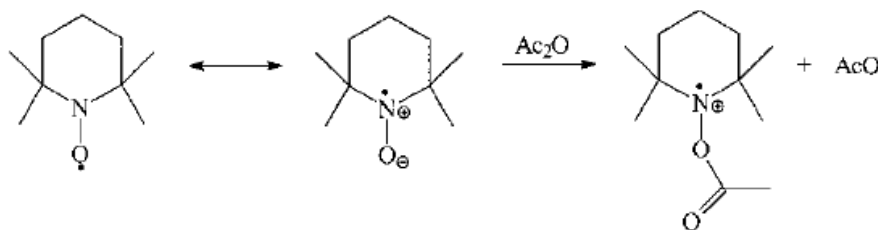


Figure 4.2.9. Mécanisme proposé de réaction entre le nitroxyde TEMPO et l'anhydride acétique⁸⁸.

4.2.3.2. Conditions de polymérisation

Le but recherché dans l'addition d'anhydride acétique est d'atteindre des taux de conversion les plus élevés possibles et ce, en un temps de polymérisation raisonnable dans la mesure où, en procédé continu (en micro-réacteur), le polymère voulu n'est récupéré qu'après au moins trois temps de passage, c'est-à-dire après la mise en régime du réacteur. Le but est de synthétiser des copolymères à blocs en continu (sans aucune étape intermédiaire de purification) ayant le moins de gradients de composition. Il est donc nécessaire de réduire au maximum ce temps et d'obtenir des polymères ayant des taux de conversion supérieurs à 90%.

Pour cela, l'anhydride acétique est ajouté à raison de deux équivalents molaires par rapport à l'alcoxyamine⁶³. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 4.2.3.

Tableau 4.2.3. Conditions expérimentales des polymérisations radicalaires contrôlées en solution du styrène en présence d'anhydride acétique amorcées par l'alcoxyamine PhEt-TIPNO à 140°C ($[A]_0 = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

Exp.	T (°C)	$[A]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	r^*	$[AAC]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$
SA0	140	$2,3 \times 10^{-2}$	0,055	0
SA1	140	$2,3 \times 10^{-2}$	0,055	$4,6 \times 10^{-2}$

$$* r = [TIPNO]_0 / [A]_0$$

4.2.3.3. Cinétique réactionnelle

Sur la Figure 4.2.10, les cinétiques de polymérisation du styrène à 140°C sont représentées pour les deux concentrations en anhydride acétique.

Comme prévu, l'addition de deux équivalents d'anhydride acétique entraîne une accélération de la polymérisation. L'augmentation de la conversion est d'environ 20 points, que ce soit en micro-réacteur ou en réacteur fermé.

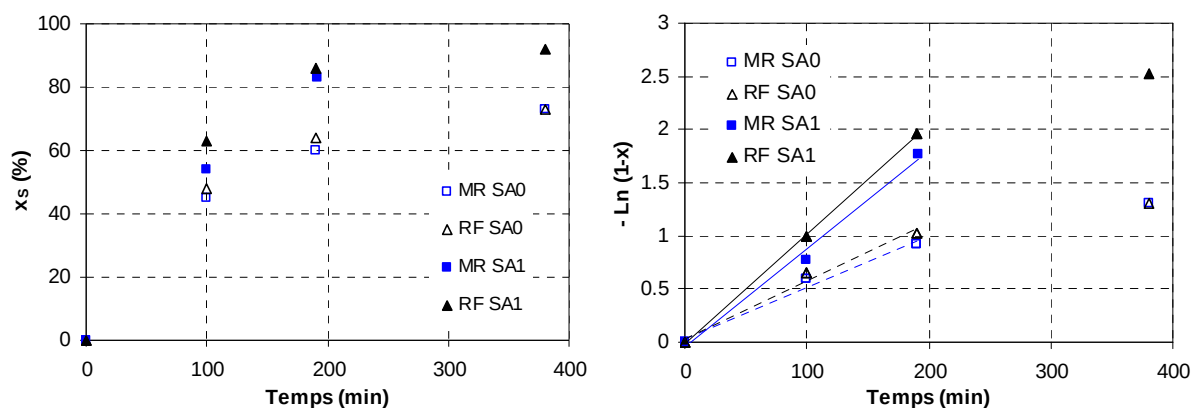


Figure 4.2.10. Évolution de la conversion en styrène et de $-\ln(1-x)$ avec le temps ($T=140^\circ\text{C}$) : sans anhydride acétique (SA0) ; avec anhydride acétique (SA1).

Une polymérisation de 380 minutes a été effectuée dans le micro-réacteur mais la viscosité (non mesurée) et surtout les pertes de charge devenant trop importantes, le réacteur s'est très vite bouché. Par conséquent, au-delà de 190 minutes de polymérisation, il devient très difficile, même en présence de solvant, d'atteindre des taux de conversion en styrène plus élevés en micro-réacteur.

Nous observons également que la relation $-\ln(1-x)$ en fonction du temps est linéaire, prouvant en partie que la polymérisation reste contrôlée même en présence d'un accélérateur de polymérisation.

4.2.3.4. Masses molaires et distributions

L'influence de l'addition d'anhydride acétique sur les masses molaires moyennes en nombre et sur les indices de polymolécularité est présentée Figure 4.2.11.

Pour des conversions en monomère inférieures à 82%, les masses molaires sont supérieures aux masses molaires théoriques mais suivent une évolution linéaire en fonction de la conversion. De plus, à conversion identique, les masses molaires sont supérieures en micro-réacteur. Au contraire, en réacteur fermé, les masses molaires sont constantes quelle que soit

la conversion en styrène. Ces observations peuvent être le signe d'une diminution du nombre de chaînes croissantes à cause de réactions de terminaison irréversible, ce qui expliquerait l'augmentation des indices de polymolécularité. Cependant, il est difficile de conclure à ce stade.

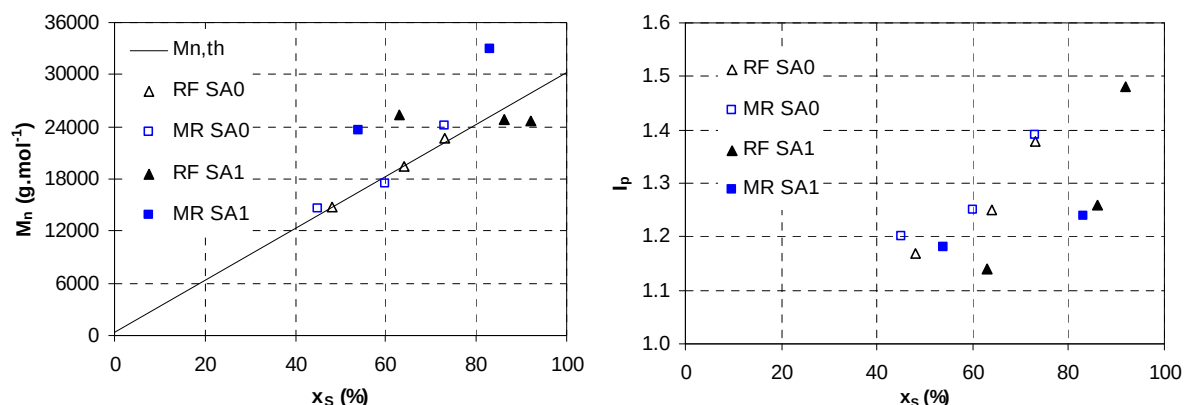


Figure 4.2.11. Évolution des masses molaires et des indices de polymolécularité avec la conversion en styrène ($T=140^{\circ}\text{C}$) : sans anhydride acétique (SA0) ; avec anhydride acétique (SA1).

Malgré des masses molaires plus grandes que la théorie, les indices de polymolécularité sont étonnamment plus faibles pour les polymères où la conversion en monomère est la plus élevée et ce, pour les deux procédés de polymérisation.

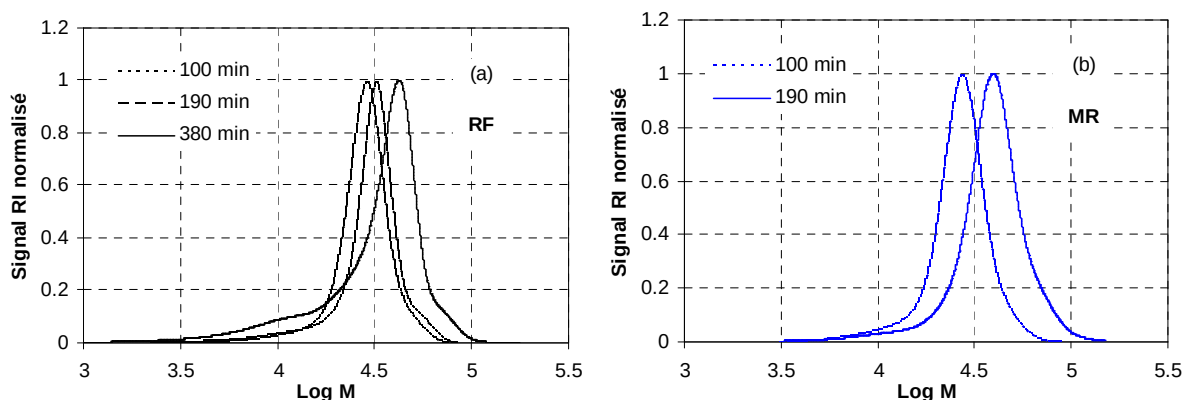


Figure 4.2.12. Évolution des distributions des masses molaires en fonction du temps de réaction lors des polymérisations radicalaires contrôlées du styrène à 140°C amorcées par l'alcoxyamine PhEt-TIPNO ($[A]_0 = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) en présence d'anhydride acétique : en réacteur fermé (a) et en micro-réacteur (b).

Au regard des distributions de masses molaires dans le cas du réacteur fermé (Figure 4.2.12a), contrairement au micro-réacteur (Figure 4.2.12b), il apparaît un épaulement vers les masses molaires les plus fortes dont la masse molaire est le double de celle du pic, synonyme de

terminaison irréversible. D'autre part, le pourcentage de chaînes de faible masse molaire n'ayant pas réamorcé la polymérisation augmente avec la conversion puisque l'on observe une large traînée vers les faibles masses molaires (Figure 4.2.12a).

4.2.4. Conclusions

Les expériences de polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde TIPNO du styrène en micro-réacteur tubulaire et en réacteur fermé, à différentes concentrations initiales en amorceur et températures, nous ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes. Tout d'abord, même à des températures de l'ordre de 140°C, le contrôle de la polymérisation est maintenu pour des masses molaires obtenues comprises entre 2 000 et 50 000 g.mol⁻¹. De plus, le contrôle y est assuré de manière très efficace puisque les indices de polymolécularité se révèlent assez faibles (typiquement de 1,1 à 1,4). Cependant, au-delà de 4 heures de polymérisation, à 140°C, interviennent des phénomènes de terminaison irréversible conduisant à l'augmentation des indices de polymolécularité, sans doute dus à la présence de gradients de température et de concentration en réacteur fermé. En micro-réacteur, l'augmentation des indices de polymolécularité serait également due à de la terminaison irréversible mais dont l'effet est atténué par les transferts diffusionnels de masse et de chaleur plus élevés qu'en réacteur fermé. À 125°C, la cinétique est logiquement plus lente qu'à 140°C et les indices de polymolécularité restent également très faibles.

La viscosité étant réduite par augmentation de la température, la différence entre les deux procédés étudiés devient de moins en moins évidente à mesure que la température de réaction augmente. Par conséquent, afin de bénéficier pleinement des avantages des systèmes microfluidiques dans le cas de la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène, il convient de travailler à des températures proches de celle de sa température de transition vitreuse. En effet, à taux de conversion identique, les indices de polymolécularité sont légèrement plus faibles en micro-réacteur qu'en réacteur fermé.

De plus, l'addition d'anhydride acétique à la solution initiale de polymérisation a permis de produire des polymères de manière contrôlée dans des temps plus courts et avec des conversions supérieures à 80%.

De nombreuses similitudes, notamment au niveau cinétique, entre le micro-réacteur et le réacteur fermé sont donc apparues quelles que soient les conditions de polymérisation. Ces comportements similaires sont en partie dus à la 'faible' exothermie de cette polymérisation

(cf. paragraphes ci-après), ce qui confirmerait les observations faites par Iwasaki et al.¹² en polymérisation radicalaire.

La suite de ce chapitre est consacrée à l'étude de la polymérisation d'un monomère toute aussi connue, mais dont l'exothermie est plus importante et les réactions parasites plus nombreuses : l'acrylate de *n*-butyle.

4.3. Polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle

4.3.1. Influence de la concentration en amorceur

Le but de cette partie est d'évaluer l'influence de la concentration initiale en alcoxyamine sur la polymérisation afin de viser des masses molaires théoriques variables. Pour cela, une série d'expériences a été réalisée à deux concentrations initiales en amorceur PhEt-TIPNO. La concentration initiale en acrylate de *n*-butyle est gardée constante à 5,2 mol.L⁻¹ et du nitroxyde libre est ajouté avec un rapport $r = [TIPNO]_0/[A]_0 = 0,095$. Ce pourcentage de nitroxyde libre ajouté à la solution initiale est supérieur dans ce cas que dans celui du styrène afin d'obtenir une meilleure qualité de contrôle de la polymérisation⁸⁹.

Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 4.3.1.

Tableau 4.3.1. Conditions expérimentales des polymérisations radicalaires contrôlées de l'acrylate de *n*-butyle en solution à 140°C amorcées par l'alcoxyamine PhEt-TIPNO, selon la concentration en amorceur.

Exp.	$[A]_0$ (mol.L ⁻¹)	$\overline{DP}_{n,th}$ *	r^{**}
BA1	$1,8 \times 10^{-2}$	288	0,095
BA3	$8,8 \times 10^{-3}$	591	0,095

$$* \overline{DP}_{n,th} = [M]_0/[A]_0 ; ** r = [TIPNO]_0/[A]_0$$

4.3.1.1. Cinétique réactionnelle

L'évolution de la conversion en acrylate de *n*-butyle avec le temps ainsi que $-\ln(1-x) = f(t)$ est représentée sur la Figure 4.3.1.

Comme pour la polymérisation du styrène, les cinétiques sont similaires quelle que soit la concentration initiale en alcoxyamine. Toutefois, les cinétiques deviennent extrêmement différentes lorsque l'on compare les deux procédés pour les deux concentrations initiales en amorceur étudiées (Figure 4.3.1). La différence de conversion entre les deux procédés peut atteindre 60 points pour un même temps de polymérisation.

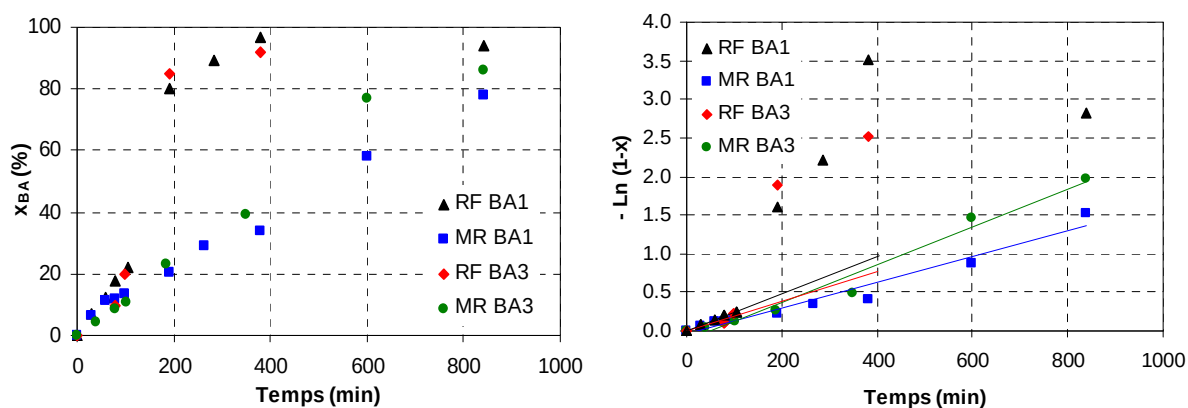


Figure 4.3.1. Évolution de la conversion en acrylate de *n*-butyle et de $-\ln(1-x)$ avec le temps ($T=140^{\circ}\text{C}$) : BA1 ($[A]_0 = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ; BA3 ($[A]_0 = 8,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

L'écart de cinétique observé entre les procédés continu et discontinu pourrait être attribué à un effet Trommsdorff en raison de la brusque augmentation de viscosité dans le réacteur fermé⁹⁰. Localement, il existerait des gradients de température qui engendreraient une augmentation de la conversion. Par conséquent, l'apparition de gradients de concentration provoquerait une perte de contrôle (paragraphe 4.3.1.2). Cependant, il nous est pour le moment impossible d'affirmer qu'il s'agit bien d'un effet de gel. De même, nous ne pouvons pas totalement exclure un emballement thermique de la polymérisation⁹¹. Néanmoins, les emballements thermiques surviennent dans les premiers instants de la polymérisation, quand l'énergie libérée par la réaction est la plus grande (amorçage). Or, les polymères obtenus à faibles conversions, ayant des distributions de masses molaires étroites, font penser que, dans notre cas, aucun emballement thermique n'est observé.

En micro-réacteur tubulaire, le grand rapport surface sur volume et la faible longueur caractéristique permettent l'évacuation des calories par diffusion radiale à travers la paroi du tube mais aussi de manière axiale par convection. Ceci a pour effet d'homogénéiser très rapidement non seulement la température mais également les concentrations locales en monomère.

On peut noter que la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle est plus lente que celle du styrène. Ceci est dû à plusieurs facteurs :

- la concentration en espèces actives $P^{\bullet}$ est plus faible dans le cas de l'acrylate de *n*-butyle. En effet, la concentration initiale en nitroxyde libre est plus élevée et par conséquent le temps d'activité des espèces actives en est raccourci.
- la concentration initiale en acrylate de *n*-butyle est plus faible que celle en styrène.

4.3.1.2. Masses molaires et distributions

Les évolutions des masses molaires moyennes en nombre et des indices de polymolécularité avec la conversion sont représentées Figure 4.3.2.

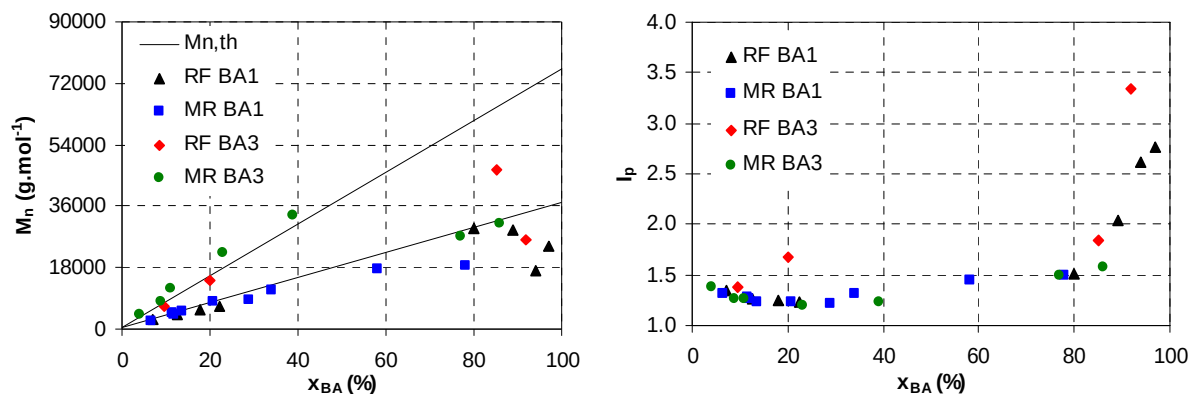


Figure 4.3.2. Évolution des masses molaires moyennes en nombre et des indices de polymolécularité avec la conversion ($T=140^{\circ}\text{C}$) : BA1 ($[A]_0 = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ; BA3 ($[A]_0 = 8,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

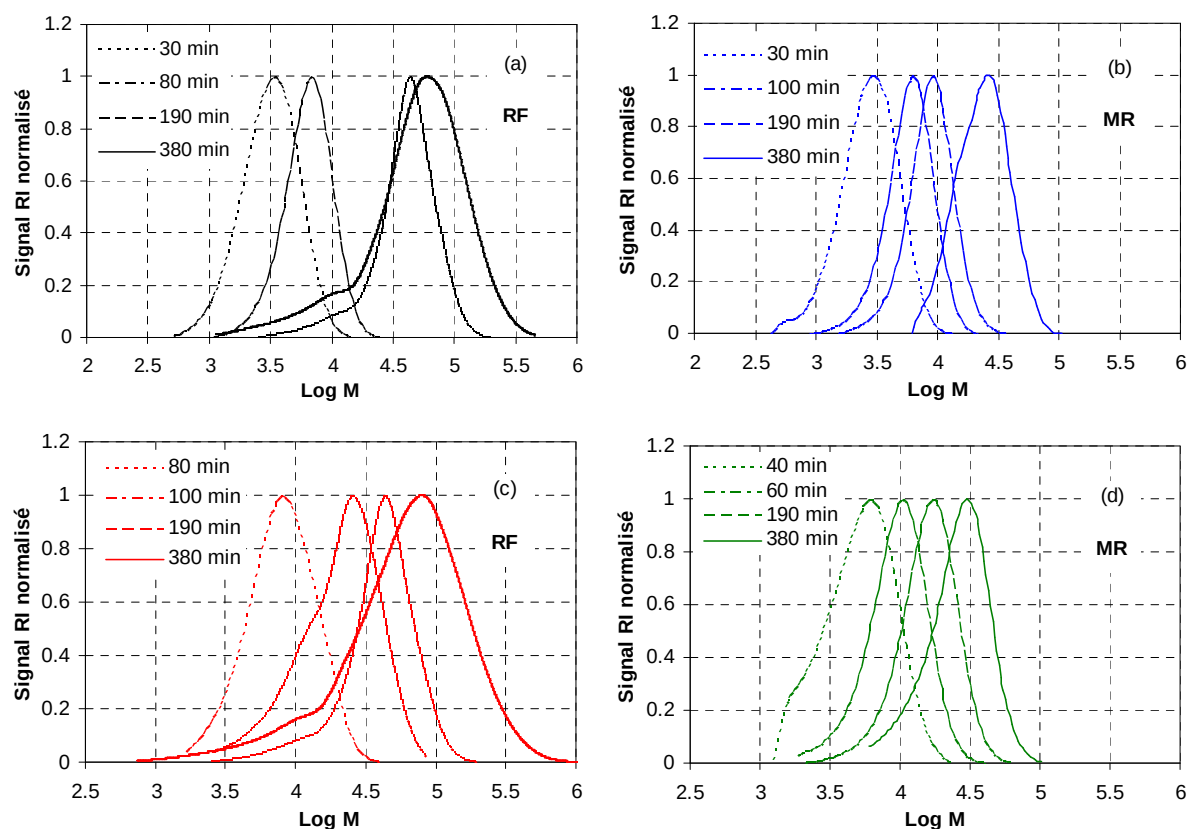


Figure 4.3.3. Évolution des distributions des masses molaires en fonction du temps de réaction lors des expériences BA1 et BA3 : en réacteur fermé ($[A]_0 = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (a) ; $[A]_0 = 8,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (c)) et en micro-réacteur ($[A]_0 = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (b) ; $[A]_0 = 8,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (d)).

Pour la concentration initiale en alcoxyamine la plus faible, les masses molaires expérimentales correspondent bien aux masses molaires théoriques jusqu'à 80% de conversion en réacteur fermé et 60% en micro-réacteur. Au-delà, une diminution des masses molaires est observée dans les deux cas pouvant provenir de réactions de transfert (Figure 2.2.2). L'augmentation des indices de polymolécularité en est la conséquence directe ($I_p > 1,5$). Ce phénomène est caractérisé, sur la Figure 4.3.3 (a et b) par une accumulation de chaînes de faible masse molaire, probablement mortes, visible sur les chromatogrammes d'exclusion stérique (partie gauche des distributions des masses molaires).

Aussi, allons-nous tenter d'identifier quels phénomènes sont à l'origine de ces résultats.

4.3.1.3. Phénomènes parasites

4.3.1.3.1. Distribution des temps de séjour

L'évolution des indices de polymolécularité en fonction de la conversion devrait suivre une loi de Poisson pour tendre vers la valeur de 1. Cette valeur idéale ne peut être 'atteinte' qu'à partir du moment où le milieu est parfaitement homogène en température et en concentrations et qu'aucune réaction parasite ne vient perturber le système. Pour cela, il faudrait qu'en procédé continu notamment, l'écoulement de la solution de polymère soit de type piston, c'est-à-dire sans qu'il y ait de distribution des temps de séjour. Or, nous avons vu que le micro-réacteur utilisé possède une DTS, même très étroite (Chapitre 2). Par conséquent, celle-ci affecte le contrôle de la polymérisation par une augmentation des indices de polymolécularité, contrairement au cas de la polymérisation radicalaire conventionnelle où la distribution des masses molaires n'est pas affectée. En effet, la durée de vie d'un radical en polymérisation radicalaire classique est très faible par rapport au temps de séjour moyen alors qu'en polymérisation radicalaire contrôlée, les espèces sont actives de manière discontinue tout au long de la réaction jusqu'à consommation totale du monomère.

4.3.1.3.2. Transfert au polymère

Au regard des résultats des masses molaires, on peut donc envisager du transfert au solvant mais aussi du transfert au polymère intra ou intermoléculaire. Pour les expériences à faible concentration en amorceur, la constante de transfert au toluène a été estimée à 8×10^{-3} , mais les degrés de polymérisation calculés à partir de cette valeur ne concordent pas avec les degrés de polymérisation expérimentaux. Ceci ne permet pas de conclure à l'absence de transfert au

solvant, mais seulement d'en mettre en évidence son impact mineur sur le contrôle de la polymérisation.

En ce qui concerne le transfert au polymère, la polymérisation radicalaire, contrôlée ou non, de l'acrylate de *n*-butyle est connue pour ce phénomène^{92,93}. Les réactions de transfert procèdent par abstraction d'un atome d'hydrogène d'un carbone tertiaire de la chaîne principale du polymère, conduisant à la formation d'un radical carboné tertiaire. Celui-ci peut réamorcer la polymérisation⁹⁴⁻⁹⁶ ou subir une fragmentation formant ainsi un deuxième radical carboné et un polymère terminé par une double liaison⁹⁷, c'est-à-dire un macromonomère pouvant à son tour être polymérisé (Figure 4.3.4). Ce dernier phénomène est surtout observé à haute température^{92,97-99}.

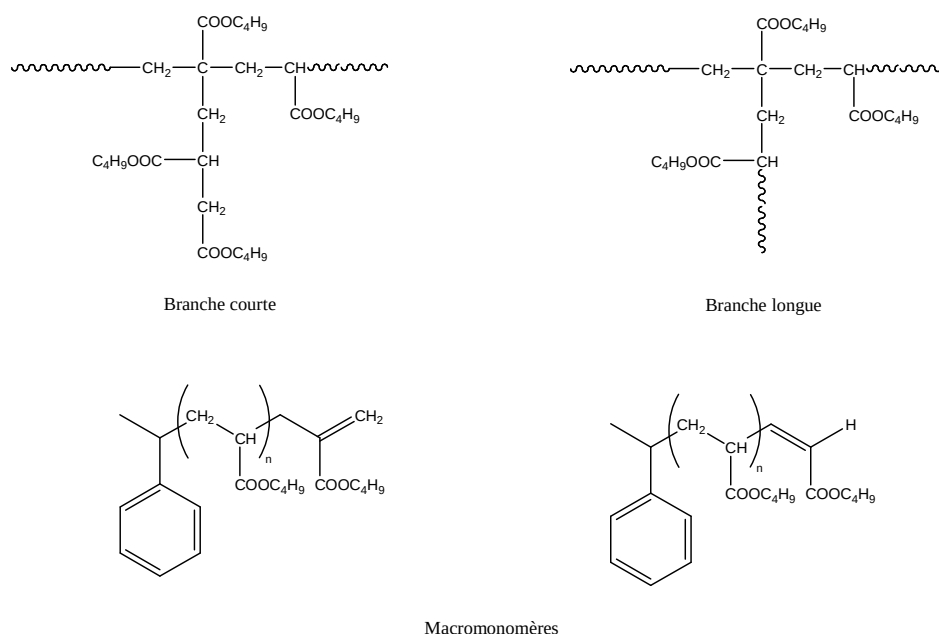


Figure 4.3.4. Structures résultantes d'un transfert au polymère.

La création de branches génère de nouvelles extrémités de chaîne. Par conséquent, des mécanismes inter ou intramoléculaires vont avoir un impact différent sur la structure finale des chaînes polymère. En effet, en présence de transfert intermoléculaire, une redistribution statistique des extrémités fonctionnelles (le nitroxyde dans notre cas) est attendue, générant ainsi des chaînes avec aucun, un ou plusieurs nitroxydes (Figure 4.3.5) comportant des branchements longs.

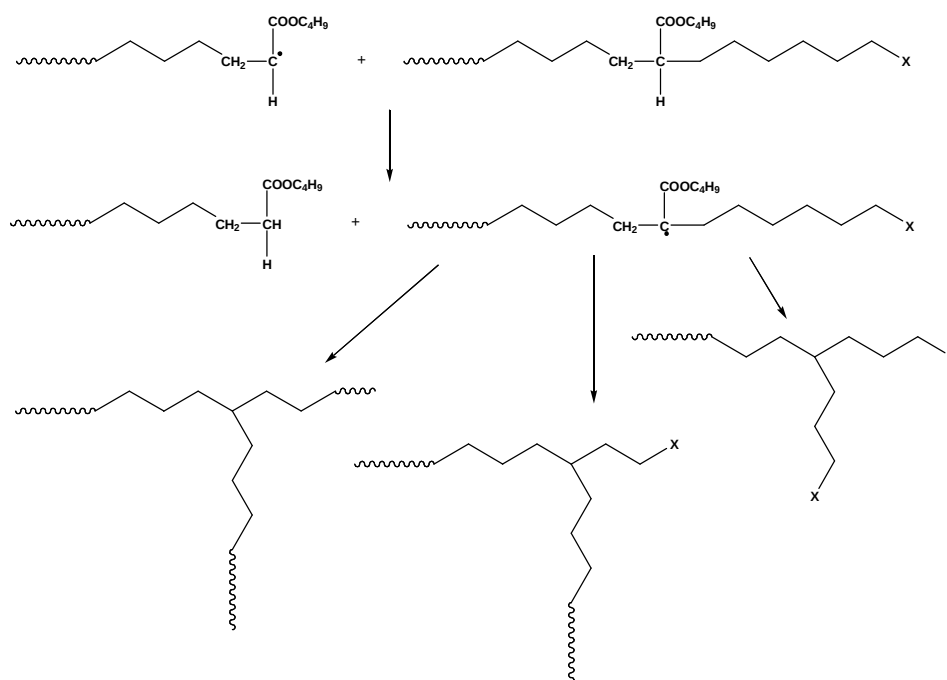


Figure 4.3.5. Mécanisme de transfert intermoléculaire au PBA (X = nitroxyde TIPNO) générant des branches longues.

En revanche, dans le cas où le mécanisme intramoléculaire, générant des branchements courts, est prédominant, toutes les chaînes devraient porter un nitroxyde en bout de chaîne (Figure 4.3.6). Seul ce dernier permettra ainsi soit de continuer à polymériser, soit de synthétiser des copolymères de structure bien définie de manière contrôlée.

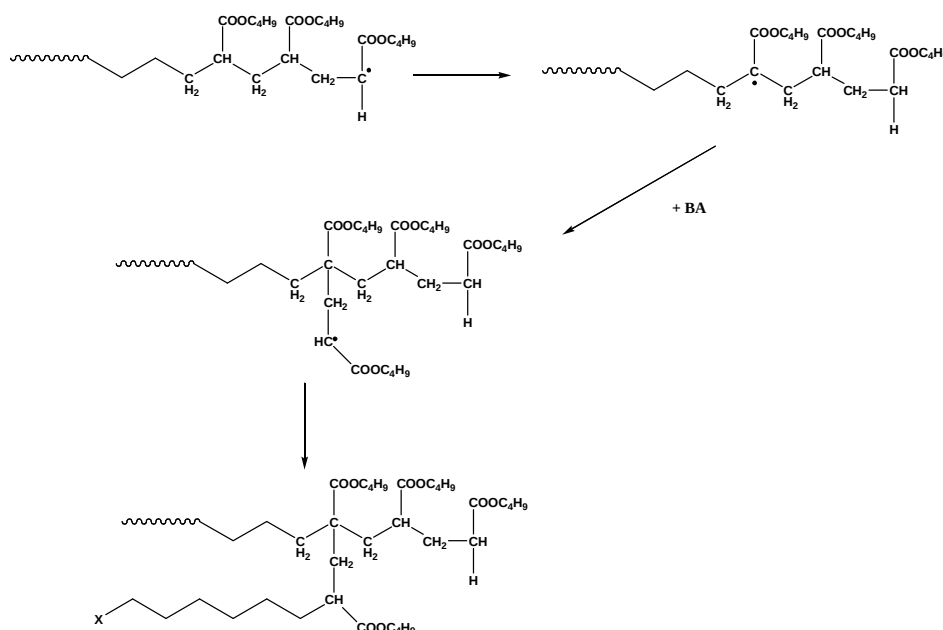


Figure 4.3.6. Mécanisme de transfert intramoléculaire au PBA (X = nitroxyde TIPNO) générant des branches courtes.

Les résultats obtenus par CES pour les masses molaires moyennes en nombre ne sont fiables qu'en l'absence de transfert intermoléculaire au polymère. En effet, ce phénomène entraîne la formation de branches longues (structure étoilée) sur la chaîne de polymère. Cependant, le transfert intramoléculaire au polymère pouvant former des macromonomères, peut éventuellement aboutir à la même conséquence. Le volume hydrodynamique résultant est alors plus faible que celui attendu pour un polymère linéaire de même masse molaire (Figure 4.3.7). Les masses molaires issues d'une calibration conventionnelle sont donc sous-estimées.



Figure 4.3.7. Rayons de giration pour des polymères linéaire (gauche) et branché (droite) de même masse molaire.

Afin d'identifier le (ou les) phénomène(s) responsable(s) de l'augmentation des indices de polymolécularité, certains échantillons ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique équipée d'un détecteur de diffusion de la lumière 3 angles (DDL) mais aussi par RMN (cf. Chapitre 2).

Avant de conclure à de quelconques types de branchements, nous avons caractérisé les PBA par RMN afin de vérifier la présence ou non de macromonomères, caractérisés par deux signaux de la double liaison terminale respectivement à 6,2 et 5,5 ppm (Figure 4.3.8). En micro-réacteur et en réacteur fermé, tous les échantillons synthétisés analysés contiennent environ 0,2 à 0,4% de macromonomère (structure acrylate, Figure 4.3.4) suivant les conditions de polymérisation (Figure 4.3.9). Ces résultats montrent bien que les masses molaires des polymères ont pu être sous-estimées en raison de branchements (cas des macromonomères polymérisés).

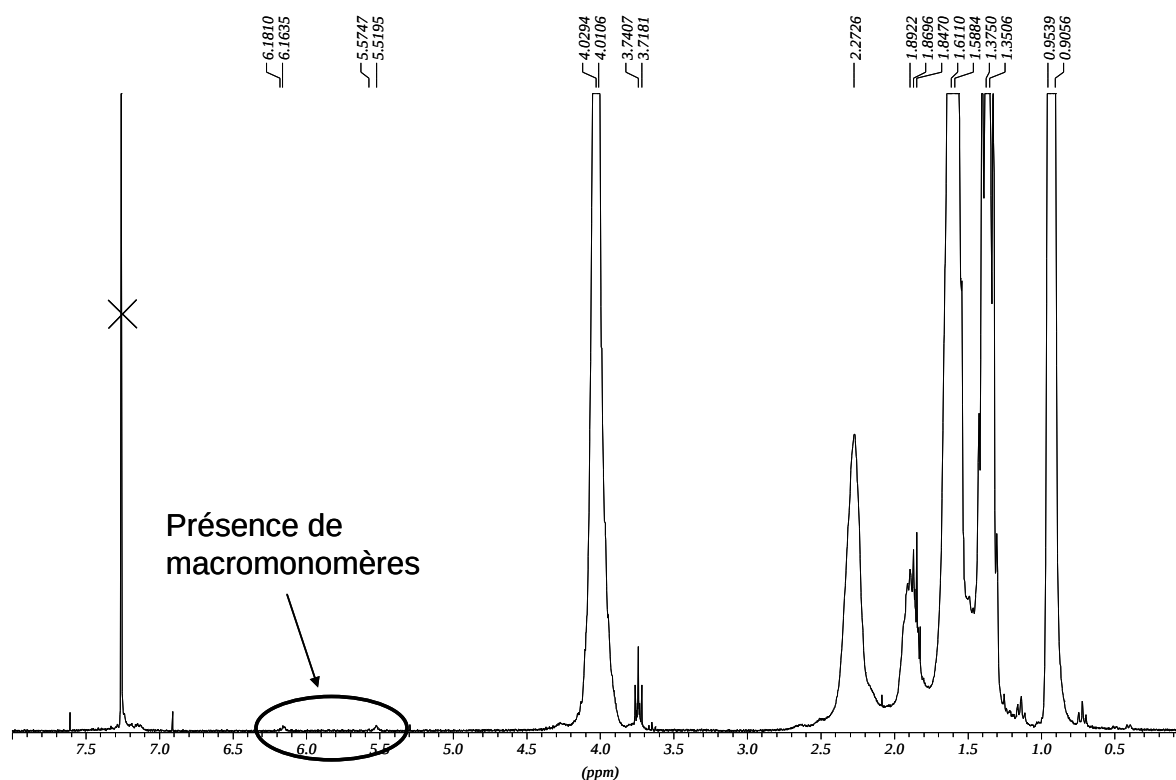


Figure 4.3.8. Spectre RMN ^1H d'un poly(acrylate de *n*-butyle) dans CDCl_3 : mise en évidence de la présence de macromonomères.

Cependant, le procédé ne semble pas avoir d'influence sur le pourcentage de macromonomère non polymérisé puisque les courbes présentées ci-dessous suivent la même tendance pour les deux procédés.

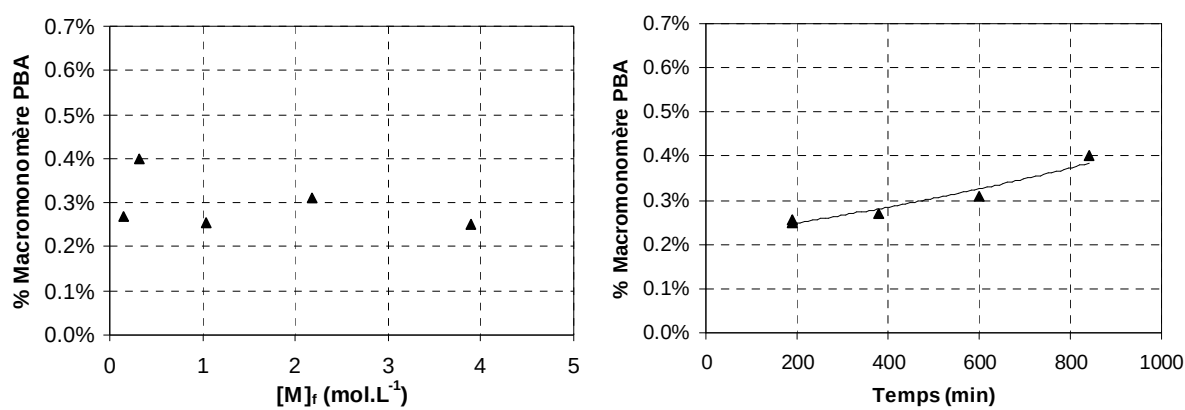


Figure 4.3.9. Évolution du pourcentage de macromonomère PBA non polymérisé tout procédé confondu en fonction de la concentration en monomère restant $[M]_f$ (haut) et du temps (bas).

À ce stade, il est impossible de savoir quel mécanisme de transfert au polymère est responsable de la formation des macromonomères. En effet, celle-ci résulte d'une réaction de β -scission d'un carbone tertiaire, lui-même issu d'une réaction de rétroscission ou d'abstraction intermoléculaire d'hydrogène. Pour les différencier, nous avons donc procédé à des analyses de diffusion de la lumière.

Les analyses de diffusion de la lumière ont été réalisées non pas dans le THF mais dans le chloroforme. En changeant de solvant, les paramètres de Mark-Houwink sont différents pour un même polymère. Par conséquent, les résultats ne donnent qu'un ordre d'idée sur les masses molaires absolues des poly(acrylates de *n*-butyle) synthétisés mais ceux-ci vont permettre de mettre en évidence des tendances pour l'un et l'autre des procédés quant au mode de transfert prédominant. Les résultats obtenus par diffusion de la lumière et par le CORSEMP sont résumés dans le Tableau 4.3.2.

Tableau 4.3.2. Résultats CES obtenus en diffusion de la lumière (DDL) et en RI pour les poly(acrylates de *n*-butyle) des expériences BA1 en réacteur fermé et en micro-réacteur.

Réacteur et expérience	t (min)	x (%)	dn/dc*	$\overline{M}_{n,th}$ ** (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_n$ RI*** (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_n$ DDL (g.mol ⁻¹)	I _p RI	I _p DDL
RF BA1	190	80	0,048	29 900	29 700	17 600	1,51	1,42
	380	97	0,047	36 100	24 500	18 500	2,76	2,13
	840	94	0,041	35 000	17 300	19 400	2,61	2,23
MR BA1	190	25	0,033	7 930	7 860	10 400	1,23	1,13
	380	34	0,044	12 900	11 600	13 000	1,32	1,11
	840	78	0,053	29 100	18 500	36 300	1,49	1,29

* dn/dc : incréments d'indice de réfraction déterminés par diffusion de la lumière dans le chloroforme à 25°C.

** calculée à partir de l'équation : $\overline{M}_{n,th} = x_M \times M_M \times [M]_0 / [A]_0 + M_A$.

*** masses molaires en équivalents PS dans le THF à 40°C.

Dans le cas du micro-réacteur comme du réacteur fermé, les masses molaires déterminées par diffusion de la lumière augmentent avec la conversion (Figure 4.3.10) et les indices de polymolécularité sont plus faibles que par détection RI (Tableau 4.3.2).

Cependant, les masses molaires augmentent de manière plus significative dans le cas du micro-réacteur et tendent même à égaler les masses molaires théoriques à mesure que la conversion augmente. De plus, les concentrations en monomère sont plus élevées (conversions plus faibles). Selon Ahmad et al.¹⁰⁰, ces observations sont révélatrices d'un

mécanisme de transfert intermoléculaire. Au contraire, en réacteur fermé, les concentrations sont plus faibles (conversions élevées) et les masses molaires augmentent très peu avec le temps. C'est pourquoi le mécanisme de transfert intramoléculaire serait prédominant dans ce cas.

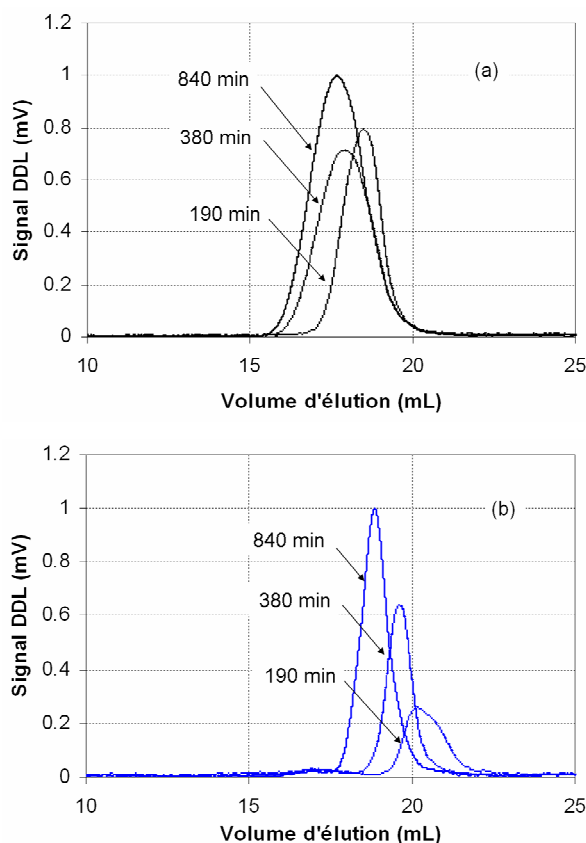


Figure 4.3.10. Chromatogrammes d'exclusion stérique en diffusion de la lumière 3 angles dans le chloroforme des PBA ($BA1 : [A]_0 = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) synthétisés à 140°C en : (a) réacteur fermé ; (b) micro-réacteur.

Cela viendrait contredire la redistribution statistique des extrémités de chaîne⁹³ puisque les extensions de chaînes par addition d'acrylate de *n*-butyle se dérouleraient de manière contrôlée. Or, en réacteur fermé, les indices de polymolécularité des PBA augmentent avec la conversion.

4.3.2. Influence de la présence d'anhydride acétique

4.3.2.1. Conditions de polymérisation

Comme dans le cas de la polymérisation du styrène, l'anhydride acétique est ajouté à raison de deux équivalents molaires par rapport à l'alcoxyamine. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 4.3.3.

Tableau 4.3.3. Conditions expérimentales des polymérisations radicalaires contrôlées de l'acrylate de *n*-butyle en présence d'anhydride acétique amorcées par l'alcoxyamine PhEt-TIPNO à 140°C ($[A]_0 = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

Exp.	T (°C)	$[A]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	r^*	$[AAC]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$
BAA0	140	$1,8 \times 10^{-2}$	0,095	0
BAA1	140	$1,8 \times 10^{-2}$	0,095	$3,8 \times 10^{-2}$

$$* r = [TIPNO]_0 / [A]_0$$

4.3.2.2. Cinétique réactionnelle

Sur la Figure 4.3.11, les cinétiques de polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle à 140°C sont représentées pour les deux concentrations en anhydride acétique.

Là encore, l'addition de deux équivalents d'anhydride acétique entraîne une accélération de la polymérisation. L'augmentation de la conversion est très élevée que ce soit en micro-réacteur ou en réacteur fermé puisque celle-ci atteint très rapidement les 80 à 95%.

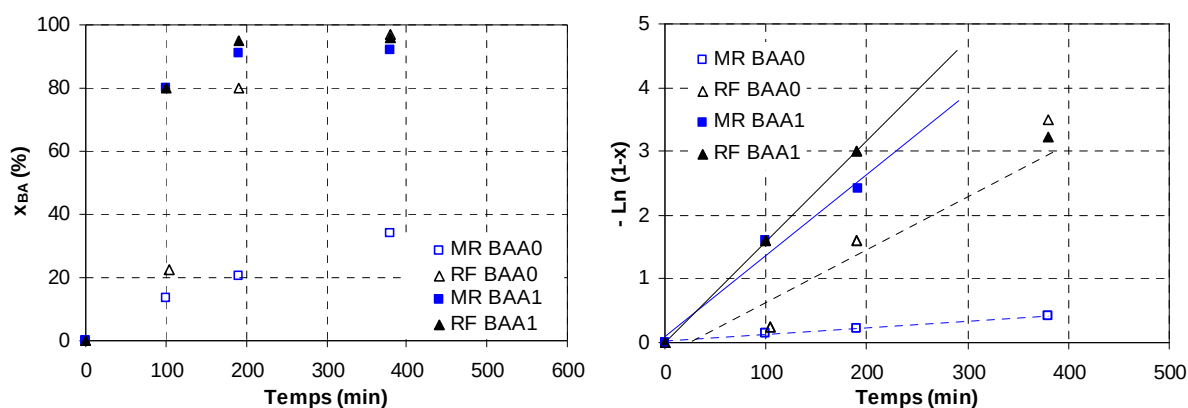


Figure 4.3.11. Évolution de la conversion en acrylate de *n*-butyle et de $-\ln(1-x)$ avec le temps ($T=140^\circ\text{C}$) : sans anhydride acétique (BAA0) ; avec anhydride acétique (BAA1).

Contrairement à la polymérisation du styrène, au-delà de 190 minutes, il est possible d'atteindre des taux de conversion très élevés en micro-réacteur. Il s'avère qu'à 90% de

conversion en acrylate de *n*-butyle, la viscosité de la solution de polymère à 140°C doit être suffisamment faible (non déterminée à cette température en raison de l'évaporation des réactifs) pour ne pas empêcher l'écoulement du fluide dans le tube.

Nous observons également que la relation $-\ln(1-x)$ en fonction du temps est affine, prouvant en partie que la polymérisation reste contrôlée même en présence d'anhydride acétique.

4.3.2.3. Masses molaires et distributions

L'influence de l'addition d'anhydride acétique sur les masses molaires moyennes en nombre et sur les indices de polymolécularité est présentée Figure 4.3.12.

Les masses molaires sont légèrement supérieures aux masses molaires théoriques à 80% de conversion puis diminuent.

L'allure des courbes est comparable à celle obtenue dans le cas de la polymérisation sans anhydride acétique. Il y aurait donc là encore du transfert au polymère, responsable de la diminution des masses molaires (Figure 4.3.12, gauche) et de l'augmentation des indices de polymolécularité (Figure 4.3.12, droite). Pourtant, les courbes de distribution des masses molaires se déplacent vers les fortes masses molaires (Figure 4.3.13b), synonyme de contrôle de la polymérisation en micro-réacteur.

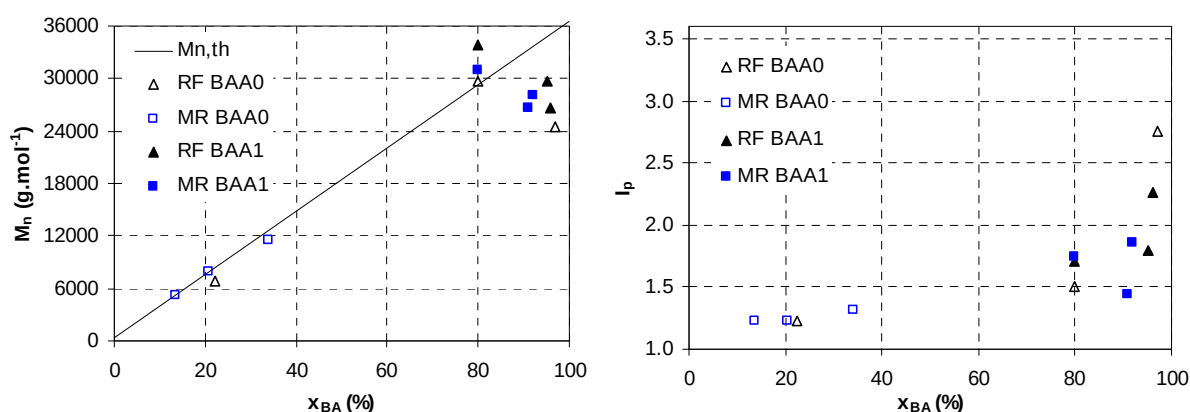


Figure 4.3.12. Évolution des masses molaires et des indices de polymolécularité avec la conversion en acrylate de *n*-butyle (T=140°C) : sans anhydride acétique (BAA0) ; avec anhydride acétique (BAA1).

En réacteur fermé, on peut noter une envolée des indices de polymolécularité (Figure 4.3.12) et la présence de larges épaulements vers les faibles masses molaires sur les distributions des masses molaires (Figure 4.3.13a).

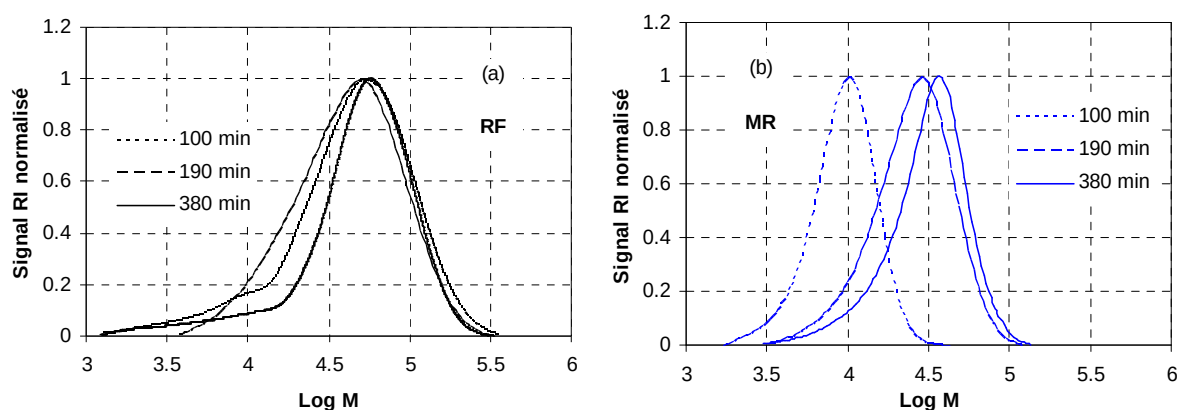


Figure 4.3.13. Évolution des distributions des masses molaires en fonction du temps de réaction lors des polymérisations radicalaires contrôlées de l'acrylate de *n*-butyle à 140°C amorcées par l'alcoxyamine PhEt-TIPNO ($[A]_0 = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) en présence d'anhydride acétique : en réacteur fermé (a) et en micro-réacteur (b).

Après avoir réussi à synthétiser des PBA avec des taux de conversion supérieurs à 90% pas toujours de manière contrôlée, qu'en sera-t-il de l'efficacité du réamorçage lors de la copolymérisation à blocs du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle non polymérisé ? Quel sera le pourcentage de chaînes 'vivantes' ? C'est ce que nous verrons dans le chapitre suivant.

4.3.3. Conclusions

En réacteur fermé, les résultats ressemblent davantage à ceux d'une polymérisation radicalaire pour les longs temps car les indices de polymolécularité deviennent très supérieurs à la limite du contrôle en polymérisation radicalaire contrôlée qui est de 1,5. Il s'agit probablement de la conséquence d'un effet de gel. Dans le micro-réacteur, l'amélioration du contrôle de la polymérisation grâce aux caractéristiques de ces systèmes se traduit par une croissance linéaire des masses molaires avec la conversion en monomère ainsi que des indices de polymolécularité compris entre 1,1 et 1,4 jusqu'à des taux de conversion d'environ 60%.

Par ailleurs, des phénomènes de transfert au polymère semblent être également à l'origine de la perte de contrôle tant en réacteur fermé qu'en micro-réacteur pour des conversions supérieures à 70%. Lors des polymérisations, on observe la formation de macromonomère par β -scission, démontrée par RMN du proton. Par des analyses en diffusion de la lumière, nous avons pu montrer que ce phénomène est dû au transfert au polymère, dont le mécanisme diffère selon le procédé : intermoléculaire en micro-réacteur et intramoléculaire en réacteur fermé.

En outre, l'addition d'anhydride acétique a permis de diminuer les temps de polymérisation, d'augmenter la conversion en monomère de manière conséquente (> 90%), tout en gardant un contrôle relativement efficace en micro-réacteur en raison notamment d'une meilleure homogénéisation de la température et des concentrations, contrairement au réacteur fermé.

La copolymérisation à blocs va donc nous permettre par la suite d'évaluer l'efficacité du réamorçage des PBA synthétisés (Chapitre 4).

5. Homopolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes de l'acrylate d'octadécyle : résultats préliminaires

Un des avantages des microsystemes est leur faible longueur caractéristique. Ceci permet de mieux contrôler les réactions contrôlées par la diffusion. C'est pourquoi, nous avons voulu tester la polymérisation d'un monomère à longue chaîne latérale : l'acrylate d'octadécyle.

5.1. Rappels bibliographiques

L'acrylate d'octadécyle (OA) est un monomère acrylique possédant une longue chaîne alkyle (C_{18}) comme groupe pendent (Figure 5.1.1).

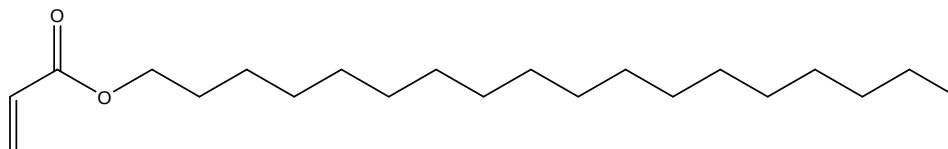


Figure 5.1.1. Schéma de l'acrylate d'octadécyle.

Cette chaîne pendante est suffisamment longue pour former des structures cristallines. Les matériaux poly(acrylate d'octadécyle) font référence à des matériaux polymères possédant des propriétés uniques de perméabilité et d'adhésion, permettant des applications telles que le revêtement de surfaces. Les POA sont également intéressants pour modifier les propriétés rhéologiques des matériaux ou encore en tant qu'additif dans les produits issus du pétrole. Les matériaux copolymères à base d'acrylate d'octadécyle présentent aussi des propriétés de mémoire de forme, attribuées à une transition réversible ordre-désordre associée aux interactions entre les chaînes alkyles des unités OA¹⁰¹.

Bien que possédant des propriétés originales, la synthèse de ces matériaux n'est que très peu décrite dans la littérature¹⁰², notamment par polymérisation radicalaire contrôlée. Matyjaszewski et al. ont synthétisé des polymères de structure bien définie à base d'acrylate et de méthacrylate d'octadécyle par polymérisation radicalaire par transfert d'atome¹⁰³. L'ATRP a également permis à Holder et al. d'homo et de copolymériser ce monomère^{104,105}. En 2003, Zhu et al.¹⁰⁶ ont étudié la synthèse du POA par RAFT, en solution dans le benzène en utilisant le dithiobenzoate de 2-cyano-2-propyle en tant qu'agent de transfert. Un an après, les mêmes auteurs ont réussi à synthétiser des copolymères triblocs poly(acrylate d'octadécyle–*bloc*–styrène–*bloc*–acrylate d'octadécyle) dans le toluène à 120°C par ATRP en deux étapes de polymérisation¹⁰⁷.

En revanche, la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes n'a encore fait l'objet d'aucune publication dans une revue scientifique. Cependant, des travaux de thèse montrent la faisabilité de la polymérisation de ce monomère par cette technique¹⁰⁸. Les résultats de l'homopolymérisation ont été obtenus en solution dans le toluène par un amorçage par l'alcoxyamine MAMA à 112°C (Tableau 5.1.1).

Tableau 5.1.1. Résultats expérimentaux obtenus lors de la polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylate d'octadécyle amorcée par l'alcoxyamine MAMA à 112°C.

% pds. OA	[A] ₀ (mol.L ⁻¹)	Temps (min)	Conversion	$\overline{M}_{n,exp}$ (g.mol ⁻¹)	I _p	Réf.
36	9,0×10 ⁻⁵	285	51%	16 300	1,29	¹⁰⁸

A notre tour, nous avons tenté de polymériser l'acrylate d'octadécyle par polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde TIPNO. Cette étude a été menée en raison de la faible diffusivité de ce monomère (relativement à des monomères tels que le styrène ou l'acrylate de *n*-butyle). En effet, plus la chaîne pendante est longue, plus la diffusion de l'espèce est ralentie dans des milieux où la viscosité devient importante. Par conséquent, on s'attend à avoir de meilleurs résultats en micro-réacteur.

Dans les paragraphes suivants, les résultats préliminaires de ces polymérisations en réacteur fermé et en micro-réacteur sont présentés.

5.2. Conditions de polymérisation

Dans un premier temps, des tests de polymérisation de l'acrylate d'octadécyle amorcée par l'alcoxyamine PhEt-TIPNO ont été effectués en réacteur fermé à différentes températures et

différentes concentrations en amorceur, nitroxyde libre et monomère. En fonction des résultats obtenus, nous avons fixé les conditions de polymérisation afin de les réaliser en micro-réacteur (Tableau 5.2.1). Toutes les polymérisations ont été opérées en solution dans le toluène.

Tableau 5.2.1. Conditions expérimentales des polymérisations radicalaires contrôlées en solution de l'acrylate d'octadécyle amorcées par l'alcoxyamine PhEt-TIPNO.

% pds. OA	[OA] ₀ (mol.L ⁻¹)	[A] ₀ (mol.L ⁻¹)	$\overline{DP}_{n,th}$ *	r**	T (°C)
47	1,20	$4,8 \times 10^{-3}$	250	0	125

$$* DP_{n,th} = [M]_0/[A]_0 ; ** r = [TIPNO]_0/[A]_0$$

5.3. Cinétique réactionnelle

La Figure 5.3.1 représente l'évolution de la conversion et de $-\ln(1-x)$ en fonction du temps.

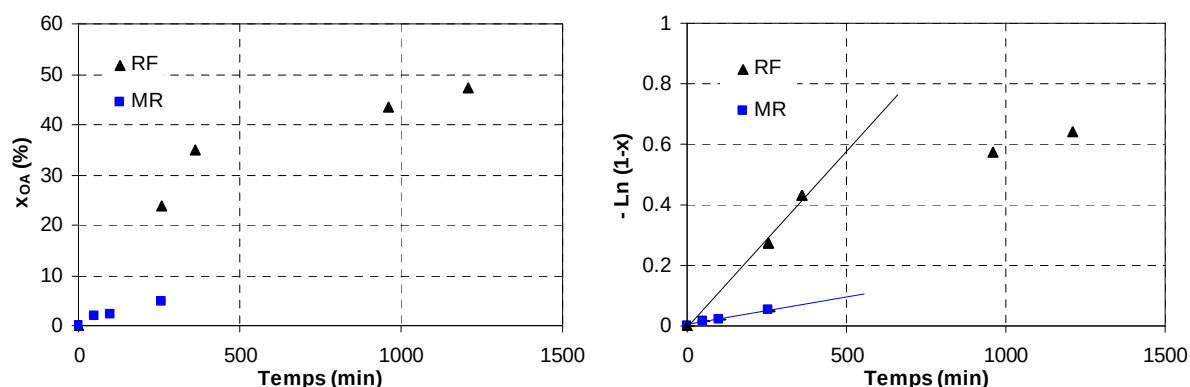


Figure 5.3.1. Évolution de la conversion et de $-\ln(1-x)$ en fonction du temps lors de la polymérisation de l'acrylate d'octadécyle amorcée par l'alcoxyamine PhEt-TIPNO (T=125°C) en micro-réacteur (carrés) et en réacteur fermé (triangles).

La cinétique de polymérisation de l'acrylate d'octadécyle semble très lente en micro-réacteur, en comparaison du réacteur fermé. Après 4 heures de polymérisation, la conversion est de 24% en réacteur fermé alors qu'elle n'est de 5% en micro-réacteur.

Dans les deux configurations, nous observons une linéarité de la fonction $-\ln(1-x) = f(t)$ pour des temps de polymérisation inférieurs à 6 heures, ce qui suggère un contrôle de la polymérisation.

Même si peu de points sont présents sur la courbe de cinétique dans le cas du micro-réacteur, on peut deviner un comportement similaire à celui de l'acrylate de *n*-butyle en comparaison

du réacteur fermé. Pour confirmer cette tendance, des polymérisations dans les mêmes conditions (température, concentrations initiales en monomère, en amorceur et en nitroxyde libre) permettraient d'étudier l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur la vitesse de polymérisation pour chacun des procédés, sachant déjà que plus la longueur de la chaîne alkyle augmente, plus la constante de vitesse de propagation k_p augmente¹⁰⁹ (au moins jusqu'à des chaînes alkyles à 12 carbones).

5.4. Masses molaires et distributions

Les résultats des masses molaires et des indices de polymolécularité en fonction de la conversion en monomère sont donnés en Figure 5.4.1. Il faut garder en mémoire que la polymérisation de ce monomère génère des polymères branchés. Il est donc possible de constater des écarts entre les masses molaires expérimentales (données en équivalents PS) et les masses molaires théoriques. Cependant, l'incidence sur les résultats sera fonction de la conversion.

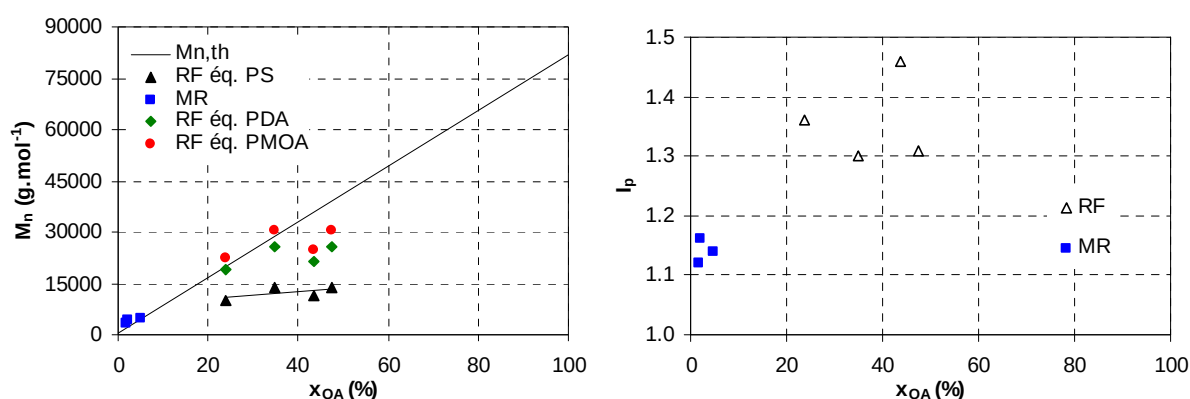


Figure 5.4.1. Évolution des masses molaires moyennes en nombre et des indices de polymolécularité avec la conversion lors de la polymérisation de l'acrylate d'octadécyle amorcée par l'alcoxyamine PhEt-TIPNO à 125°C en micro-réacteur et en réacteur fermé.

Nous observons que les masses molaires croissent linéairement avec la conversion en acrylate d'octadécyle. En micro-réacteur, les conversions étant faibles, les masses molaires le sont également, ce qui n'a apparemment aucune incidence sur la corrélation avec les masses molaires théoriques, même en équivalence PS.

En réacteur fermé, les masses molaires sont plus élevées et suivent une évolution linéaire croissante en fonction de la conversion. Cependant, pour la même masse molaire que son homologue linéaire, le volume hydrodynamique (et de ce fait le rayon de giration) du

polymère ‘branché’ est plus faible. Il en résulte une sous-estimation de la masse molaire et par conséquent, un écart de plus en plus important à mesure que la conversion augmente (Figure 5.4.1). De plus, pour une calibration PS, les masses molaires sont encore plus sous-évaluées en raison de la différence de structure chimique. C’est pourquoi nous avons recalculé les masses molaires en équivalences poly(acrylate de *n*-docosyle) (PDA) et poly(méthacrylate d’octadécyle) (PMOA) à l’aide des paramètres de Mark-Houwink dans le THF respectivement à 35 et 30°C (Tableau 5.4.1) et de l’équation ci-dessous.

Tableau 5.4.1. Paramètres de Mark-Houwink dans le THF.

Polymère	K (dL.g ⁻¹)	α	Réf.
PDA	4,95×10 ⁻⁵	0,738	¹¹⁰
PMOA	2,5×10 ⁻⁵	0,75	¹¹¹

$$M_p = \left(\frac{K_p \times M_{PS}^{\alpha_{PS}+1}}{K_p} \right)^{\left(\frac{1}{\alpha_p+1} \right)}$$

Équation 1. Changement d’équivalence des masses molaires à partir des paramètres de Mark-Houwink.

Même si les paramètres de Mark-Houwink sont donnés pour des températures différentes que la température d’analyse avec le CORSEMP (THF à 40°C), ceux-ci permettent de confirmer la linéarité des masses molaire avec la conversion en OA mais aussi l’influence de la chaîne alkyle sur les valeurs des masses molaires pour les polymérisations réalisées en réacteur fermé.

En ce qui concerne les indices de polymolécularité pour les polymères synthétisés en micro-réacteur, ils sont extrêmement faibles puisque les valeurs sont comprises entre 1,12 et 1,16. De plus, ils reflètent bien la polydispersité des échantillons étant donnée la bonne adéquation entre les masses molaires expérimentales et théoriques (Figure 5.4.1).

En réacteur fermé, les distributions des masses molaires sont plus larges qu’en micro-réacteur. En effet, les indices de polymolécularité des polymères non purifiés oscillent entre 1,30 et 1,46 mais restent inférieurs à la limite de contrôle de la polymérisation.

Outre les linéarités de la fonction $M_n = f(\text{conversion})$, les distributions des masses molaires représentées sur la Figure 5.4.2 pour les deux procédés sont déplacées vers les masses molaires plus fortes avec le temps, autre preuve du contrôle de la polymérisation.

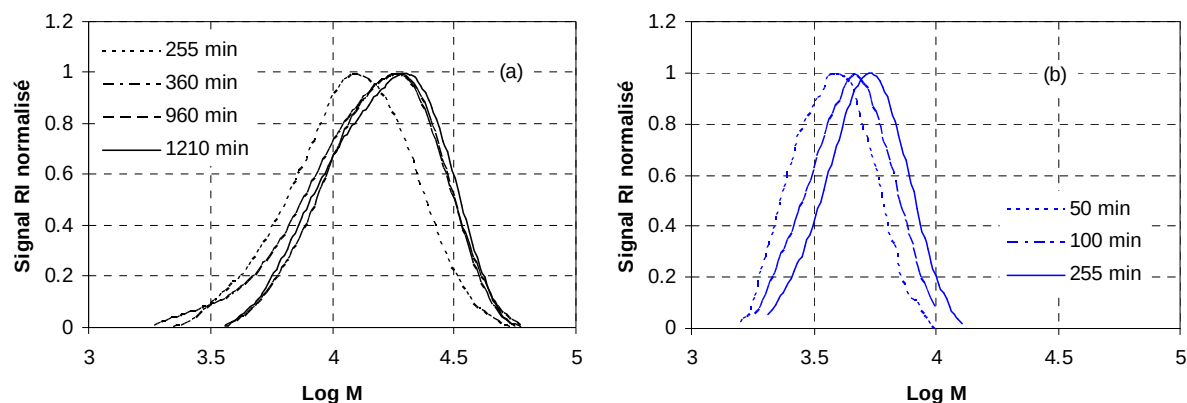


Figure 5.4.2. Évolution des distributions des masses molaires en fonction du temps de réaction lors des PRC en solution de l'acrylate d'octadécyle à 125°C amorcées par l'alcoxyamine PhEt-TIPNO ($[A]_0 = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) : en réacteur fermé (a) et en micro-réacteur (b).

5.5. Conclusion

Pour la première fois, la faisabilité de la polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylate d'octadécyle, en solution dans le toluène amorcée par l'alcoxyamine PhEt-TIPNO, a été démontrée à 125°C, en l'absence de nitroxyde libre.

En effet, en réacteur fermé, des conversions de l'ordre de 50% ont été obtenues pour des temps de polymérisation de 20 heures alors qu'en micro-réacteur, les conversions sont très largement plus faibles, même au début de la réaction. Par ailleurs, les masses molaires expérimentales obtenues par CES en équivalents PS suivent une croissance linéaire en fonction de la conversion et les indices de polymolécularité des polymères bruts, inférieurs à 1,5, montrent que la polymérisation est contrôlée.

Cependant, la cinétique d'homopolymérisation de ce monomère étant plus lente que celle de l'acrylate de *n*-butyle ou du styrène, il est peu concevable de l'étudier plus avant en procédé continu (dans ces conditions de polymérisation), en raison de la mise en régime du réacteur. Une des solutions serait de le copolymériser avec un deuxième monomère de manière statistique (autre qu'un acrylate tel que l'acrylate de *n*-butyle possédant une structure chimique identique, qui serait plus difficilement distinguable de l'acrylate d'octadécyle lors des analyses RMN).

6. Conclusions

En se plaçant volontairement dans des conditions expérimentales peu favorables de température notamment, nous avons pu montrer que l'utilisation de micro-réacteurs se révèle être très intéressante comparée à un réacteur fermé classique pour la plupart des conditions opératoires étudiées. En effet, nous travaillons sous pression à des températures élevées proches de celles pour lesquelles le phénomène de dégradation de l'agent de contrôle ou encore la frontière entre la polymérisation radicalaire contrôlée et la polymérisation radicalaire deviennent non négligeables sans craindre que la réaction ne s'emballe ou ne perde de son caractère contrôlé.

Suivant le monomère polymérisé, différents comportements sont observés. Pour la polymérisation du styrène, de nombreuses similitudes, notamment au niveau cinétique, entre le micro-réacteur et le réacteur fermé sont apparues quelles que soient les conditions de polymérisation. La réduction de la dimension caractéristique du réacteur ne semble donc pas avoir d'effet sur le contrôle de la polymérisation du styrène. Au contraire, le contrôle de la polymérisation d'un monomère tel que l'acrylate de *n*-butyle, est très influencé par les dimensions du réacteur. Le contrôle est ainsi maintenu en système microfluidique en raison des nombreux avantages, cités par ailleurs, que présentent ceux-ci. En réacteur fermé, une brusque augmentation du taux de conversion et des indices de polymolécularité laisse suggérer la présence d'un effet de gel, conséquent des gradients de concentration et de température. En effet, il devient alors très difficile d'évacuer la chaleur dégagée par la polymérisation. En fonction des conditions opératoires, des taux de conversion en monomère > 90% ont été obtenus pour les deux procédés. La copolymérisation à blocs, sans étape de purification intermédiaire, devient alors possible. Les gradients de composition dans le deuxième bloc du copolymère seront ainsi réduits.

7. Références

- [1] Hessel, V.; Löwe, H.; Serra, C.; Hadziioannou, G. *Chem. Ing. Tech.* **2005**, *77*, 1693-1714.
- [2] Steinbacher, J. L.; McQuade, D. T. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 6505-6533.
- [3] Mason, B. P.; Price, K. E.; Steinbacher, J. L.; Bogdan, A. R.; McQuade, D. T. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2300-2318.
- [4] Grayson, S. M.; Frechet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819-3868.
- [5] Liu, S.; Chang, C.-H. *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30*, 334-340.
- [6] Liu, S.; Chang, C.-H.; Paul, B. K.; Remcho, V. T.; Abhinkar, B. In *AIChE Spring Meeting*; Orlando, USA, **2006**.
- [7] Nagaki, A.; Kawamura, K.; Suga, S.; Ando, T.; Sawamoto, M.; Yoshida, J.-I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14702-14703.
- [8] www.imm-mainz.de/.
- [9] Iwasaki, T.; Nagaki, A.; Yoshida, J.-I. *Chem. Commun.* **2007**, *12*, 1263-1265.
- [10] Iwasaki, T.; Yoshida, J.-I. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1219-1224.
- [11] Honda, T.; Miyazaki, M.; Nakamura, H.; Maeda, H. *Lab Chip* **2005**, *5*, 812-818.
- [12] Iwasaki, T.; Yoshida, J.-I. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1159-1163.
- [13] Iwasaki, T.; Kawano, N.; Yoshida, J. *Org. Process Res. Dev.* **2006**, *10*, 1126-1131.
- [14] Bayer, T.; Pysall, D.; Wachsen, O. In *Microreaction Technology: 3rd International Conference on Microreaction Technology*; Ehrfeld, W., Ed.; Springer-Verlag, **2000**.
- [15] Wu, T.; Mei, Y.; Cabral, J. T.; Xu, C.; Beers, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9880-9881.
- [16] Xu, C.; Barnes, S. E.; Wu, T.; Fischer, D. A.; DeLongchamp, D. M.; Batteas, J. D.; Beers, K. L. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1427-1430.
- [17] Swarc, M. *Nature* **1956**, *176*, 1168.
- [18] Otsu, T.; Yoshida, M. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, *3*, 127.
- [19] Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. Brevet 444 581 429, **1985**.
- [20] Webster, O. *Science* **1991**, *251*, 887.
- [21] Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 858-875.
- [22] Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7572-7573.
- [23] Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Wang, J.-S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2093-2095.
- [24] Yamago, S.; Iida, K.; Yoshida, J.-i. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2874-2875.
- [25] Yamago, S.; Iida, K.; Yoshida, J.-i. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13666-13667.
- [26] Chiefari, J.; Chong, Y. K. B.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- [27] Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Krstina, J.; Mayadunne, R. T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 993.
- [28] Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, G.; Thang, S. H. *Polym. Prepr.* **1999**, *40*, 342.
- [29] Matyjaszewski, K. *Controlled Radical Polymerization*; Washington, DC, **1998**; Vol. 685.
- [30] Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, B. Y. K.; Krstina, J.; Mayadunne, R. T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 993-1001.
- [31] Bai, R.-K.; You, Y.-Z.; Pan, C.-Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 315-319.
- [32] You, Y.-Z.; Bai, R.-K.; Pan, C.-Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1980-1985.
- [33] Uzulina, I.; Kanagasabapathy, S.; Claverie, J. *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 33-38.

- [34] Charmot, D.; Corpart, P.; Adam, H.; Zard, S. Z.; Biadatti, T.; Bouhadir, G. *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 23-32.
- [35] Adamy, M.; Herk, A. M. v.; Destarac, M.; Monteiro, M. J. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2293-2301.
- [36] Perrier, S.; Takolpuckdee, P. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5347-5393.
- [37] Chong, B. Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256-2272.
- [38] Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2273-2283.
- [39] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- [40] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- [41] Kharash, M. S.; Jensen, E. V.; Urry, W. H. *Science* **1945**, *102*, 128.
- [42] Goto, A.; Fukuda, T. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 329-385.
- [43] Moineau, G.; Dubois, P.; Jerome, R.; Senninger, T.; Teyssie, P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 545-547.
- [44] Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
- [45] Moineau, C.; Minet, M.; Teyssié, P.; Jérôme, R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8277-8282.
- [46] Moineau, G.; Minet, M.; Dubois, P.; Teyssié, P.; Senninger, T.; Jérôme, R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 27-35.
- [47] Sun, H.; Pang, X.; Chen, M.; Shen, Q. *Catal. Lett.* **2003**, *89*, 85-89.
- [48] Moineau, G.; Granel, C.; Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 542-544.
- [49] Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 337-377.
- [50] Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689-3745.
- [51] Aurich, H. G. In *Nitrones, Nitronates and Nitroxides*; S. Patai, Z. R., Ed.; John Wiley and Sons: New-York, **1989**; p 313.
- [52] Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661-3688.
- [53] Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987-2988.
- [54] Veregin, R. P. N.; Georges, M. K.; Hamer, G. K.; Kazmaier, P. M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4391-4398.
- [55] Puts, R. D.; Sogah, D. Y. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3323-3325.
- [56] Cameron, N. R.; Reid, A. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9890-9895.
- [57] Catala, J. M.; Bubel, F.; Oulad Hammouch, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8441-8443.
- [58] Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 618-623.
- [59] Marque, S.; Mercier, C. L.; Tordo, P.; Fischer, H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4403-4410.
- [60] Marque, S. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7582-7590.
- [61] Bertin, D.; Gigmes, D.; Marque, S. R. A.; Tordo, P. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2638-2650.
- [62] Benoit, D.; Grimaldi, S.; Finet, J.-P.; Tordo, P.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Polym. Prepr.* **1997**, *38*, 729.
- [63] Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904-3920.
- [64] Schierholz, K.; Givehchi, M.; Fabre, P.; Nallet, F.; Papon, E.; Guerret, O.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5995-5999.
- [65] Britze, A.; Moosmann, K.; Jähne, E.; Adler, H.-J.; Kuckling, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1906-1912.

- [66] Karaky, K.; Billon, L.; Pouchan, C.; Desbrieres, J. *Macromolecules* **2007**, *40*, 458 - 464.
- [67] Benoit, D.; Harth, E.; Fox, P.; Waymouth, R. M.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 363-370.
- [68] Couvreur, L.; Lefay, C.; Belleney, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8260-8267.
- [69] Couvreur, L.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 2055-2063.
- [70] Lefay, C.; Belleney, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1215-1220.
- [71] Charleux, B.; Nicolas, J.; Guerret, O. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4638-4646.
- [72] Nicolas, J.; Dire, C.; Mueller, L.; Belleney, J.; Charleux, B.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Magnet, S.; Couvreur, L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8274-8282.
- [73] Dire, C.; Charleux, B.; Magnet, S.; Couvreur, L. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1897-1903.
- [74] Harth, E.; Horn, B. V.; Hawker, C. J. *Chem. Commun.* **2001**, 823-824.
- [75] Guillaneuf, Y.; Gimes, D.; Marque, S. R. A.; Astolfi, P.; Greci, L.; Tordo, P.; Bertin, D. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3108-3114.
- [76] Fischer, H. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1885-1901.
- [77] Fischer, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581-3610.
- [78] Fukuda, T.; Terauchi, T.; Goto, A.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T.; Kobatake, S.; Yamada, B. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6393-6398.
- [79] Fukuda, T.; Goto, A.; Ohno, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 151-165.
- [80] Baumann, M.; Roland, A.-I.; Schmidt-Naake, G.; Fischer, H. *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, *280-281*, 1-6.
- [81] Drache, M.; Koch, A.; Schmidt-Naake, G. *Angew. Makromol. Chem.* **1999**, *265*, 47-54.
- [82] Greszta, D.; Matyjaszewski, K. *J Polym Sci A: Polym Chem.* **1997**, *35*, 1857-1861.
- [83] Butz, S.; Baethge, H.; Schmidt-Naake, G. *Angew. Makromol. Chem.* **1999**, *270*, 42-48.
- [84] Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K.; Saban, M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7228-7229.
- [85] Goto, A.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Chem. Lett.* **2000**, *7*, 788-789.
- [86] Malmström, E.; Miller, R. D.; Hawker, C. J. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15225-15236.
- [87] Jianying, H.; Jian, L.; Minghua, L.; Qiang, L.; Lizong, D.; Yousi, Z. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5246-5256.
- [88] Baumann, M.; Schmidt-Naake, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2727-2731.
- [89] Lacroix-Desmazes, P.; Lutz, J. F.; Chauvin, F.; Severac, R.; Boutevin, B. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8866-8871.
- [90] Schulz, G. V.; Haborth, G. *Makromol. Chem.* **1948**, *1*, 106-139.
- [91] Chauvin, F.; Dufils, P.-E.; Gimes, D.; Guillaneuf, Y.; Marque, S. R. A.; Tordo, P.; Bertin, D. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5238-5250.
- [92] Peck, A. N. F.; Hutchinson, R. A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5944-5951.
- [93] Farcet, C.; Belleney, J.; Charleux, B.; Pirri, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4912-4918.
- [94] Azukizawa, M.; Yamada, B.; Hill, D. J. T.; Pomery, P. J. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 774-781.
- [95] Plessis, C.; Arzamendi, G.; Leiza, J. R.; Schoonbrood, H. A. S.; Charmot, D.; Asua, J. M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5041-5047.
- [96] Yamada, B.; Azukizawa, M.; Yamazoe, H.; Hill, D. J. T.; Pomery, P. J. *Polymer* **2000**, *41*, 5611-5618.

- [97] Chiefari, J.; Jeffery, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, 32, 7700-7702.
- [98] Quan, C.; Soroush, M.; Grady, M. C.; Hansen, J. E.; Simonsick, W. J. *Macromolecules* **2005**, 38, 7619-7628.
- [99] Rantow, F. S.; Soroush, M.; Grady, M. C.; Kalfas, G. A. *Polymer* **2006**, 47, 1423–1435.
- [100] Ahmad, N. M.; Heatley, F.; Lovell, P. A. *Macromolecules* **1998**, 31, 2822-2827.
- [101] Osada, Y.; Matsuda, A. *Nature* **1995**, 376, 219.
- [102] Jang, J.; Kim, B.-S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 903–913.
- [103] Qin, S.; Saget, J.; Pyun, J.; Jia, S.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, 36, 8969-8977.
- [104] Street, G.; Illsley, D.; Holder, S. J. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, 43, 1129–1143.
- [105] Harris, H. V.; Holder, S. J. *Polymer* **2006**, 47, 5701-5706.
- [106] Zhu, J.; Zhu, X.; Cheng, Z.; Lu, I.; Liu, F. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2003**, 40, 963-975.
- [107] Zhu, X.; Gu, Y.; Chen, G.; Cheng, Z.; Lu, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93, 1539-1545.
- [108] Karaky, K., "Copolymères à gradient de composition pour contrôler les propriétés de toucher des matériaux polymères", Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour, **2006**.
- [109] Beuermann, S.; Paquet, D. A.; McMin, J. H.; Hutchinson, R. A. *Macromolecules* **1996**, 29, 4206-4215.
- [110] Baruah, S. D.; Laskar, N. C. *Polym. J.* **1996**, 28, 893-895.
- [111] Polymer Handbook 4th ed.; J. Brandrup, E. H. I., E. A. Grulke, Ed., **1999**; pp VII-17.

Chapitre 4

Synthèse de copolymères à blocs

-- Chapitre 4 --**Synthèse de copolymères à blocs par polymérisation radicalaire
contrôlée par les nitroxydes**

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a fait l'objet de publications dans *Chemical Engineering Journal* et *Récents progrès en Génie des Procédés* (Annexe 5).

INTRODUCTION	162
1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	162
1.1. PRÉAMBULE	162
1.2. COPOLYMÉRISATION À PARTIR D'UN MACROAMORCEUR	163
1.3. COPOLYMÉRISATION EN DEUX ÉTAPES	164
1.4. CONCLUSION	166
2. SYSTÈMES EXPÉRIMENTAUX ET PROCÉDURES	166
2.1. PROCÉDÉ CONTINU	167
2.2. PROCÉDÉ DISCONTINU	168
3. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BLOCS STYRÈNE / ACRYLATE DE N-BUTYLE	169
3.1. SYNTHÈSE DU PREMIER BLOC POLYSTYRÈNE	169
3.2. COPOLYMÉRISATION DE L'ACRYLATE DE N-BUTYLE	170
3.2.1. <i>Rappels</i>	170
3.2.2. <i>Conditions opératoires</i>	170
3.2.3. <i>Résultats</i>	171
3.3. CONCLUSION	174
4. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BLOCS ACRYLATE DE N-BUTYLE / STYRÈNE	174
4.1. SYNTHÈSE DU PREMIER BLOC POLY(ACRYLATE DE N-BUTYLE)	174
4.2. COPOLYMÉRISATION DU STYRÈNE	176
4.2.1. <i>Rappels</i>	176
4.2.2. <i>Hypothèses</i>	176
4.2.3. <i>Influence du mélange</i>	176
4.2.4. <i>Caractérisation des impuretés</i>	187
4.2.5. <i>Influence de la température de copolymérisation</i>	189
4.2.6. <i>Influence du temps de copolymérisation en micro-réacteurs</i>	192
5. CONCLUSION	195
6. RÉFÉRENCES	197

Introduction

Un moyen de vérifier la nature contrôlée des polymérisations étudiées dans le chapitre précédent est de copolymériser un deuxième monomère. Ainsi, nous nous proposons dans ce chapitre d'essayer de mettre en œuvre des réactions de copolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en deux étapes successives de polymérisation du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle. La synthèse du premier bloc PS ou PBA a été optimisée dans le Chapitre 3 pour les deux procédés continu et discontinu. Afin de promouvoir le mélange de la solution visqueuse du premier bloc et du comonomère liquide en système microfluidique, différents micro-mélangeurs, présentés dans le Chapitre 2, vont être associés aux micro-réacteurs tubulaires.

Dans un premier temps, des rappels bibliographiques sur les diverses voies de synthèse des copolymères à blocs, notamment en procédés continus, seront présentés. Les quelques références qui existent à l'heure actuelle permettront de se rendre compte que ce domaine reste encore très peu exploré en raison des nombreux problèmes relatifs aux réactivités des monomères et au mélange de fluides entre autre.

1. Rappels bibliographiques

1.1. Préambule

Un copolymère est par définition un polymère comportant deux monomères de nature différente. Ainsi, il existe plusieurs types de copolymères. Citons par exemple les copolymères statistiques, alternés ou à blocs. La synthèse de ces derniers va faire l'objet de ce chapitre.

La synthèse des copolymères à blocs peut être réalisée par différentes méthodes :

- La polymérisation d'un monomère à partir d'un macroamorceur polymère (Figure 1.1.1).
- La polymérisation 'vivante'/contrôlée en deux étapes successives.
- Le couplage de deux polymères fonctionnalisés.

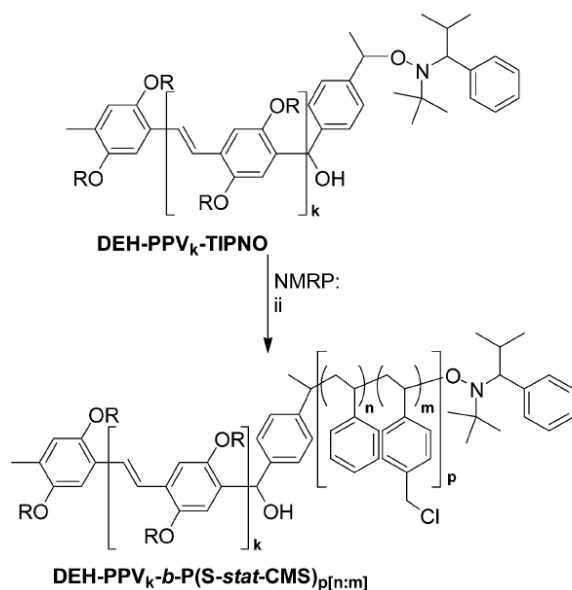


Figure 1.1.1. Exemple de voie de synthèse de copolymères à blocs ‘rod-coil’ à partir d’un macroamorceur PPV pour des applications photovoltaïques par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMRP) en réacteur fermé¹.

Les polymérisations anioniques ou radicalaires contrôlées— deux des techniques principales de polymérisation permettant de synthétiser des copolymères à blocs — réalisées en milieu homogène en procédé continu sont plutôt rares dans la littérature², surtout dans l’optique de copolymériser un deuxième monomère. En effet, le procédé semi-continu est souvent préféré aux procédés continu ou discontinu en raison des avantages qu’il présente³⁻⁸ (cf. Chapitre 1). Voici quelques exemples de copolymérisations à blocs en réacteur(s) tubulaire(s) continu(s).

1.2. Copolymérisation à partir d’un macroamorceur

En système microfluidique, un seul article discute de la synthèse de copolymères à blocs à partir d’un macroamorceur. Wu et al.⁹ ont ainsi synthétisé des copolymères à blocs poly(oxyde d’éthylène-*bloc*-méthacrylate de 2-hydroxypropyle) (POE-*b*-PHPMA) par ATRP dans une micropuce, à partir d’un macroamorceur POE (Figure 1.2.1).

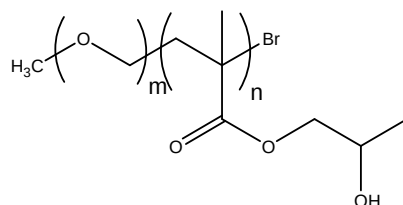


Figure 1.2.1. Copolymère à blocs POE-*b*-PHPMA⁹.

Le système microfluidique utilisé dans cette étude est semblable à celui présenté dans le Chapitre 3¹⁰. Les copolymérisations sont réalisées en solution diluée dans un mélange eau/méthanol 50/50. Des paramètres tels que les débits (identiques pour les solutions de monomère, amorceur et solvant) ou le temps de passage dans le microsystème ont été modifiés afin d'en étudier l'influence. Toutes les expériences ont également été réalisées en réacteur fermé.

Les résultats obtenus en système microfluidique, masses molaires et indices de polymolécularité, sont tout à fait comparables à ceux observés en réacteur fermé (Figure 1.2.2).

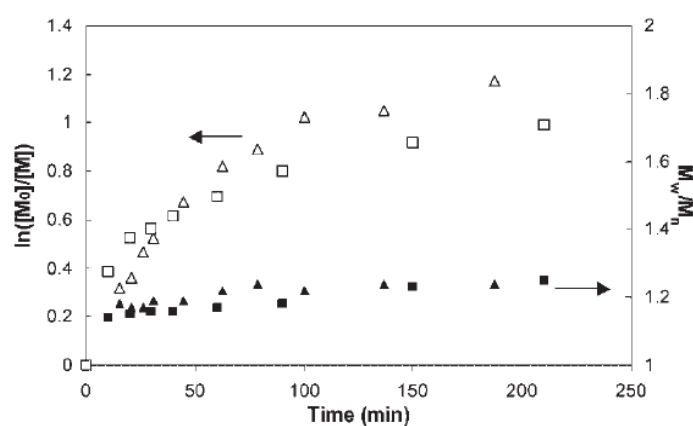


Figure 1.2.2. Comparaison des courbes - Ln (1-x) et des indices de polymolécularité en fonction du temps obtenues en système microfluidique (triangles) et en réacteur fermé (carrés) pour la synthèse des copolymères POE-b-PHPMA (composition initiale : monomère/amorceur/catalyseur/ligand = 100:1:1:2)⁹.

Cependant, le système microfluidique est un atout puisqu'il permet d'accéder plus rapidement à des bibliothèques de copolymères en faisant varier en continu les paramètres de procédé tels que la concentration en monomère ou le temps de passage.

1.3. Copolymérisation en deux étapes

Shen et Zhu¹¹ ont réussi à synthétiser des copolymères à blocs à base méthacrylate par ATRP en continu dans des réacteurs tubulaires de 4 mm de diamètre interne, contenant un catalyseur de cuivre supporté sur de la silice (Figure 1.3.1).

Le prépolymère PMMA ($x_{\text{MMA}} = 82\%$, $M_n = 4\,000\text{ g.mol}^{-1}$, $I_p = 1,82$) est synthétisé dans un premier réacteur tubulaire. Puis, le deuxième monomère, le méthacrylate de *n*-butyle (*n*-BMA), est mélangé à la solution de PMMA pour copolymérisation.

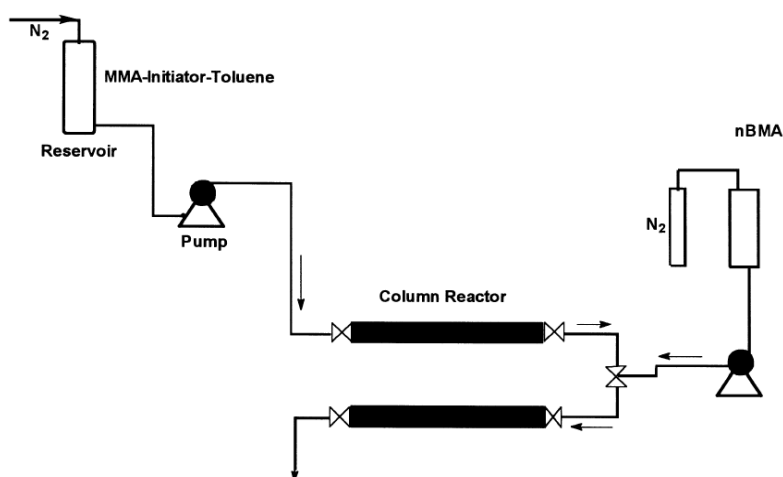


Figure 1.3.1. Montage schématisé de Shen et Zhu pour la copolymérisation à blocs en continu par ATRP par catalyse supportée du MMA et du *n*-BMA¹¹.

Les auteurs ont fait varier le débit d'entrée du *n*-BMA et ont obtenu des copolymères de masses molaires différentes. Ainsi, plus le débit de *n*-BMA augmente, plus la masse molaire du copolymère est élevée (Tableau 1.3.1).

Tableau 1.3.1. Caractéristiques de copolymères PMMA-*b*-P(*n*-BMA) synthétisés.

$Q_{n\text{-BMA}}$ (mL.h ⁻¹)	x_{MMA} (%)	$x_{n\text{-BMA}}$ (%)	M_n (g.mol ⁻¹)	I_p
1,2	85	40	11 000	1,70
1,8	86	40	18 000	1,84

La conversion finale en MMA est plus élevée après copolymérisation. La contamination par le MMA résiduel dans le deuxième bloc est donc très faible (Tableau 1.3.1).

De plus, les indices de polymolécularité augmentent lorsque le débit volumique de *n*-BMA augmente.

Noda et al.¹² ont eux aussi travaillé sur la copolymérisation du méthacrylate de méthyle et du méthacrylate de *n*-butyle en continu par ATRP dans des tubes PTFE de 1,6 mm de diamètre interne. Le principe du procédé utilisé est schématisé sur la Figure 1.3.2.

La synthèse du premier bloc PMMA a été réalisée pendant environ 3 heures dans le toluène (50%-vol.) à 90°C ($x_{\text{MMA}} = 70\%$, $M_n = 12\,600$ g.mol⁻¹, $I_p = 1,12$). Les résultats obtenus en procédé continu sont comparables à ceux obtenus en réacteur fermé¹³.

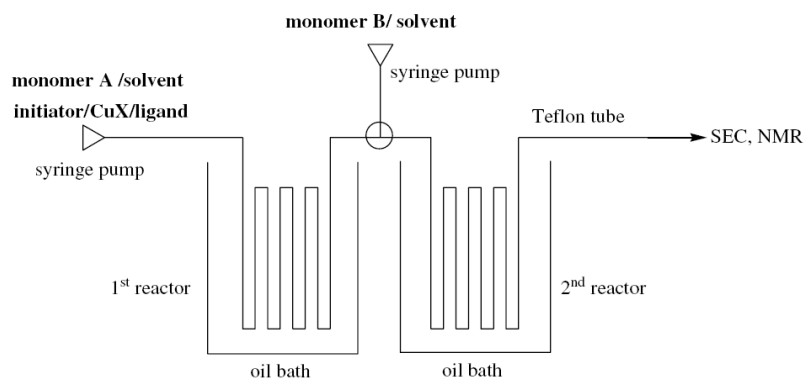


Figure 1.3.2. Schéma de la copolymérisation de méthacrylates en continu par ATRP¹².

Le copolymère PMMA-*b*-PBMA obtenu a une masse molaire de $16\,000\text{ g.mol}^{-1}$ et un indice de polymolécularité inférieur à 1,2. Les conversions en MMA et en BMA sont respectivement de 75 et 18%. Comme dans l'exemple précédent, la conversion finale en MMA étant plus élevée que celle du premier bloc, le copolymère comporte un gradient de composition dans le second bloc.

Ainsi, la copolymérisation à blocs par ATRP a été démontrée en procédé continu dans des réacteurs se rapprochant des systèmes microfluidiques.

1.4. Conclusion

Au regard de la littérature, les exemples de copolymérisation à blocs montrent la faisabilité de ce type de réactions en procédé continu, que ce soit à partir d'un macroamorceur ou par polymérisation successive des monomères. Dans les deux derniers exemples présentés, des gradients, inhérents au procédé, sont observés dans le second bloc et les indices de polymolécularité ne sont pas toujours inférieurs à la limite de contrôle.

En système microfluidique, aucune étude n'a été conduite dans le domaine de la synthèse de copolymères à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée, et notamment par les nitroxydes. C'est d'ailleurs une des motivations de ce travail de thèse.

2. Systèmes expérimentaux et procédures

Toutes les expériences menées en micro-réacteurs (MR) sont également réalisées en réacteur fermé (RF) afin d'étudier l'effet du mélange et du procédé sur les distributions des masses

molaires des copolymères. Dans ce paragraphe, nous allons expliquer les procédures de copolymérisation en procédés continu et discontinu.

2.1. Procédé continu

Le montage du procédé continu est composé de deux pompes isocratiques Gilson®, un capteur de pression, deux micro-réacteurs tubulaires de 900 μm de diamètre interne et de longueur différente, deux colliers de chauffe, un micro-mélangeur, une vanne de sortie et d'une cartouche de pression. Tous ces éléments ont été présentés dans le Chapitre 2. Le principe de fonctionnement est schématisé sur la Figure 2.1.1.

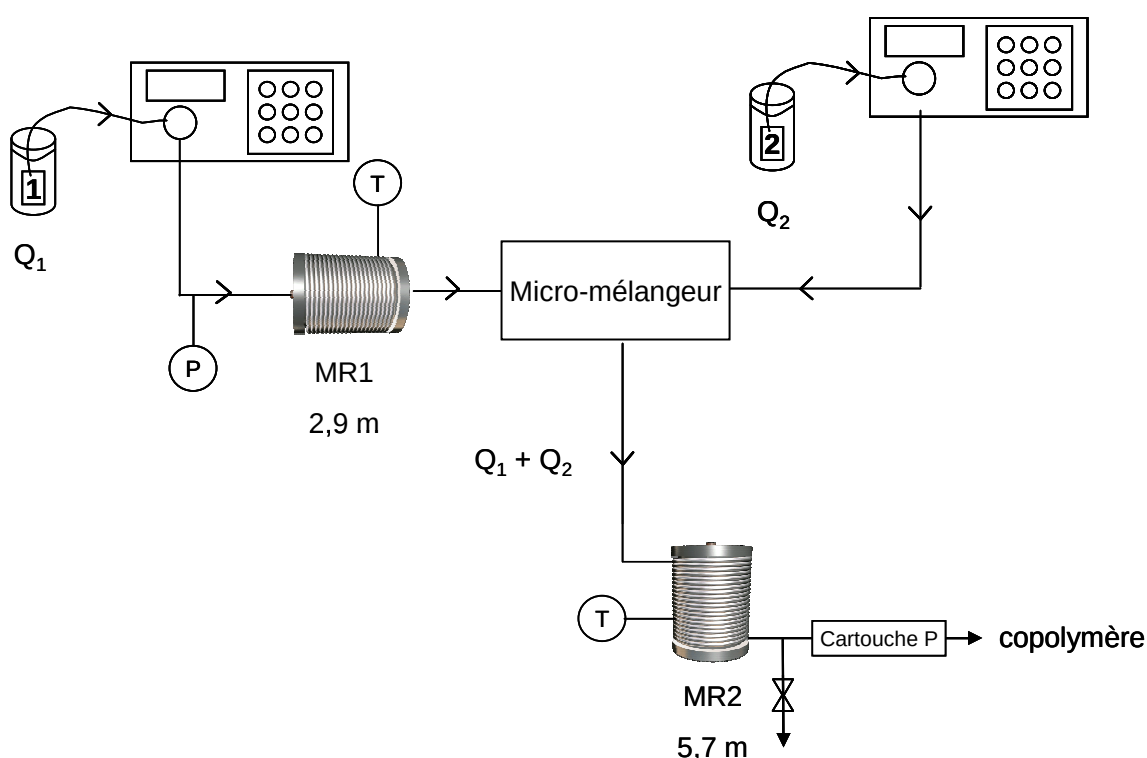


Figure 2.1.1. Schéma de principe du procédé microfluidique de copolymérisation.

La solution 1, comprenant 75%-vol. de monomère 1, 25%-vol. de toluène, l'alcoxyamine PhEt-TIPNO, le nitroxyde libre TIPNO et l'anhydride acétique dans le cas de la synthèse des copolymères à blocs PBA-b-P(BA-co-S), et la solution 2, contenant le monomère 2 pur, sont dégazées dans les réservoirs pendant 30 minutes à température ambiante par bullage d'azote. Puis, les solutions sont chargées dans les têtes de pompe. Après avoir fixé les débits des pompes Q_1 et Q_2 et mis le système sous pression au moyen de la cartouche de pression, les solutions sont injectées dans les micro-réacteurs préalablement chauffés et régulés aux

températures désirées T_1 et T_2 . Le flux sortant, c'est-à-dire le premier bloc visqueux PS ou PBA, du premier micro-réacteur tubulaire est ensuite mélangé avec le deuxième monomère liquide (respectivement l'acrylate de *n*-butyle et le styrène), grâce à un micro-mélangeur. Il est nécessaire de préciser que le micro-mélangeur est placé dans le four du CORSEMP, thermostaté à 40°C. Les débits opérés ne sont pas nécessairement identiques pour les deux réacteurs. Le débit massique du deuxième réacteur est suivi par pesée.

Les conversions en monomères sont déterminées par RMN ^1H (Annexe 4) – après au moins quatre temps de passage – et l'analyse des masses molaires et de leur distribution est effectuée par chromatographie d'exclusion stérique à l'aide du système CORSEMP par prélèvements automatiques des micro-réacteurs 1 et 2 (cf. Chapitre 2). Des prélèvements de copolymère sont également effectués afin de pouvoir les analyser ultérieurement par d'autres techniques de caractérisation.

2.2. Procédé discontinu

La synthèse du premier bloc PS ou PBA dans un tube Schlenk (diamètre interne de 25 mm) se déroule de la même manière que dans le cas de l'homopolymérisation, excepté l'étape de dévolatilisation des monomères et du solvant. En effet, dès la fin de la polymérisation, le réacteur est plongé dans un bain d'eau glacée afin de stopper la réaction. La solution 'brute' de premier bloc est alors analysée par RMN ^1H pour déterminer la conversion en monomère 1.

Pour la copolymérisation, le comonomère pur est ajouté dans des proportions respectant le rapport des débits opérés en micro-réacteurs. Le tube réactionnel est alors dégazé trois ou quatre fois sous vide par des cycles de congélation/décongélation. Le tube est à nouveau plongé dans un bain d'huile thermostaté à la température T_2 désirée. L'arrêt de la réaction est identique à celle de l'homopolymérisation. La solution 'brute' de copolymère est ensuite analysée par RMN ^1H pour déterminer la conversion en chacun des monomères.

L'analyse des masses molaires et de leur distribution est effectuée par chromatographie d'exclusion stérique à l'aide du système CORSEMP par injection manuelle du premier bloc et du copolymère.

Notons que le volume de solution initiale de synthèse du premier bloc est quasiment identique à celui du micro-réacteur 1.

3. Synthèse de copolymères à blocs styrène / acrylate de *n*-butyle

3.1. Synthèse du premier bloc polystyrène

La synthèse des premiers blocs PS a été ‘optimisée’ dans le Chapitre 3 (expériences **S1**). Les conditions opératoires de synthèse de ceux-ci sont résumées dans le Tableau 3.1.1.

Tableau 3.1.1. Conditions opératoires de synthèse des premiers blocs PS.

T_1 (°C)	t_{s1} (min)	Q_1^* ($\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	nitroxyde libre (%-mol.)	$\overline{DP}_{n,th1}^{**}$	$\overline{M}_{n,th1}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
140	190	10	5,5	288	30 000

* débit programmé en micro-réacteur (débit réel = $9,7 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) ; ** $DP_{n,th} = [S]_0/[A]_0$

Comme le montrent les résultats du Tableau 3.1.2, la conversion en styrène et l’indice de polymolécularité du premier bloc sont quasiment identiques en réacteur fermé et en micro-réacteur, en raison notamment de la faible exothermie de la polymérisation de ce monomère (Chapitre 3).

Tableau 3.1.2. Caractéristiques des premiers blocs PS.

Expérience	Réacteur	Conversion	$\overline{M}_{n,th}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\overline{M}_{n,exp}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	I_p
Sa	MR	60%	18 300	17 500	1,25
Sb	RF	65%	19 500	19 500	1,25

Les distributions des masses molaires pour les deux configurations sont également très proches (Figure 3.1.1).

De ce fait, l’étape de copolymérisation est conduite dans des conditions similaires en micro-réacteur et en réacteur fermé. Ceci va permettre de mieux étudier l’effet du mélange de la solution visqueuse de premier bloc (PS) et du comonomère liquide (BA).

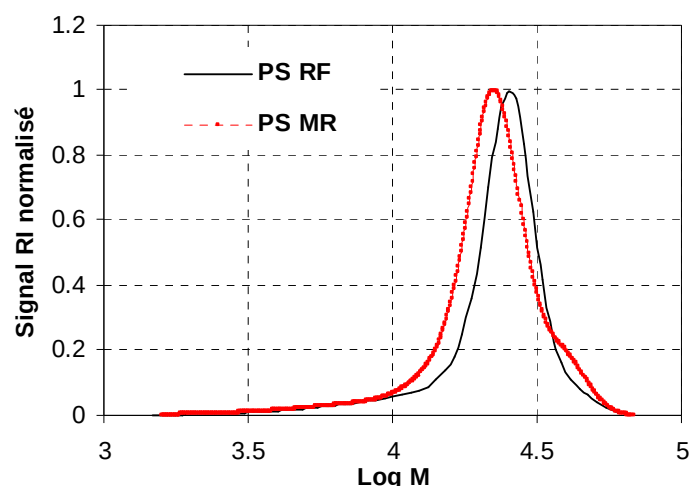


Figure 3.1.1. Distributions des masses molaires des premiers blocs PS synthétisés en micro-réacteur (MR) et en réacteur fermé (RF).

3.2. Copolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle

3.2.1. *Rappels*

La copolymérisation à blocs contrôlée par les nitroxydes de l'acrylate de *n*-butyle à partir d'un macroamorceur PS est connue pour ne pas être très 'efficace' en raison d'une réaction de propagation croisée entre un radical styryl et une unité acrylate peu favorable¹⁴. Cependant, dans ce cas précis, le styrène n'a pas été entièrement consommé lors de la synthèse du premier bloc (Tableau 3.1.2), ce qui aide au contrôle de la copolymérisation^{15,16}. En effet, à l'issue de l'étape de synthèse du premier bloc, le monomère résiduel n'est pas éliminé et il faut donc s'attendre à une contamination du second bloc poly(acrylate de *n*-butyle) par des unités résiduelles de styrène. La répartition de ces unités va dépendre d'une part de la concentration en styrène résiduel et d'autre part, des valeurs des rapports de réactivité du couple de comonomères.

3.2.2. *Conditions opératoires*

Le résumé des conditions expérimentales des copolymérisations radicalaires contrôlées par le nitroxyde TIPNO de l'acrylate de *n*-butyle à partir des premiers blocs PS est présenté dans le Tableau 3.2.1.

Tableau 3.2.1. Conditions opératoires de synthèse des copolymères PS-b-P(S-co-BA).

T_2 (°C)	t_{s2} (min)	Q_2^* ($\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$)	$\overline{DP}_{n,th2}^{**}$	$\overline{M}_{n,th}^{***}$ ($\text{g}.\text{mol}^{-1}$)
125	190	9,5	167	$\approx 51\,000$

* débit programmé en micro-réacteur (débit réel = $9,3\,\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$) ; débit total $Q_T = Q_1 + Q_2 = 19\,\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$

** $DP_{n2,th} = [BA]_0/[PS]_0$; *** masse molaire moyenne théorique du copolymère

3.2.3. Résultats

Seuls deux micro-mélangeurs ont été utilisés pour l'étude de la synthèse des copolymères PS-b-P(S-co-BA) : le micro-mélangeur à scission des flux HP20 (Chapitre 2) et la jonction en Té notée Té.

Tableau 3.2.2. Résultats de la synthèse des copolymères PS-b-P(S-co-BA) à 125°C.

Expérience	1 ^{er} bloc	Réacteur 2	Micro- mélangeur	x_S^* (%)	x_{BA}^* (%)	$\overline{M}_{n,th}$ ($\text{g}.\text{mol}^{-1}$)	$\overline{M}_{n,exp}$ ($\text{g}.\text{mol}^{-1}$)	I_p
SABc	Sa	MR	HP20	90	14	29 500	28 300	1,22
SABd	Sa	MR	Té	87	4	26 500	28 200	1,26
SABe	Sb	RF	-	80	39	32 300	29 500	1,32

* Conversions en monomères déterminées par RMN ^1H (Annexe 4)

3.2.3.1. Cinétique réactionnelle

La conversion en acrylate de *n*-butyle est plus élevée en réacteur fermé qu'en micro-réacteur (Tableau 3.2.2). Ceci peut s'expliquer par le mauvais mélange, causé par la forte viscosité de la solution de polystyrène (non déterminée). D'autre part, dans le micro-réacteur, cette conversion tout comme celle du styrène, augmentent avec la réduction des épaisseurs de films, c'est-à-dire avec le micro-mélangeur HP20.

Notons toutefois qu'en système microfluidique, les conversions en acrylate de *n*-butyle sont relativement faibles (4 à 14%) comparées à celles en styrène du deuxième bloc (environ 30%). D'un point de vue cinétique, la copolymérisation du styrène est privilégiée au regard des rapports de réactivité des deux monomères (Tableau 3.2.3) et des compositions initiales en monomères avant l'étape de copolymérisation.

Tableau 3.2.3. Rapports de réactivité du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle déterminés en masse à 120°C en copolymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde SG1¹⁷.

r_S	r_{BA}
0,74	0,29

En effet, en traçant la variation de la composition instantanée en styrène dans le copolymère (F_S) en fonction de la proportion de styrène dans le mélange initial (f_S) pour $r_S = 0,74$ et $r_{BA} = 0,29$, il est possible de remonter, à l'enchaînement des monomères dans le second bloc. Les rapports de réactivité étant inférieurs à 1, il existe une dérive de composition (Figure 3.2.1).

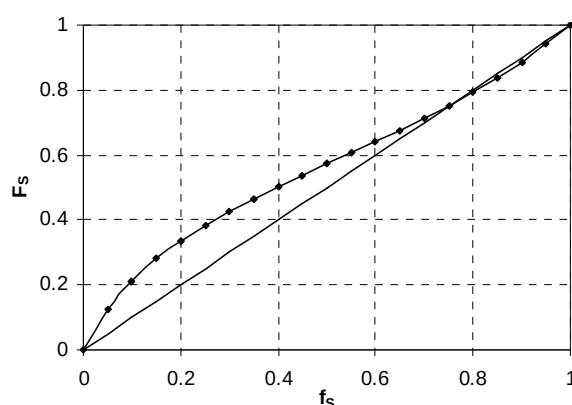


Figure 3.2.1. Variation de la composition en styrène du copolymère (F_S) en fonction de la proportion de styrène (f_S) pour $r_S = 0,74$ et $r_{BA} = 0,29$ (composition azéotrope à $f_S = 0,73$).

Il est nécessaire, à ce stade, de préciser que les valeurs des rapports de réactivité présentées dans le Tableau 3.2.3 ont été déterminées dans des conditions de copolymérisation différentes (nitroxyde, pourcentage de solvant et température) de celles opérées dans ce manuscrit¹⁷. Néanmoins, ces valeurs permettent d'entrevoir une tendance quant à la réactivité de ces deux comonomères au cours de la copolymérisation.

À l'issue de la synthèse du premier bloc PS, les compositions en monomères sont calculées à partir de la concentration en styrène résiduel $[S]_1$ mais aussi de la concentration en acrylate de *n*-butyle dans le deuxième réacteur $[BA]_2^0$ (Tableau 3.2.4).

À la fraction en styrène $f_S = 0,25$ ou $0,28$, c'est-à-dire en dessous du point azéotrope, on peut voir sur la Figure 3.2.1 que le copolymère est majoritairement composé d'unités styrène⁶. Le styrène a donc tendance à s'ajouter sur lui-même au cours de la copolymérisation. Ceci explique donc en partie les faibles conversions en acrylate de *n*-butyle.

Tableau 3.2.4. Composition en monomères avant copolymérisation en micro-réacteur et en réacteur fermé.

Procédé	$[S]_1^*$ (mol.L ⁻¹)	$[S]_2^{0**}$ (mol.L ⁻¹)	$[BA]_0^{***}$ (mol.L ⁻¹)	$[BA]_2^{0****}$ (mol.L ⁻¹)	f_S	f_{BA}
MR	2,6	1,3	7,0	3,8	0,28	0,72
RF	2,3	1,2	7,0	3,8	0,25	0,75

* Concentration en styrène résiduel avant mélange ; ** Concentration en styrène résiduel après mélange ;

*** Concentration en acrylate de *n*-butyle avant mélange ; **** Concentration en acrylate de *n*-butyle après mélange

3.2.3.2. Masses molaires et distributions

Les masses molaires moyennes en nombre sont très proches des masses molaires théoriques (Tableau 3.2.2). La différence de masses molaires entre le premier bloc et le copolymère correspond bien à la masse molaire théorique du deuxième bloc, calculée à partir des conversions en styrène et en acrylate de *n*-butyle incorporés dans le second bloc.

De plus, les indices de polymolécularité sont faibles quel que soit le procédé utilisé. Cependant, il est important de noter que l'indice de polymolécularité diminue avec l'épaisseur des films de 1,32 en réacteur fermé à 1,22 dans le microtube avec le HP20 multilamination. Sur la Figure 3.2.2 a et b, les courbes de distribution montrent que dans tous les cas, on obtient des copolymères puisque le chromatogramme du premier bloc PS est décalé vers des masses molaires plus élevées quand l'acrylate de *n*-butyle et le styrène résiduel sont incorporés dans les chaînes.

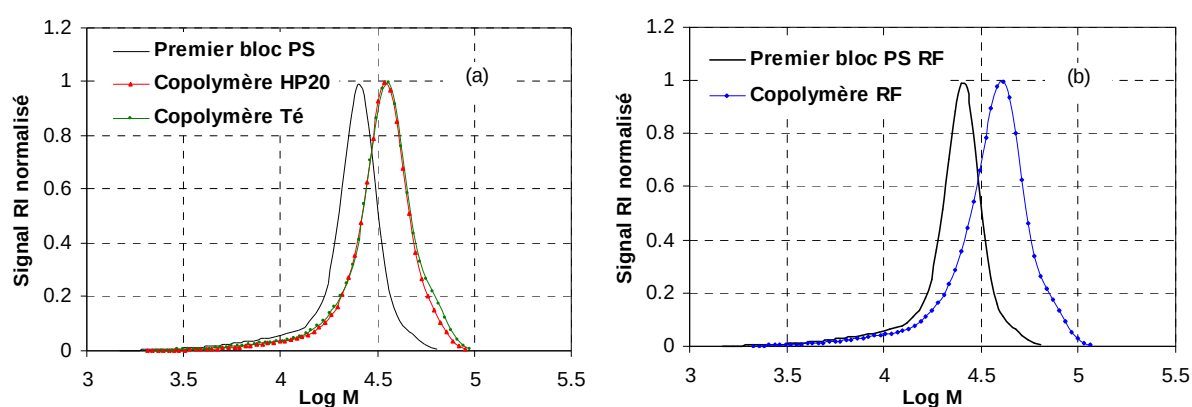


Figure 3.2.2. Évolution de la distribution des masses molaires du premier bloc PS et des copolymères PS-b-P(S-co-BA) synthétisés : (a) en réacteur fermé et (b) en micro-réacteur avec le micro-mélangeur HP20 et la jonction en Té.

Dans le cas de la synthèse en micro-réacteur tubulaire avec la jonction en T et en réacteur fermé, il apparaît, sur les distributions des masses molaires, un épaulement vers les hautes masses molaires correspondant à deux fois la masse molaire au pic (Figure 3.2.2). En d'autres termes, des réactions de terminaison irréversible se produisent au sein du milieu réactionnel, ce qui explique la très légère augmentation de l'indice de polymolécularité des copolymères par rapport au premier bloc.

Le contrôle de la polymérisation est malgré tout amélioré, même faiblement, dans les microsystèmes en continu avec un micro-mélangeur de type multilamination des flux.

3.3. Conclusion

Dans ce paragraphe, nous avons montré la faisabilité des réactions de copolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes dans des micro-réacteurs en continu du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle à partir d'un premier bloc PS. De plus, il semble que la réduction des épaisseurs de films grâce à l'utilisation d'un micro-mélangeur à scission des flux soit bénéfique au contrôle de la polymérisation (augmentation des conversions en monomères, diminution des indices de polymolécularité).

Cette copolymérisation se trouve cependant limitée, dans la mesure où la conversion en styrène ne peut raisonnablement pas atteindre les 100%. En effet, en raison des réactions de propagation croisée peu favorables, le contrôle de la copolymérisation à blocs en est diminué. Dans la suite de ce chapitre, nous avons donc inversé les séquences de polymérisation. Le styrène ainsi copolymérisé à partir d'un premier bloc PBA.

4. Synthèse de copolymères à blocs acrylate de *n*-butyle / styrène

4.1. Synthèse du premier bloc poly(acrylate de *n*-butyle)

La synthèse du premier bloc poly(acrylate de *n*-butyle) est réalisée à 140°C pendant 190 minutes en présence de 9,5%-mol. de nitroxyde libre et deux équivalents molaires d'anhydride acétique par rapport à l'amorceur¹⁸⁻²¹ (cf. Chapitre 3).

Les caractéristiques des premiers blocs PBA synthétisés en micro-réacteur et en réacteur fermé sont résumées dans le Tableau 4.1.1.

Tableau 4.1.1. Caractéristiques des premiers blocs PBA.

Expérience	Réacteur	Conversion	$\overline{M}_{n,th}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n,exp}$ (g.mol ⁻¹)	I_p
AB1a	MR	91%	33 300	26 100	1,44
AB1b	RF	95%	34 800	29 700	1,80

Pour cette copolymérisation, seuls quelques pourcents d'acrylate de *n*-butyle (<10%) n'ont pas été polymérisés avant l'étape de copolymérisation (Tableau 4.1.1). Par conséquent, le deuxième bloc PS est peu contaminé par le monomère résiduel à l'issue de la première étape de polymérisation.

Si les conversions en acrylate de *n*-butyle sont comparables dans les deux réacteurs (91% et 95% respectivement pour le micro-réacteur et le réacteur fermé), les indices de polymolécularité sont quant à eux très différents. Le contrôle de la polymérisation est mieux assuré dans le micro-réacteur ($I_p = 1,44$) que dans le réacteur fermé ($I_p = 1,80$) (Figure 4.1.1) en raison notamment d'une distribution des temps de séjour très étroite (cf. Chapitre 2), des temps de diffusion plus courts et d'une meilleure évacuation de la chaleur dégagée par la réaction (cf. Chapitre 3).

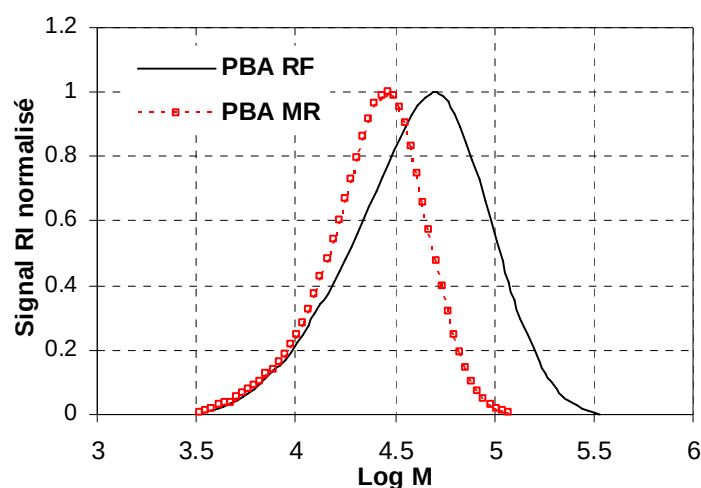


Figure 4.1.1. Distributions des masses molaires des premiers blocs PBA synthétisés en micro-réacteur (MR) et en réacteur fermé (RF).

Ainsi, nous verrons quel impact cet écart dans les distributions a sur les indices de polymolécularité des copolymères PBA-*b*-P(BA-co-S) synthétisés.

4.2. Copolymérisation du styrène

4.2.1. *Rappels*

Nombres de publications étudient la synthèse de copolymères à base d'acrylate de *n*-butyle et de styrène par polymérisation radicalaire contrôlée^{6,14-17,22-27}. Dans un des paragraphes précédents, nous avons vu que l'ordre des séquences avait son importance dans le contrôle de la copolymérisation. En polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, le styrène est préférentiellement polymérisé en deuxième par rapport à l'acrylate de *n*-butyle^{16,26} (réaction de propagation croisée plus favorable).

4.2.2. *Hypothèses*

Avant de commenter et interpréter les résultats obtenus pour les copolymérisations à blocs de l'acrylate de *n*-butyle et du styrène en procédé continu, il est nécessaire d'émettre quelques hypothèses.

En raison de la complexité des phénomènes mis en jeu, nous avons fait le choix de prendre comme référence l'état de mélange lamellaire en entrée du deuxième réacteur. Cette hypothèse peut être validée, d'une part par le fait que les temps de séjour dans les micro-mélangeurs sont courts ($t_s < 1$ min) au regard du temps de copolymérisation et que d'autre part, la viscosité du premier bloc est relativement élevée (2000 cP à 40°C). En conséquence, il est supposé que la diffusion des espèces réactives ne s'opère pas dans les micro-mélangeurs.

De plus, nous considérerons qu'aucune réaction n'a lieu au cours du mélange entre le premier bloc et le comonomère, compte tenu de la température (40°C) et du temps de séjour dans le micro-mélangeur.

4.2.3. *Influence du mélange*

4.2.3.1. *Conditions expérimentales et résultats*

Les conditions expérimentales des copolymérisations radicalaires contrôlées par le nitroxyde TIPNO du styrène à partir des premiers blocs PBA sont rassemblées dans le Tableau 4.2.1.

Pour les expériences de copolymérisation du styrène à partir d'un premier bloc PBA, davantage de micro-mélangeurs ont été testés.

L'influence du mode de mise en contact (scission des flux, division et recombinaison des flux et contact frontal) ainsi que l'influence de leur dimension caractéristique vont être présentées.

Tableau 4.2.1. Conditions opératoires de synthèse des copolymères à blocs PBA-b-P(BA-co-S).

T_2 (°C)	t_{s2} (min)	Q_2^* ($\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	$\overline{DP}_{n,th}^{**}$	$\overline{M}_{n,th}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
125	190	9,5	233	$\approx 61\,000$

* débit programmé en micro-réacteur (débit réel = $9,3\,\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) ; débit total $Q_T = Q_1 + Q_2 = 19\,\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$

** $DP_{n2,th} = [S]_0/[PBA]_0$

Pour commencer, une expérience ‘référence’ a été conduite en micro-réacteurs tubulaires avec les différents micro-mélangeurs (Tableau 4.2.2, expériences **ABS1c** à **h**) et en réacteur fermé (Tableau 4.2.2, expérience **ABS1i**) à 125°C. À ces deux configurations, nous avons ajouté l’étude de la synthèse du copolymère à blocs en réacteur fermé à partir d’un premier bloc réalisé en micro-réacteur tubulaire, afin de voir l’impact que pouvait avoir le premier bloc sur l’indice de polymolécularité du copolymère (Tableau 4.2.2, expérience **ABS1j**).

Tableau 4.2.2. Résultats de la synthèse des copolymères à blocs PBA-b-P(BA-co-S) à 125°C.

Expérience	1 ^{er} bloc*	Réacteur 2	Micro- mélangeur	Re'^{**}	x_{BA} (%)	x_S (%)	$\overline{M}_{n,th}^{***}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\overline{M}_{n,exp}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	I_p
ABS1c	AB1a	MR	HP20	3,9	96	50	40 100	36 600	1,40
ABS1d	AB1a	MR	HP45	2,8	98	48	40 300	28 400	1,52
ABS1e	AB1a	MR	LH2a	4,6	92	44	37 100	34 500	1,28
ABS1f	AB1a	MR	LH2b ^{****}	11,6	-	-	-	-	-
ABS1g	AB1a	MR	Té	1,0	99	36	37 800	26 600	1,73
ABS1h	AB1a	MR	Caterpillar	-	95	51	39 900	33 800	1,40
ABS1i	AB1b	RF	-	-	99	50	43 300	33 600	1,74
ABS1j	AB1a	RF	-	-	98	46	39 800	39 400	1,52

* rappel : indices de polymolécularité des PBA de 1,44 et 1,80 respectivement en micro-réacteur et en réacteur fermé ; ** nombre de Reynolds relatif ; *** masses molaires théoriques calculées à partir des conversions x_{BA} et x_S et de la masse molaire du premier bloc PBA (cf. paragraphe 4.2.3.3) ; **** pas de résultats (voir texte)

4.2.3.2. Cinétique réactionnelle

En réacteur fermé, les conversions en monomères sont très importantes puisque l’acrylate de *n*-butyle a quasiment été entièrement consommé et le styrène converti à 50% (Tableau 4.2.2, expérience **ABS1i**). Cependant, l’écart entre le réacteur fermé et le micro-réacteur est moindre que dans le cas de la copolymérisation de l’acrylate de *n*-butyle à partir d’un premier bloc PS.

En micro-réacteur tubulaire, la cinétique de copolymérisation du styrène est plus rapide avec les micro-mélangeurs à multilamination des flux (Tableau 4.2.2, expériences **ABS1c** à **f**) ou le Caterpillar (Tableau 4.2.2, expérience **ABS1h**) qu'avec la jonction en Té (Tableau 4.2.2, expérience **ABS1g**).

En ce qui concerne la conversion en styrène en micro-réacteur avec les micro-mélangeurs (hors jonction en Té), celle-ci est comprise entre 44 et 51%. Il semblerait donc que la géométrie de la microstructure n'ait pas énormément d'influence sur la cinétique de copolymérisation.

Les résultats du copolymère obtenu par polymérisations successives en micro-réacteur puis en réacteur fermé (Tableau 4.2.2, expérience **ABS1j**) sont comparables à ceux obtenus pour le procédé discontinu et pour le procédé continu avec les micro-mélangeurs à faible nombre de Reynolds relatif (jonction en Té et HP45).

Ces résultats sont la conséquence de deux effets : la composition du mélange initial en comonomères et le mélange.

4.2.3.2.1. Effet de la composition du mélange initial en monomères

D'après le Tableau 4.2.2, toutes les copolymérisations, hormis celle réalisée avec le micro-mélangeur LH2a, se déroulent jusqu'à conversion presque totale de l'acrylate de *n*-butyle. Pourtant, la concentration en acrylate de *n*-butyle avant la copolymérisation du styrène est extrêmement faible (Tableau 4.2.3). Pour comprendre ce phénomène, regardons de plus près la variation de la composition en acrylate de *n*-butyle du copolymère (f_{BA}) en fonction de la proportion d'acrylate de *n*-butyle (f_{BA}) dans le mélange initial (Figure 4.2.1).

Tableau 4.2.3. Composition en monomères avant copolymérisation du styrène en micro-réacteur et en réacteur fermé.

Procédé	$[BA]_1^*$ (mol.L ⁻¹)	$[BA]_2^{0**}$ (mol.L ⁻¹)	$[S]_0^{***}$ (mol.L ⁻¹)	$[S]_2^{0****}$ (mol.L ⁻¹)	f_{BA}	f_S
MR	0,47	0,24	8,7	4,3	0,05	0,95
RF	0,26	0,13	8,7	4,3	0,03	0,97

* Concentration en acrylate de *n*-butyle résiduel avant mélange ; ** Concentration en acrylate de *n*-butyle résiduel après mélange ; *** Concentration en styrène avant mélange ; **** Concentration en styrène après mélange

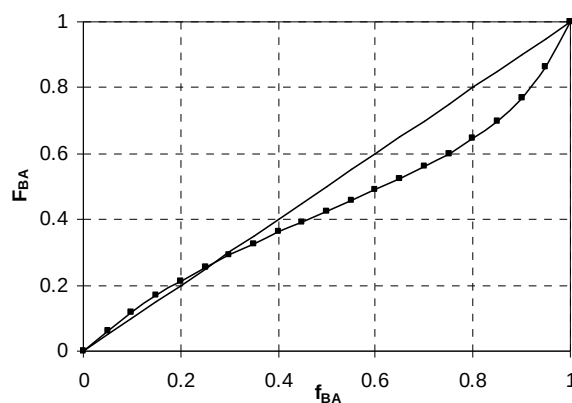


Figure 4.2.1. Variation de la composition en acrylate de *n*-butyle du copolymère (F_{BA}) en fonction de la proportion d'acrylate de *n*-butyle (f_{BA}) pour $r_S = 0,74$ et $r_{BA} = 0,29$ (composition azéotrope à $f_{BA} = 0,27$).

À cette fraction en acrylate de *n*-butyle f_{BA} , la composition instantanée du copolymère est proche du cas idéal (répartition uniforme des unités monomère le long de la chaîne pour les rapports de réactivité considérés¹⁷). L'acrylate de *n*-butyle est néanmoins préférentiellement consommé par rapport au styrène, puisque f_{BA} est inférieure au point azéotrope ($f_{BA,azéo} = 0,27$). Ceci explique en partie la conversion élevée en acrylate de *n*-butyle.

4.2.3.2.2. Effet du mélange

Une autre explication à ces conversions élevées est le problème de mélange des deux phases PBA et styrène, dont les viscosités sont très différentes²⁸. En effet, alors que la viscosité du styrène à 40°C est d'environ 1 à 2 cP, la viscosité de la solution de poly(acrylate de *n*-butyle) est de 2 000 cP (cf. Chapitre 2).

Dans une première approche, nous allons évaluer le temps de mélange, considéré comme le temps pour lequel deux lamelles de fluides adjacentes deviennent homogènes par diffusion moléculaire des espèces.

Le temps de mélange des deux fluides dans les différents micro-mélangeurs est donc estimé grâce à la loi de Fick :

$$t_m = \frac{w^2}{D_m} = \frac{(R/n)^2}{D_m}$$

où w est la largeur d'une lamelle, R le rayon du tube, n le nombre de lamelles et D_m le coefficient de diffusion moléculaire.

Ne connaissant pas les coefficients de diffusion du styrène dans la solution de polymère, il est difficile de quantifier ces temps de mélange. Cependant, ces derniers sont inversement proportionnels au carré du nombre de lamelles générées par les micro-mélangeurs :

$$t_m \propto \frac{1}{n^2}$$

Ainsi, plus le nombre de micro-canaux est grand, plus les épaisseurs de lamelles de fluides sont faibles sur une même section de tube. Par conséquent, les temps de mélange doivent être plus faibles.

Les résultats présentés dans le Tableau 4.2.4 (entrée 1) montrent que le micro-mélangeur HP45 permet une meilleure homogénéisation des concentrations puisque celui-ci possède le plus grand nombre de micro-canaux. Or, l'indice de polymolécularité le plus faible a été obtenu avec le LH2a.

Tableau 4.2.4. Paramètre $1/n^2$ et nombres de Reynolds dans les micro-mélangeurs.

Entrée	Micro-mélangeur	HP45	HP20	LH2a
1	$1/n^2$	0,0039	0,0044	0,01
2	Re_{PBA}^*	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$
3	Re_S^*	$1,1 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-1}$

* Re_{PBA} et Re_S sont respectivement les nombres de Reynolds de la solution de premier bloc PBA et du styrène dans les micro-mélangeurs à 40°C ($\rho_{PBA} = 1006 \text{ kg.m}^{-3}$ et $\rho_S = 906 \text{ kg.m}^{-3}$; $\eta_{PBA} = 2 \text{ Pa.s}$ et $\eta_S = 0,001 \text{ Pa.s}$)

Cette contradiction montre que le nombre de micro-canaux est un paramètre qui contribue mais est non déterminant quant au contrôle de la copolymérisation (Tableau 4.2.2). C'est en réalité le nombre de Reynolds par l'intermédiaire des vitesses des fluides par micro-canal qui définit le degré de mélange. Ehrfeld et al.²⁹ ont également observé ce phénomène lors d'une étude sur une réaction test dans deux micro-mélangeurs identiques en terme de géométrie mais ayant des largeurs de micro-canaux différentes. En effet, le nombre de Reynolds calculé pour le LH2a est le plus important (Tableau 4.2.4).

Si le mélange n'est pas assuré correctement (Re' faibles), une augmentation locale de la concentration en acrylate de *n*-butyle va permettre aux chaînes terminées par un nitroxyde, d'être étendues par ce monomère. Ainsi, la conversion en acrylate de *n*-butyle est d'autant plus élevée que la vitesse des fluides par micro-canal est faible (Figure 4.2.2, gauche).

Le mélange promu à l'aide des micro-mélangeurs permet de réduire la largeur des lamelles de fluides et par conséquent, d'augmenter l'aire spécifique. Cette augmentation de l'interface entre la 'phase PBA' et la 'phase styrène' augmente la probabilité que les chaînes PBA soient étendues par du styrène. La conversion de ce dernier devient donc plus élevée lorsque les nombres de Reynolds augmentent (Figure 4.2.2, droite).

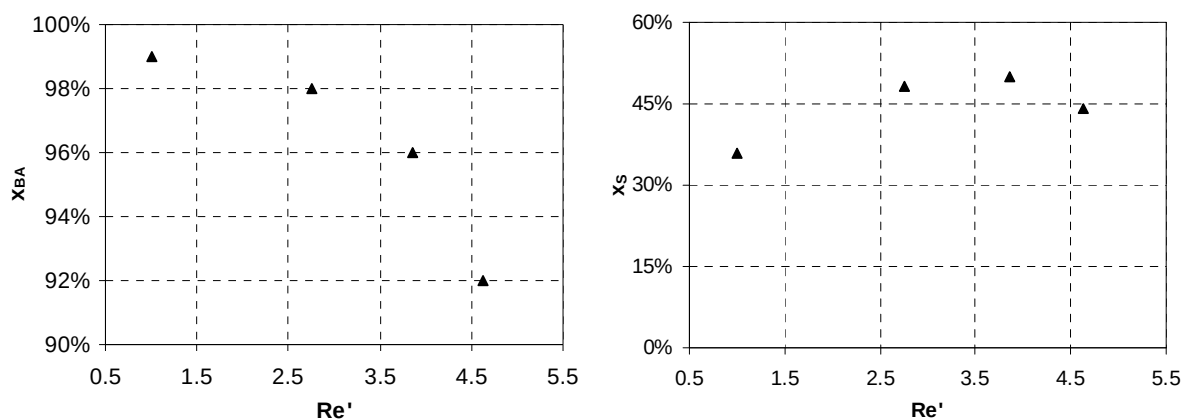


Figure 4.2.2. Évolution des taux de conversion en acrylate de *n*-butyle et en styrène en fonction du nombre de Reynolds relatif.

4.2.3.3. Masses molaires et distributions

Les masses molaires moyennes en nombre théoriques ont été calculées à partir de la formule ci-dessous :

$$\overline{M}_{n,th} = \overline{M}_{n,PBA} + x_{BA,2} M_{BA} \overline{DP}_{n,th1} + x_S M_S \overline{DP}_{n,th2}$$

où $\overline{M}_{n,PBA}$ est la masse molaire moyenne en nombre du premier bloc PBA (Tableau 4.1.1), $x_{BA,2}$ la conversion en acrylate de *n*-butyle dans le deuxième réacteur, x_S la conversion en styrène, $\overline{DP}_{n,th1}$ et $\overline{DP}_{n,th2}$ les degrés de polymérisation théoriques des premier et deuxième blocs (100% de conversion).

La comparaison des masses molaires théoriques et expérimentales est présentée sur la Figure 4.2.3. On observe que, pour les copolymérisations réalisées avec les micro-mélangeurs à scission des flux (HP et LH2) et le micro-mélangeur à division et recombinaison des flux (Caterpillar, noté Cat sur les Figures), l'écart entre les masses molaires théoriques et expérimentales est plus faible qu'avec le réacteur fermé ou la jonction en Té.

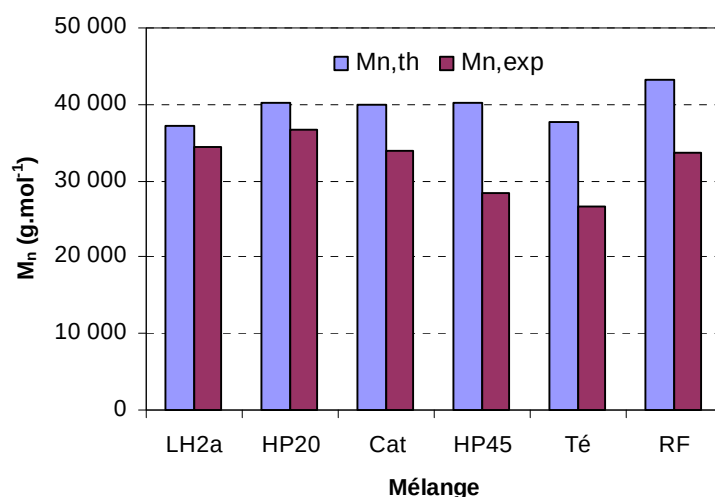


Figure 4.2.3. Influence du mélange sur la différence entre les masses molaires théoriques et expérimentales des copolymères PBA-b-P(BA-co-S) pour la série d'expériences ABS1 ($T_2 = 125^\circ\text{C}$).

Dans le cas du HP20, du LH2a et du Caterpillar, les masses molaires expérimentales des copolymères correspondent à l'incorporation du styrène (x_S) et de l'acrylate de *n*-butyle (x_{BA} dans le deuxième bloc) additionnée à la masse molaire du premier bloc. Ceci montre que les micro-mélangeurs permettent de contrôler les masses molaires des copolymères synthétisés. De plus, même si la synthèse du premier bloc PBA s'est déroulée en présence de réactions de transfert au polymère (Chapitre 3), ces dernières n'ont visiblement pas eu de conséquence sur le contrôle de la copolymérisation.

Sur la Figure 4.2.4 représentant l'évolution de la distribution des masses molaires du premier bloc PBA et du copolymère PBA-b-P(BA-co-S) synthétisés en réacteur fermé, on peut remarquer que le copolymère possède grossièrement la même masse molaire ($33\,600\text{ g.mol}^{-1}$ (Tableau 4.2.2, expérience **ABS1i**)) que le premier bloc PBA ($29\,700\text{ g.mol}^{-1}$ (Tableau 4.1.1)). De plus, la masse molaire expérimentale du copolymère ne correspond pas à la masse molaire théorique.

En outre, l'indice de polymolécularité décroît légèrement de 1,80 pour le PBA à 1,74 pour le copolymère. Les chromatogrammes en détection RI ne montrent aucun déplacement vers les hautes masses molaires sur la partie droite de la Figure 4.2.4. Cela peut signifier que les chaînes les plus longues de PBA produites lors de la première étape ne sont plus 'vivantes', probablement dû aux phénomènes de transfert au polymère qui ont redistribué les extrémités de chaîne (nitroxyde). Par conséquent, la copolymérisation n'a pas lieu.

Par ailleurs, le décalage sur la partie gauche de la distribution du 'copolymère' indique que les chaînes PBA les plus petites terminées par le nitroxyde TIPNO ont été étendues par quelques unités styrène. De ce fait, les résultats obtenus avec le procédé discontinu illustrent l'inefficacité du mélange et le mauvais contrôle non seulement de la copolymérisation, mais aussi de la synthèse du premier bloc.

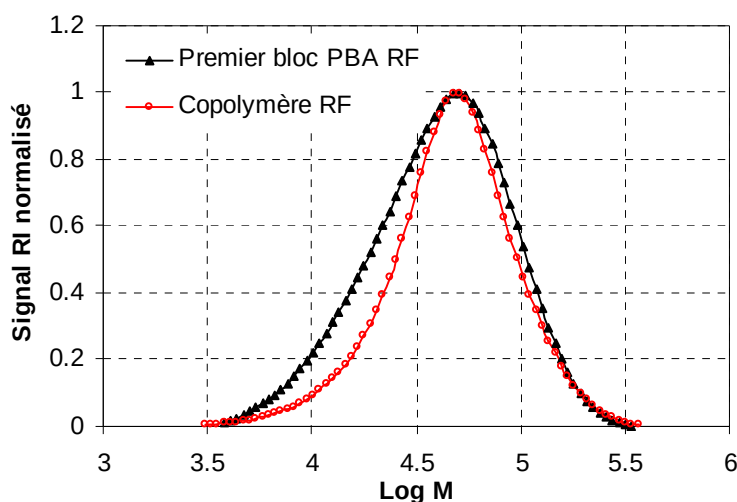


Figure 4.2.4. Évolution de la distribution des masses molaires du premier bloc PBA et du copolymère PBA-b-P(BA-co-S) synthétisés en réacteur fermé.

En micro-réacteurs tubulaires, la copolymérisation est contrôlée et les distributions des masses molaires sont assez étroites avec tous les micro-mélangeurs, excepté avec la jonction en Té (1,73). En effet, les indices de polymolécularité des copolymères non purifiés sont compris entre 1,28 et 1,52 respectivement pour le LH2a ($Re'=4,6$) et le HP45 ($Re'=2,8$).

En ce qui concerne la jonction en Té, l'épaisseur de film de chaque fluide (environ 450 μm) mis en contact est trop importante pour qu'un mélange efficace par transport diffusionnel des espèces ne soit complètement obtenu. Seule une fraction d'unités styrène, d'unités acrylate de *n*-butyle et de chaînes PBA peuvent réagir ensemble, principalement à l'interface des deux fluides. Les courbes de distribution obtenues par CES confirment cette hypothèse puisqu'un épaulement apparaît (Figure 4.2.5), signifiant que des chaînes PBA terminées TIPNO sont encore présentes dans le milieu réactionnel en plus des chaînes de copolymère.

Les distributions des masses molaires des copolymères PBA-b-P(BA-co-S) ont été comparées à celle du premier bloc PBA. Dans le cas de micro-mélangeurs à multilamination des flux (HP et LH) comme du micro-mélangeur à division et recombinaison des flux (Caterpillar, non

représenté sur la figure dont la distribution est similaire au HP20), le pic du premier bloc est totalement déplacé vers les fortes masses molaires. Ceci est caractéristique du contrôle de la polymérisation.

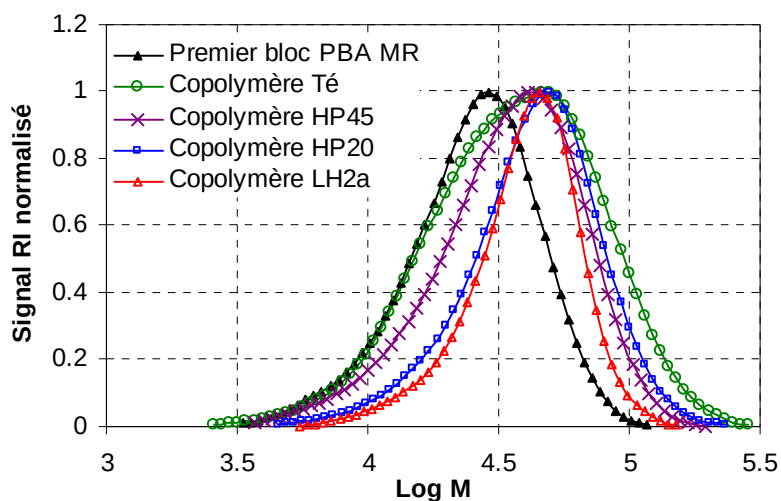


Figure 4.2.5. Évolution de la distribution des masses molaires du premier bloc PBA et des copolymères PBA-b-P(BA-co-S) synthétisés en micro-réacteurs avec les différents micro-mélangeurs.

De plus, les distributions des masses molaires à partir des détections RI et UV (à 254 nm) pour l'expérience **ABS1e** sont semblables (Figure 4.2.6). Ceci montre que le styrène a été régulièrement incorporé au polymère et que la concentration en PBA non terminé par un TIPNO est très faible.

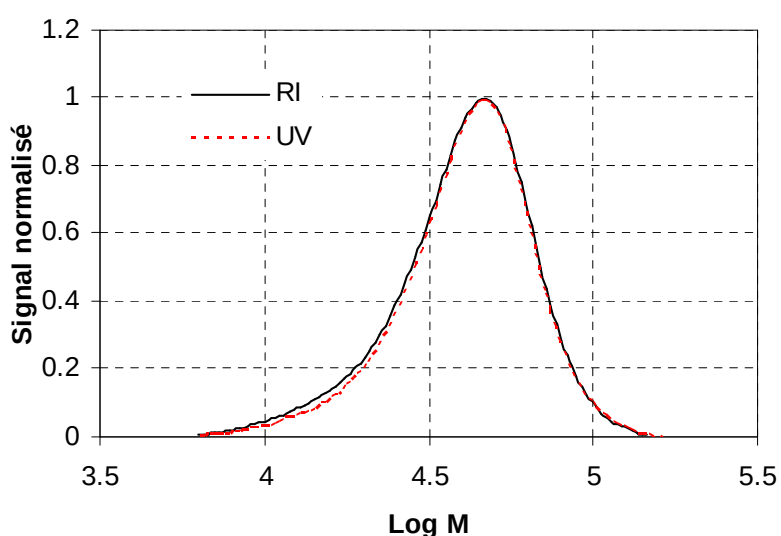


Figure 4.2.6. Comparaison des distributions des masses molaires à partir des détections RI et UV pour l'expérience ABS1e.

Nous avons vu que les premiers blocs PBA de départ en micro-réacteur et en réacteur fermé étaient différents en termes de conversion en acrylate de *n*-butyle, de masse molaire moyenne en nombre et d'indice de polymolécularité (Tableau 4.1.1). Ceci rend les comparaisons des résultats de copolymérisation 'délicates'. C'est pourquoi l'expérience **ABS1j** a entre autre été réalisée. Sur la Figure 4.2.7, les distributions des masses molaires du premier bloc PBA (Tableau 4.1.1, expérience **AB1a**) et des copolymères synthétisés en réacteur fermé (Tableau 4.2.2), expériences **ABS1i et j**) sont représentées. Il apparaît que le copolymère synthétisé en réacteur fermé issu d'une première étape de polymérisation en micro-réacteur possède une distribution plus étroite et une masse molaire plus élevée ($M_n = 39\,400 \text{ g.mol}^{-1}$, $I_p = 1,52$) que le copolymère synthétisé entièrement en procédé discontinu ($M_n = 36\,600 \text{ g.mol}^{-1}$, $I_p = 1,74$). Cette expérience démontre à quel point le contrôle de la polymérisation du premier bloc est décisif quant au contrôle de la copolymérisation à blocs.

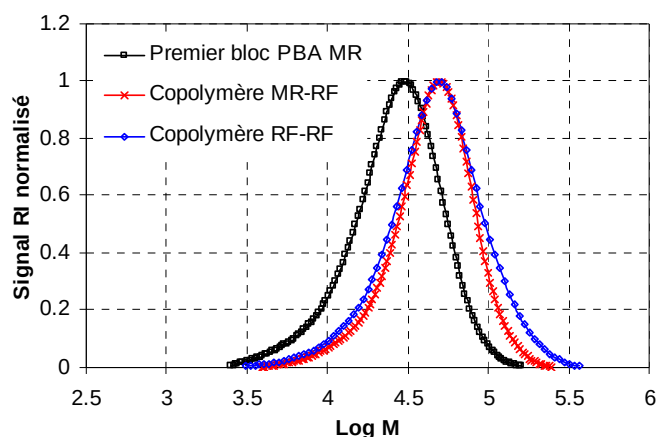


Figure 4.2.7. Évolution de la distribution des masses molaires du PBA synthétisé en micro-réacteur et du copolymère PBA-b-P(BA-co-S) synthétisé en réacteur fermé (expérience ABS1j).

Ce contrôle est donc grandement influencé non seulement par le procédé (continu ou discontinu) mais aussi par le mélange, comme cela a été évoqué dans les paragraphes précédents. En effet, l'indice de polymolécularité aussi semble être fonction des dimensions caractéristiques ainsi que du nombre de micro-canaux du micro-mélangeur utilisé.

Il s'avère que l'indice de polymolécularité est relié de manière affine au nombre de Reynolds relatif (cf. Chapitre 2) dans les micro-mélangeurs à multilamination des flux (Figure 4.2.8). L'augmentation de la vitesse du flux par micro-canal homogénéise les concentrations locales en acrylate de *n*-butyle et en styrène. Cette uniformité des concentrations permet d'améliorer le contrôle dans l'enchaînement des unités monomères dans les chaînes de copolymère.

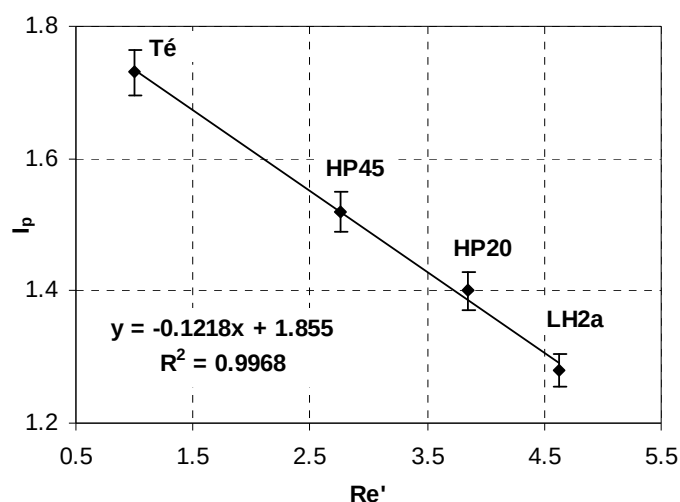


Figure 4.2.8. Variation de l'indice de polymolécularité du copolymère PBA-b-P(BA-co-S) à 125°C en fonction du nombre de Reynolds relatif Re' .

Cette relation linéaire permet donc de prévoir les propriétés des copolymères à blocs synthétisés en fonction des dimensions caractéristiques des micro-mélangeurs à multilamination des flux utilisés. Cependant, nous ne sommes pas en mesure, à l'heure actuelle, de savoir quelle est l'allure de cette droite pour des nombres de Reynolds relatifs supérieurs que 4,6 (cf. paragraphe ci-dessous).

4.2.3.4. Limite d'utilisation des micro-mélangeurs

Le LH2b, dont le nombre de Reynolds relatif est de 11,6 (Tableau 4.2.2, expérience **ABS1f**), a également été testé sur cette copolymérisation à blocs. Malheureusement, une surpression (pression supérieure à 150 bars) étant survenue avant que le régime permanent des micro-réacteurs ne soit atteint, ne nous a pas permis d'obtenir de résultats (Figure 4.2.9). Il s'est avéré que la microstructure (dont les dimensions caractéristiques sont de 25 μm) n'a pas résisté à cette pression et s'est déformée jusqu'à se fendre au niveau des micro-canaux.

Cette surpression peut provenir d'une perte de contrôle de la réaction. Cependant, les expériences sont reproductibles et les autres copolymérisations n'ont jamais engendré de telles pertes de charge (Figure 4.2.9).

Cet événement peut également avoir pour origine les faibles dimensions caractéristiques de la microstructure, puisque les pertes de charge deviennent plus importantes avec la diminution des dimensions des conduites. La résistance mécanique de la microstructure peut être alors mise en cause.

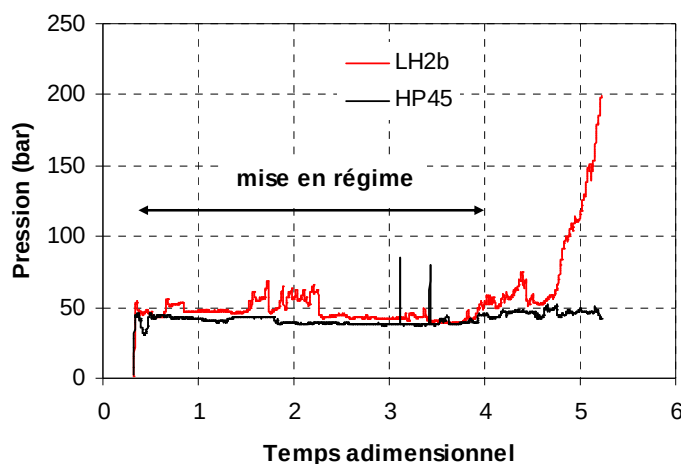


Figure 4.2.9. Variation de la pression lors des copolymérisations ABS1f (LH2b) et ABS1d (HP45).

Il existe donc une limite d'utilisation des micro-mélangeurs pour des réactions telles que les polymérisations.

4.2.3.5. Conclusion

Au regard des résultats présentés, le contrôle de la copolymérisation est très influencé par le procédé (continu ou discontinu) mais aussi par le type de mélange du premier bloc et du comonomère (scission ou division et recombinaison des flux ou contact frontal). Ainsi, les indices de polymolécularité les plus faibles ont été obtenus en procédé continu en utilisant un micro-mélangeur à multilamination des flux comme outil de mélange, en l'occurrence le LH2a.

Une perspective d'étude du mélange serait par exemple, de récupérer le premier bloc poly(acrylate de *n*-butyle) déjà mélangé au styrène à l'aide des différents micro-mélangeurs et de réaliser l'étape de copolymérisation en réacteur fermé. Ceci permettrait d'avoir une idée sur l'influence de la DTS du deuxième micro-réacteur sur les résultats de copolymérisation.

4.2.4. Caractérisation des impuretés

Dans le Chapitre 3, il a été montré qu'une partie des chaînes de PBA ne réamorçait pas (en raison de transfert irréversible au polymère), ce qui avait pour conséquence une augmentation des indices de polymolécularité. La synthèse des copolymères à blocs peut éventuellement permettre d'isoler ces chaînes par purification. C'est pourquoi nous allons tenter de caractériser ces impuretés.

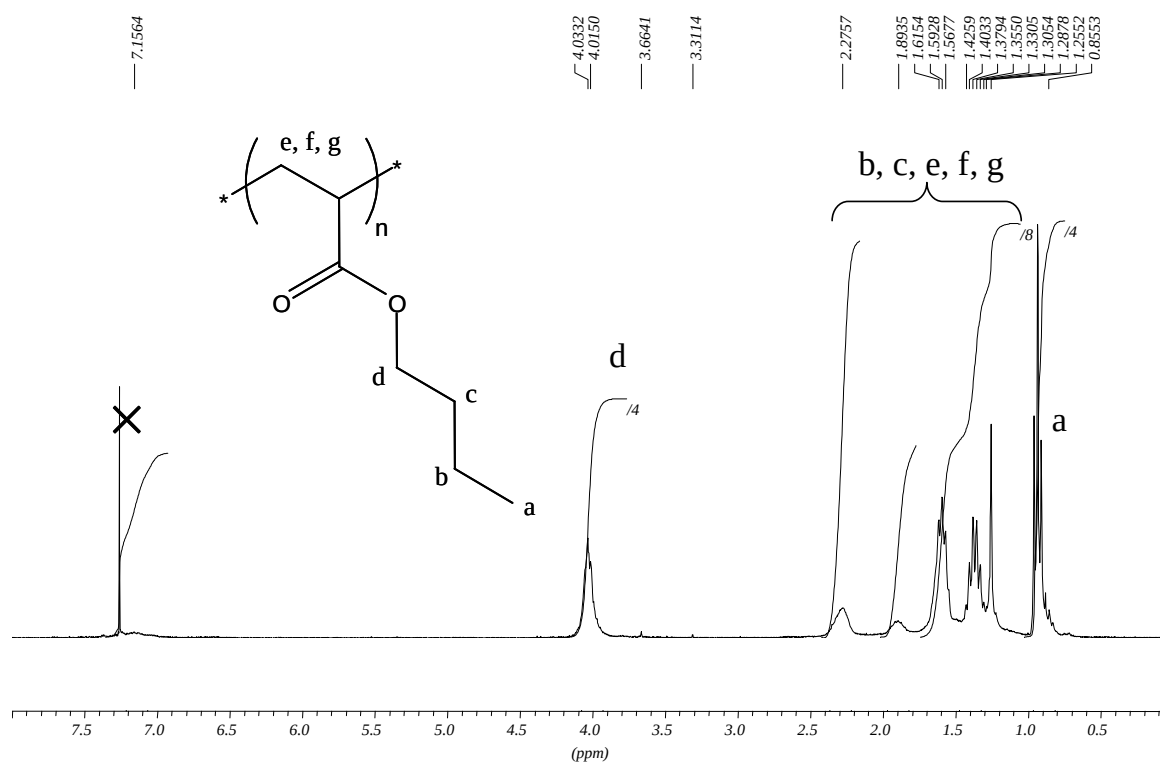
Dans le cas présent, la précipitation dans le méthanol de ces copolymères PBA-b-P(BA-co-S) permet en effet de fractionner les chaînes de PBA n'ayant pas ou peu réamorcé la polymérisation des chaînes de copolymère à blocs¹⁵.

Par analyse RMN ^1H , il est possible de vérifier la nature chimique des deux fractions (Tableau 4.2.5).

Tableau 4.2.5. Résultats de la purification des copolymères.

Fraction	Nature des produits
Filtrat	PBA
Précipité	PBA-b-P(BA-co-S)

La fraction soluble dans le méthanol semble contenir du poly(acrylate de *n*-butyle) pur (peut-être avec quelques unités styrène dans certaines chaînes) car tous les signaux caractéristiques du styrène et de son polymère n'apparaissent pas sur le spectre RMN ^1H (Figure 4.2.10). Le pourcentage de PBA pur (ou faiblement contaminé par du styrène) a été évalué à environ 4% (micro-réacteur) à 10% (réacteur fermé) en poids de l'échantillon.



Le précipité est bien du copolymère PBA-b-P(BA-co-S) car on note l'apparition d'un singulet à 3,6 ppm correspondant aux diades BA-S²⁴ (Figure 4.2.11).

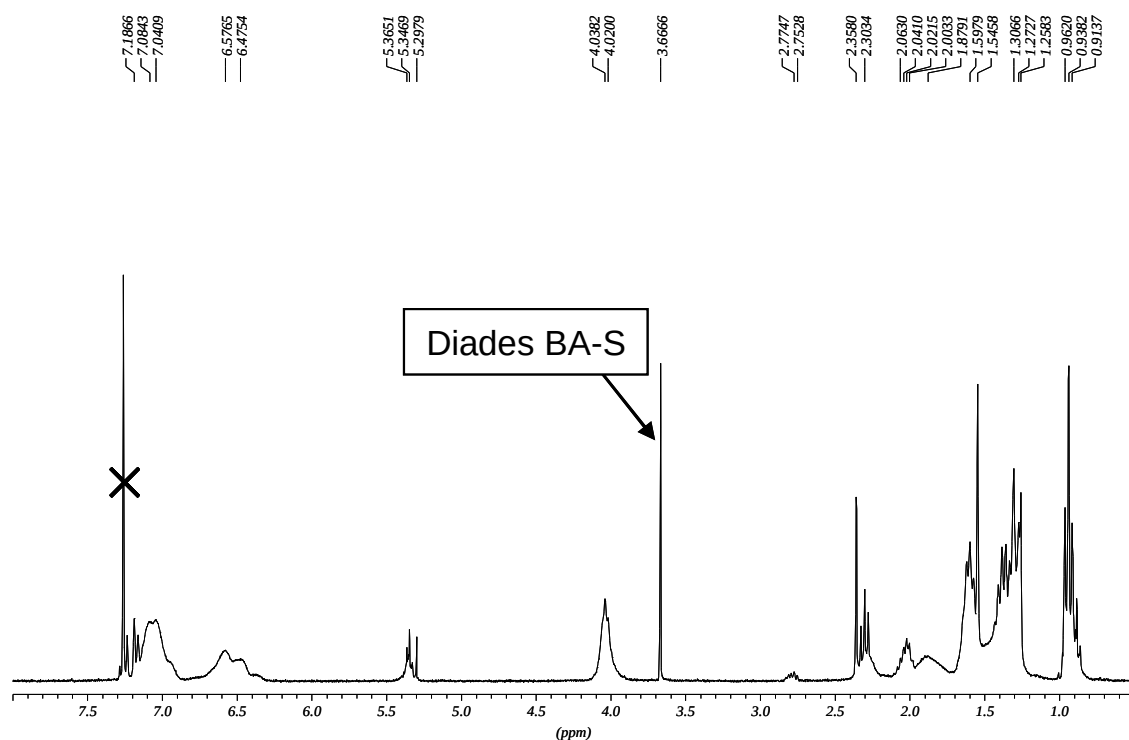


Figure 4.2.11. Spectre RMN ^1H (CDCl_3) du précipité récupéré après précipitation d'un copolymère PBA-b-P(BA-co-S) dans le méthanol : mise en évidence de la présence de copolymère PBA-b-P(BA-co-S).

À l'issue de cette étude et au regard des résultats obtenus pour l'expérience **ABS1j**, nous pouvons en déduire que le pourcentage de chaînes PBA non fonctionnalisées à leur extrémité par un nitroxyde est assez faible dans le cas du micro-réacteur comparé au cas du réacteur fermé. En d'autres termes, le transfert au polymère lors de la synthèse du premier bloc en micro-réacteur affecte très peu le contrôle de la copolymérisation.

4.2.5. Influence de la température de copolymérisation

Le but de ces expériences est d'évaluer l'influence de la température de copolymérisation T_2 du styrène sur les indices de polymolécularité des copolymères. De plus, ces résultats nous permettront éventuellement de confirmer ou d'infirmer les hypothèses émises au début de ce chapitre concernant le mélange du premier bloc et du comonomère.

Tableau 4.2.6. Conditions opératoires de synthèse des copolymères à blocs PBA-b-P(BA-co-S), selon la température de copolymérisation.

Expérience	T ₂ (°C)	t _{s2} (min)	Q ₂ [*] (μ L.min ⁻¹)	$\overline{DP}_{n,th2}$ ^{**}
ABS0	120	190	9,5	233
ABS1	125	190	9,5	233
ABS2	130	190	9,5	233

* débit programmé en micro-réacteur (débit réel = 9,3 μ L.min⁻¹) ; débit total $Q_T = Q_1 + Q_2 = 19 \mu L.min^{-1}$

** $DP_{n,th} = [S]_0/[PBA]_0$

D'après la Figure 4.2.12, les conversions en monomères, tant en acrylate de *n*-butyle qu'en styrène, augmentent avec l'augmentation de la température lors de toutes les copolymérisations réalisées (excepté avec le HP20 à 125°C où la conversion en acrylate de *n*-butyle est inférieure à celle à 120°C). En effet, les constantes de vitesse de propagation suivent la loi d'Arrhenius et augmentent donc avec la température. De plus, les conversions suivent la même évolution qu'à 125°C en fonction du micro-mélangeur utilisé.

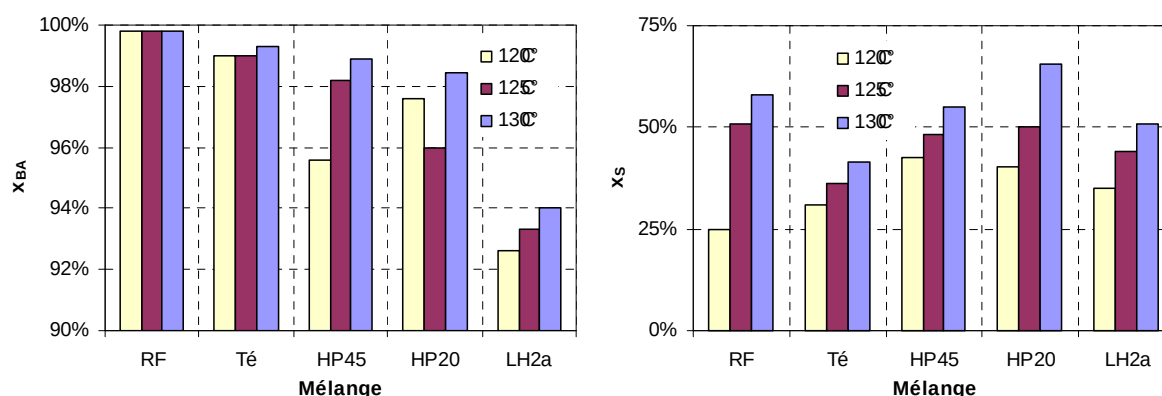


Figure 4.2.12. Évolution des conversions en monomères avec la température de copolymérisation en fonction du mélange.

D'autre part, la variation des indices de polymolécularité en fonction de la température n'est pas uniforme selon le type de mélange et de procédé. Cependant, une tendance semble se dégager. En effet, les indices de polymolécularité augmentent très légèrement avec la température ou restent stables (Figure 4.2.13). Dans le cas de la jonction en Té, les indices de polymolécularité diminuent très faiblement avec l'augmentation de la température (de 1,74 à 120°C à 1,67 à 130°C), mais sont néanmoins au-dessus de la limite de contrôle.

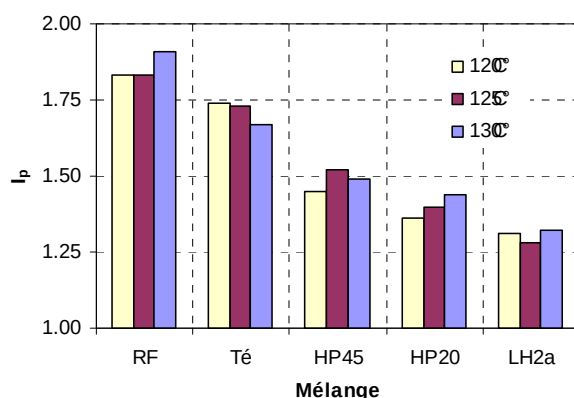


Figure 4.2.13. Évolution des indices de polymolécularité avec la température de copolymérisation en fonction du mélange.

De la même manière que dans le paragraphe sur l'influence du mélange, les indices de polymolécularité ont été portés en fonction du nombre de Reynolds relatif des micro-mélangeurs à multilamination des flux pour les trois températures de copolymérisation considérées (Figure 4.2.14). Les trois droites obtenues pour chaque température ont des coefficients directeurs et des ordonnées à l'origine comparables. Nous avons donc réuni tous les points sur une même courbe maîtresse. S'il est possible d'obtenir une droite commune pour les températures considérées, cela signifie que le mélange n'évolue pas assez dans le micro-réacteur tubulaire pour avoir une influence significative sur le contrôle de la copolymérisation. C'est donc le micro-mélangeur, ainsi que la longueur de tube située entre le micro-mélangeur et le deuxième micro-réacteur, qui prédétermine l'indice de polymolécularité du copolymère final pour des conditions de concentrations en monomères données.

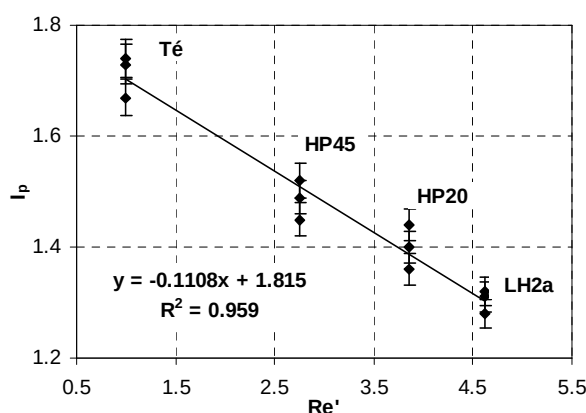


Figure 4.2.14. Variation de l'indice de polymolécularité des copolymères PBA-b-P(BA-co-S) synthétisés à 120, 125 et 130°C en fonction du nombre de Reynolds relatif Re' .

4.2.6. Influence du temps de copolymérisation en micro-réacteurs

4.2.6.1. Introduction

Le changement du temps de passage en micro-réacteur a pour conséquence la modification :

- Du débit volumique Q_2 (comonomère) à opérer en micro-réacteur.
- Des concentrations 'initiales' en acrylate de *n*-butyle et en styrène dans le deuxième réacteur (variation des flux molaires de monomères) (Figure 4.2.15).
- Des caractéristiques finales du copolymère (masse molaire moyenne en nombre théorique notamment).

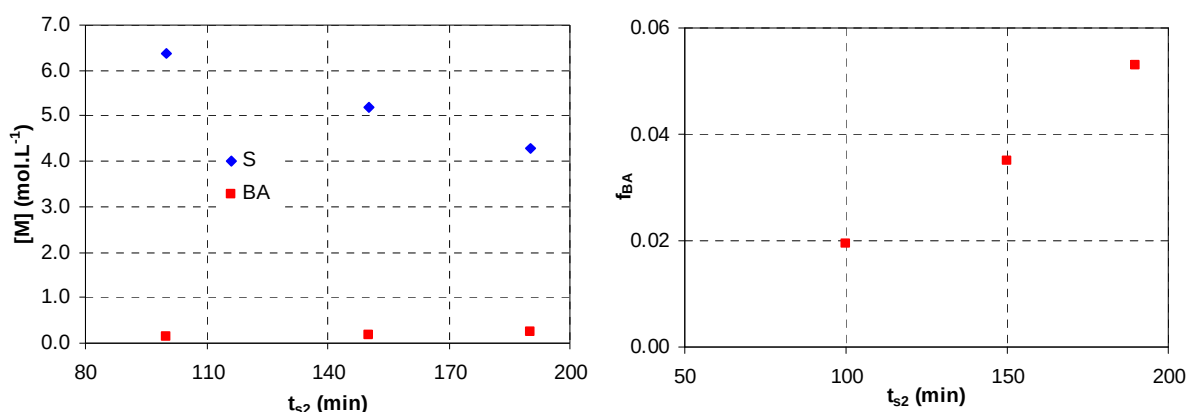


Figure 4.2.15. Influence du temps de séjour dans le second réacteur t_{s2} sur les concentrations (gauche) et sur la fraction en acrylate de *n*-butyle dans le mélange initial de monomères (droite) en entrée de deuxième réacteur.

Les conditions de copolymérisation sont données dans le Tableau 4.2.7. Toutefois, on peut noter que pour réaliser une cinétique de copolymérisation du styrène, il est nécessaire de faire varier le volume du micro-réacteur 2 en faisant varier sa longueur.

Tableau 4.2.7. Conditions opératoires de synthèse des copolymères PBA-b-P(BA-co-S) à 125°C selon le temps de séjour t_{s2} .

Expérience	t_{s2} (min)	Q_2 * ($\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$)	T_2 (°C)	$\overline{DP}_{n,th2}$ **
ABS1	190	9,3	125	233
ABS3	150	14,4	125	282
ABS4	100	26,5	125	345

* débit réel ; ** $DP_{n,th} = [S]_0/[PBA]_0$

La Figure 4.2.16 représente l'évolution des masses molaires moyennes en nombre expérimentales en fonction du nombre de Reynolds relatif dans les micro-mélangeurs et ce pour les différents débits de styrène opérés.

On peut observer une augmentation générale des masses molaires lorsque le débit de styrène est augmenté. Le degré de polymérisation théorique étant proportionnel à la concentration en styrène, les masses molaires visées sont plus élevées, tout comme la vitesse de polymérisation. Ce phénomène est également observé par Shen et Zhu dans le cas de la copolymérisation par ATRP de méthacrylates¹¹.

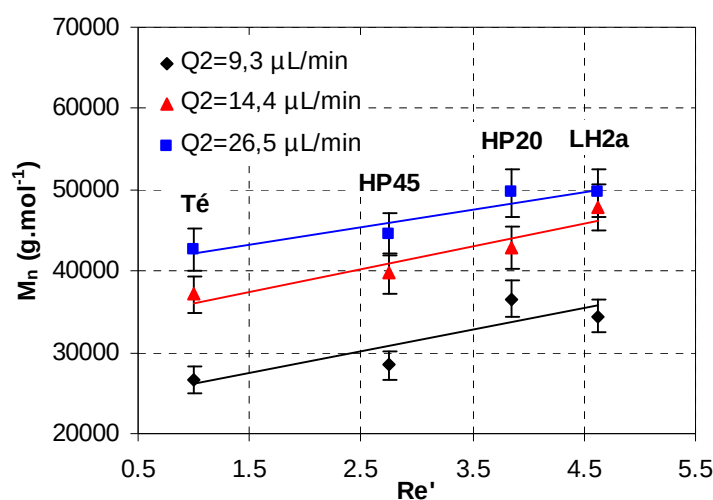


Figure 4.2.16. Variation de la masse molaire des copolymères PBA-b-P(BA-co-S) synthétisés en procédé continu à 125°C en fonction du nombre de Reynolds relatif Re' à différents débits volumiques en styrène Q_2 .

En ce qui concerne les nombres de Reynolds relatifs, les masses molaires augmentent avec l'augmentation de ces derniers de manière linéaire (Figure 4.2.16). L'utilisation de micro-mélangeurs à forts nombres de Reynolds entraîne une homogénéisation des concentrations en styrène, en acrylate de *n*-butyle et en (co)polymère. De plus, les pentes des droites sont quasiment les mêmes pour les trois débits. Cela signifie que la variation des masses molaires des copolymères avec le nombre de Reynolds relatif est indépendante du débit de comonomère. En réalité, seule la concentration en styrène à l'issue de la phase de mélange a une influence sur les masses molaires.

Les résultats de la série d'expériences **ABS1** ont permis de mettre en évidence une relation affine entre le nombre de Reynolds relatif dans les micro-mélangeurs à multilamination des

flux et l'indice de polymolécularité du copolymère. En traçant les mêmes courbes pour les autres débits de styrène opérés, on observe également une linéarité entre Re' et I_p (Figure 4.2.17). Les coefficients directeurs des droites ainsi que les ordonnées à l'origine diminuent avec l'augmentation du débit Q_2 . En d'autres termes, plus le flux molaire de styrène est important, plus l'influence du micro-mélangeur est faible. En effet, les indices de polymolécularité sont plus ou moins constants pour la série **ABS4**, allant de 1,47 dans le cas de la jonction en Té à 1,42 dans le cas du LH2a.

Plus remarquable, les droites pour les trois différents débits se coupent en un même point, jouant le rôle de pivot. Ce point pivot a la particularité de correspondre à l'indice de polymolécularité du premier bloc PBA synthétisé en micro-réacteur (1,45).

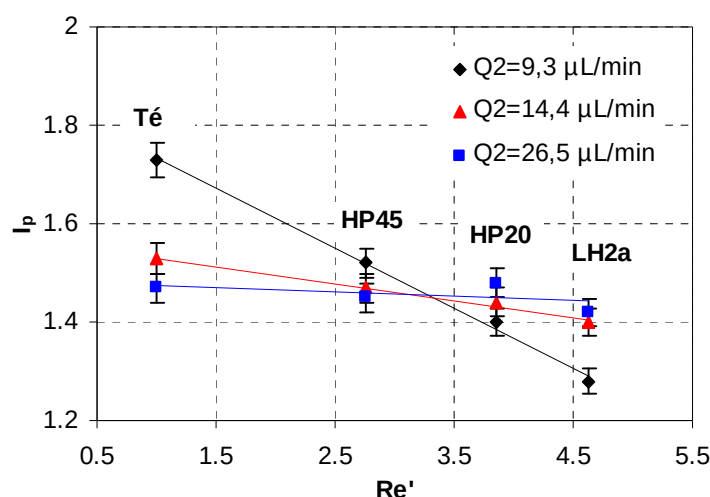


Figure 4.2.17. Variation de l'indice de polymolécularité des copolymères PBA-b-P(BA-co-S) synthétisés à 125°C en fonction du nombre de Reynolds relatif Re' pour différents débits volumiques en styrène Q_2 .

En ce qui concerne la jonction en Té (points situés à l'extrême gauche de la Figure 4.2.17), l'augmentation du débit de comonomère fait diminuer l'épaisseur de la lamelle de PBA (Figure 4.2.18). Par conséquent, le mélange est amélioré (temps de diffusion plus court) et l'indice de polymolécularité devient plus faible. À des débits élevés, la jonction en Té semble donc présenter un avantage.

À droite du point pivot sur la Figure 4.2.17 (HP20 et LH2a), plus le débit est élevé, plus l'indice de polymolécularité est élevé. L'explication à ce phénomène pourrait se trouver dans la création de flux secondaires par mélange par advection chaotique (modification des trajectoires des fluides).

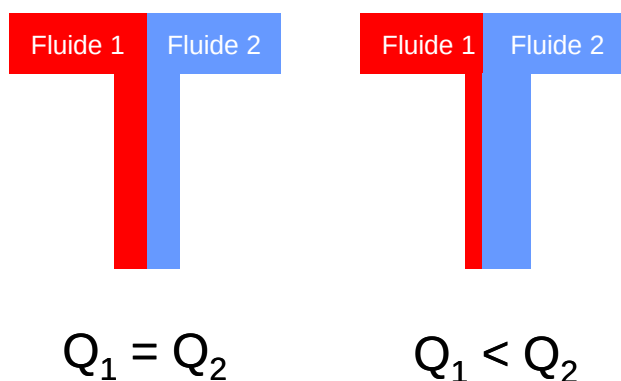


Figure 4.2.18. Mélange dans une jonction en T en fonction des débits volumiques des fluides 1 et 2.

Ces résultats doivent cependant être confirmés. Pour cela, le point pivot doit être caractérisé à plusieurs niveaux. Dans un premier temps, il serait intéressant de réaliser cette série de copolymérisations en utilisant un micro-mélangeur, à multilamination des flux de préférence, dont le nombre de Reynolds relatif correspond à ce pivot, c'est-à-dire $Re' = 3,3$. Dans ce cas, l'indice de polymolécularité serait invariant quelles que soient les conditions opératoires et égal à 1,45.

De plus, le fait que l'indice de polymolécularité du point pivot soit le même que celui du premier bloc PBA, doit être conforté par des expériences supplémentaires. Il conviendrait alors d'effectuer les mêmes copolymérisations à partir d'un premier bloc PBA différent en masse molaire et en indice de polymolécularité. Une étude est d'ailleurs en cours à partir d'un poly(acrylate de *n*-butyle) synthétisé en 150 minutes. Cependant, les résultats ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

5. Conclusion

L'utilisation de systèmes microfluidiques (micro-réacteurs et micro-mélangeur) a permis la synthèse en continu de copolymères à blocs PS-*b*-P(S-co-BA) et PBA-*b*-P(BA-co-S) par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes.

Au vu des résultats des copolymérisations, l'ordre de polymérisation des séquences est important. En effet, dans le cas où l'acrylate de *n*-butyle est polymérisé en premier, la mise en contact des réactifs ainsi que le procédé (continu ou discontinu) influe grandement sur l'indice de polymolécularité du copolymère synthétisé et par conséquent sur le contrôle de la copolymérisation.

Dans le cas de la synthèse de copolymères PBA-b-P(BA-co-S), différentes géométries de micro-mélangeur et différents principes de mise en contact ont été étudiés. Par cette étude, nous avons montré que la valeur de l'indice de polymolécularité est influencée non seulement par le procédé mais aussi par le mélange. Les indices de polymolécularité les plus faibles ont ainsi été obtenus en micro-réacteurs couplés à l'aide d'un micro-mélangeur à scission des flux. Pour ces derniers, il a été prouvé qu'il existe une relation affine entre les indices de polymolécularité des copolymères et le nombre de Reynolds dans le micro-mélangeur. Le coefficient directeur de la droite dépend notamment du flux molaire d'entrée du comonomère dans le second micro-réacteur. En effet, plus le flux molaire est important, plus l'influence de la géométrie du micro-mélangeur à multilamination de flux devient négligeable. Cependant, les phénomènes chimiques et physiques impliqués dans les procédés de copolymérisation considérés rendent difficile l'interprétation des résultats. Néanmoins, le choix optimisé de la géométrie du micro-mélangeur³⁰ et des conditions de synthèse est essentiel dans le contrôle de la copolymérisation (masses molaires, indices de polymolécularité...).

6. Références

- [1] van der Veen, M. H.; de Boer, B.; Stalmach, U.; van de Wetering, K. I.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3673-3684.
- [2] Kim, D.-M.; Nauman, E. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 1856-1862.
- [3] Plessis, C.; Arzamendi, G.; Leiza, J. R.; Schoonbrood, H. A. S.; Charmot, D.; Asua, J. M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5041-5047.
- [4] Peck, A. N. F.; Hutchinson, R. A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5944-5951.
- [5] Wang, Y.; Hutchinson, R. A.; Cunningham, M. F. *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290*, 230-241.
- [6] Karaky, K.; Péré, E.; Pouchan, C.; Desbrières, J.; Dérail, C.; Billon, L. *Soft Matter* **2006**, *2*, 770-778.
- [7] Lomel, S.; Falk, L.; Commenge, J. M.; Houzelot, J. L.; Ramdani, K. *Chem. Eng. Res. Des.* **2006**, *84*, 363-369.
- [8] Nicolas, J.; Charleux, B.; Magnet, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 4142-4153.
- [9] Wu, T.; Mei, Y.; Xu, C.; Byrd, H. C. M.; Beers, K. L. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1037-1042.
- [10] Wu, T.; Mei, Y.; Cabral, J. T.; Xu, C.; Beers, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9880-9881.
- [11] Shen, Y.; Zhu, S. *AIChE J.* **2002**, *48*, 2609-2619.
- [12] Noda, T.; Grice, A. J.; Levere, M. E.; Haddleton, D. M. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 2321-2330.
- [13] Haddleton, D. M.; Crossman, M. C.; Dana, B. H.; Duncalf, D. J.; Heming, A. M.; Kukulj, D.; Shooter, A. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2110-2119.
- [14] Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904-3920.
- [15] Robin, S.; Gnanou, Y. *Macromol. Symp.* **2001**, *165*, 43-53.
- [16] Robin, S.; Gnanou, Y. *Polym. Prepr.* **1999**, *40*, 387-388.
- [17] Cuervo-Rodriguez, R.; Bordegé, V.; Fernández-Monreal, M. C.; Fernández-García, M.; Madruga, E. L. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4168-4176.
- [18] Malmström, E.; Miller, R. D.; Hawker, C. J. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15225-15236.
- [19] Baumann, M.; Schmidt-Naake, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2727-2731.
- [20] Goto, A.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Chem. Lett.* **2000**, *7*, 788-789.
- [21] Bothe, M.; Schmidt-Naake, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 208-216.
- [22] Chambard, G.; Klumperman, B.; German, A. L. *Polymer* **1999**, *40*, 4459-4463.
- [23] Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J.-P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5929-5939.
- [24] Farcet, C.; Charleux, B.; Pirri, R. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3823-3826.
- [25] Tortosa, K.; Smith, J.; Cunningham, M. F. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 957-961.
- [26] Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661-3688.
- [27] Nicolas, J., "Polymérisation radicalaire contrôlée en milieux aqueux dispersés. Utilisation d'alcoxyamines hydrosolubles à base SG1", Thèse Pierre et Marie Curie, **2005**.
- [28] Xuereb, C. In *Agitation et mélange. Aspects fondamentaux et applications industrielles*; Dunod, Ed.; L'Usine Nouvelle: Paris, **2006**; pp 85-103.
- [29] Ehrfeld, W.; Golbig, K.; Hessel, V.; Löwe, H.; Richter, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 1075-1082.
- [30] Commenge, J. M.; Falk, L.; Corriou, J. P.; Matlosz, M. *AIChE J.* **2002**, *48*, 345-358.

Conclusion générale

-- Conclusion générale --

Ce travail de thèse constitue le point de départ de l'évaluation des potentialités des systèmes microfluidiques (micro-réacteurs tubulaires, micro-mélangeurs) pour la synthèse de (co)polymères par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en procédé continu. L'étude bibliographique a mis en évidence les avantages des systèmes microfluidiques vis-à-vis des réactions de polymérisation. Les polymères étant des produits de procédé, le contrôle de leur synthèse est régi par la combinaison réacteur/procédé/méthode de polymérisation.

Ainsi, nous avons utilisé deux micro-réacteurs tubulaires de 900 micromètres de diamètre interne, où se déroulent les réactions de polymérisation. Les systèmes microfluidiques sont connus pour leurs performances en termes de transfert thermique (rapport surface sur volume élevé), de diffusion (faibles longueurs caractéristiques) et de mélange (aire spécifique accrue). À titre de comparaison, les expériences ont également été réalisées en procédé discontinu à l'aide d'un réacteur fermé.

En outre, l'utilisation de différents micro-mélangeurs commerciaux permettant le mélange intime de fluides par réduction des épaisseurs de films, ont permis d'en étudier l'influence sur la copolymérisation et les propriétés globales des copolymères. Le développement d'un système automatisé de chromatographie d'exclusion stérique rapide placé en aval des micro-réacteurs nous a permis d'obtenir en quelques minutes et de façon continue la distribution des masses molaires des (co)polymères synthétisés.

Dans un premier temps, nous sommes parvenus à contrôler les masses molaires lors de la synthèse de polystyrène et poly(acrylate de *n*-butyle) en jouant sur les paramètres du procédé (température, concentrations en amorceur, temps de passage, additifs...). En se plaçant volontairement dans des conditions expérimentales peu favorables, nous avons pu montrer que l'utilisation de micro-réacteurs se révèle être très intéressante, comparée à un réacteur fermé classique. Suivant le monomère polymérisé, différents comportements ont été observés. Pour la polymérisation du styrène, de nombreuses similitudes, notamment au niveau cinétique, entre le micro-réacteur et le réacteur fermé sont apparues quelles que soient les conditions de polymérisation. La réduction de la longueur caractéristique ne semble donc pas avoir d'effet sur le contrôle de la polymérisation du styrène. Au contraire, le contrôle de la polymérisation d'un monomère tel que l'acrylate de *n*-butyle, plus exothermique, est très

influencé par le procédé. Le micro-réacteur, en raison des nombreux avantages que présente celui-ci, permet de satisfaire aux critères de polymérisation radicalaire contrôlée jusqu'à des taux de conversion avoisinant les 70%. En réacteur fermé, une brusque augmentation du taux de conversion et des indices de polymolécularité laisse suggérer la présence d'un effet de gel, conséquent des viscosités élevées et de la difficulté à évacuer la chaleur dégagée par la polymérisation. En fonction des conditions opératoires, des conversions en monomère > 90% ont été obtenues pour les deux procédés grâce à l'addition d'un accélérateur de polymérisation.

En ce qui concerne la synthèse des copolymères à blocs, la solution visqueuse du premier bloc polystyrène ou poly(acrylate de *n*-butyle), dont la synthèse a été optimisée, et le comonomère liquide ont été mis en contact au niveau d'une jonction en T ou au niveau d'un micro-mélangeur. Différentes géométries de micro-mélangeur et différents principes de mise en contact ont été étudiés. Tous les résultats obtenus en système microfluidique ont montré que ce procédé continu autorise le contrôle de la copolymérisation, comparé au procédé discontinu. De plus, l'ordre de polymérisation des séquences est important. Dans le cas où le monomère le plus exothermique est polymérisé en premier, l'acrylate de *n*-butyle, le mélange ainsi que le procédé de polymérisation influent grandement sur l'indice de polymolécularité des copolymères. Pour les micro-mélangeurs à multilamination de flux, il a été démontré qu'il existe une relation affine entre les indices de polymolécularité des copolymères et le nombre de Reynolds dans le micro-mélangeur. Le coefficient directeur de la droite dépend notamment du flux molaire d'entrée du comonomère dans le second micro-réacteur. En effet, plus le flux molaire est important, plus l'influence de la géométrie du micro-mélangeur à multilamination de flux devient négligeable. Ainsi, le choix optimisé de la géométrie du micro-mélangeur et des conditions de synthèse est essentiel dans le contrôle de la copolymérisation (masses molaires, indices de polymolécularité...).

Aussi, l'utilisation de systèmes microfluidiques a permis de démontrer qu'il existe un procédé alternatif aux réacteurs fermés classiquement employés. Ces nouveaux outils performants de procédé s'avèrent donc prometteurs en Génie de la Polymérisation. Par ailleurs, ils offrent une perspective de développement de nouvelles méthodes expérimentales en Science des polymères. À titre d'exemple, nous pouvons entrevoir la possibilité de synthétiser des (co)polymères par couplage d'homopolymères fonctionnels ou encore d'architectures hyperamifiées dans ces outils.

Annexes

Annexe 1 : Synthèses et Réactifs

1. Réactifs utilisés

Tableau 1.1. Monomères, réactifs et solvants utilisés.

Réactifs	Abréviation / Formule	Origine	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Densité (20°C)
Monomères					
Acrylate de <i>n</i> -butyle	BA	Aldrich	96	128,20	0,894
Styrène	S	BASF	99	104,15	0,904
Acrylate d'octadécyle	OA	Aldrich	97	324,54	0,800
Réactifs					
Isobutylraldéhyde		Avocado	98	72,11	-
<i>tert</i> -nitrobutane		Avocado	99	103,12	-
Solution de bromure de phényle magnésium 3M dans l'éther diéthylique	PhMgBr	Aldrich		181,31	1,134
	NaHSO ₄				
1-Bromo éthylbenzène		Avocado	97	185,07	-
Bipyridine	Bipy	Alfa Aesar		156,08	-
Zinc	Zn	Avocado	99	65,39	-
Bromure de cuivre (I)	CuBr	Avocado		143,45	-
Acétate de cuivre (II) monohydraté	Cu(OAc) ₂	Fluka	99	199,65	-
Cuivre	Cu	Avocado	99	63,566	-
Solvants					
Méthanol	MeOH	Aldrich	97,9	32,04	0,792
Cyclohexane		Acros	99	84,16	0,779
Dichlorométhane		Carlo Erba	99,5	84,93	1,325
Ether diéthylique	Et ₂ O	Carlo Erba	99,8	74,12	0,713
Toluène	tol	Carlo Erba	99	92,14	0,860
Tétrahydrofurane	THF	Carlo Erba	98	72,11	0,880
Chloroforme	CHCl ₃	Carlo Erba	98	119,39	1,489

2. Modes opératoires

2.1. Synthèse de l'alcoxyamine 2,2,5-triméthyl-3-(1-phényléthoxy)-4-phényl-3-azahexane (PhEt-TIPNO)

2.1.1. Synthèse de la nitrone¹

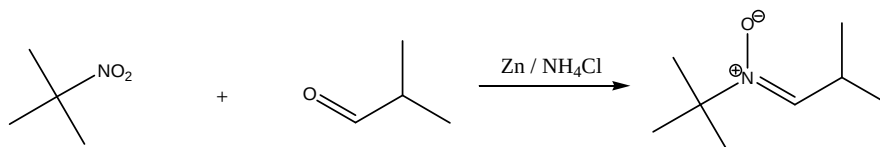


Figure 2.1.1. Schéma de synthèse de la nitrone.

Dans un ballon tricol de 1L surmonté d'un réfrigérant et sous agitation, on introduit un équivalent de *tert*-nitrobutane (20 g, 194 mmol), 1 eq. d'isobutyraldéhyde (14 g, 194 mmol), 1 eq. de chlorure d'ammonium (10,374 g, 194 mmol), 400 mL d'eau et 20 mL d'éther pour diluer le milieu réactionnel. Le mélange est refroidi avec un bain d'eau glacée. Quatre équivalents de zinc (50,73 g, 776 mmol) sont ajoutés par petites quantités pendant environ une heure. L'addition terminée, on laisse le milieu réactionnel remonter à température ambiante. Après une nuit de réaction, le mélange est filtré sur fritté pour retenir le zinc et si nécessaire refiltré sur célite. Le zinc est lavé avec du méthanol. On obtient un liquide incolore. La solution est introduite dans une ampoule à décanter, les deux phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite avec 3×200 mL de chloroforme. Les phases organiques sont réunies, lavées une fois avec une solution saturée de NaCl (250 mL), séchées sur MgSO₄ puis filtrées et évaporées à l'évaporateur rotatif sous vide. Le produit obtenu est un liquide incolore qui cristallise à basse température. Rendement de la synthèse : 94%. Pureté : 94%.

Le produit est caractérisé par RMN ¹H (200 MHz).

RMN ¹H / CDCl₃ : δ (ppm) 6,61 (d, 1H, J=6,9 Hz, -CH=N⁺-), 3,17 (m, 1H, -CH-(CH₃)₂), 1,47 (s, 9H, -C-(CH₃)₃), 1,09 (d, 6H, J=6,9 Hz, (CH₃)₂-CH-).

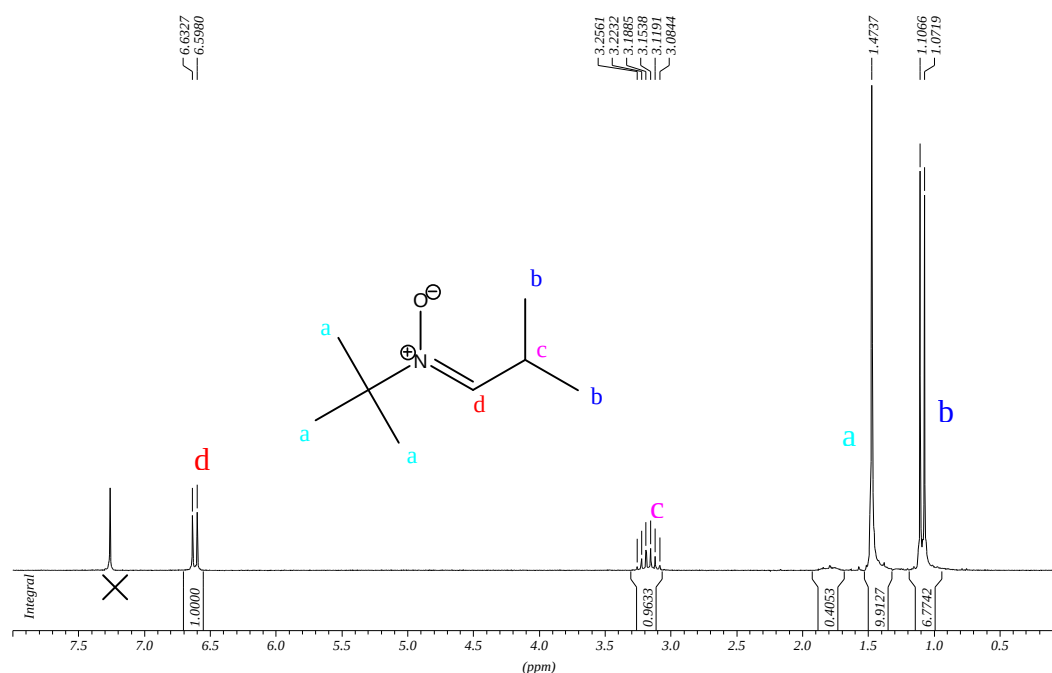


Figure 2.1.2. Spectre RMN ^1H de la nitrone dans le CDCl_3 .

2.1.2. Synthèse du nitroxyde TIPNO¹

La synthèse du nitroxyde N-*tert*-butyl-N-[1-phényl-2-(méthylpropyl)] nitroxyde se déroule en deux étapes distinctes (Figure 2.1.3).

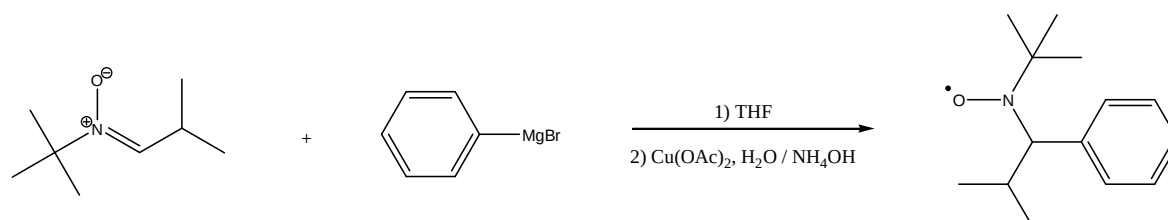


Figure 2.1.3. Schéma de synthèse du nitroxyde TIPNO.

2.1.2.1. Synthèse de l'alcool intermédiaire

Dans un ballon tricol, équipé d'un système d'agitation magnétique, d'une ampoule de coulée isobare et surmonté d'une colonne réfrigérante, on introduit la nitrone obtenue précédemment (26,85 g, 0,187 mol). Le montage est placé sous atmosphère inerte. 200 mL de THF distillé est introduit dans le ballon, sous azote, pour dissoudre la nitrone. Le milieu réactionnel est refroidi à 0°C. On introduit par un système de canule 2 équivalents de solution de bromure de phényle magnésium à 3M dans l'éther diéthylique (125 mL, 0,375 mol) dans l'ampoule de coulée isobare. Le réactif de Grignard est introduit goutte à goutte, sous azote et sous vive

agitation. On observe la formation d'un précipité jaune. Après addition, le mélange est remonté à température ambiante, puis agité pendant 12 heures. On introduit dans l'ampoule de coulée isobare deux équivalents de chlorure d'ammonium pour neutraliser l'excès du réactif de Grignard. Cette réaction est exothermique. On relie ainsi en sommet de colonne un dispositif d'absorption des gaz par l'intermédiaire d'un bulleur. On ajoute de l'eau distillée jusqu'à dissolution complète du précipité. Deux phases apparaissent. La phase aqueuse est extraite avec 3×300 mL d'éther et les phases étherées sont rassemblées, lavées avec un minimum d'eau, séchées sur MgSO_4 , filtrées puis évaporées. On obtient ainsi l'alcool intermédiaire sous forme d'une huile orangée. Pureté : 96%.

Le produit obtenu est caractérisé par RMN ^1H (300 MHz).

RMN ^1H / CDCl_3 : δ (ppm) 7,18-7,43 (m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-}$), 3,45 (d, 1H, $J=10\text{Hz}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-}$), 2,34 (m, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-}$), 0,99 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0,65 (d, 6H, $J=6,78\text{Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-}$)

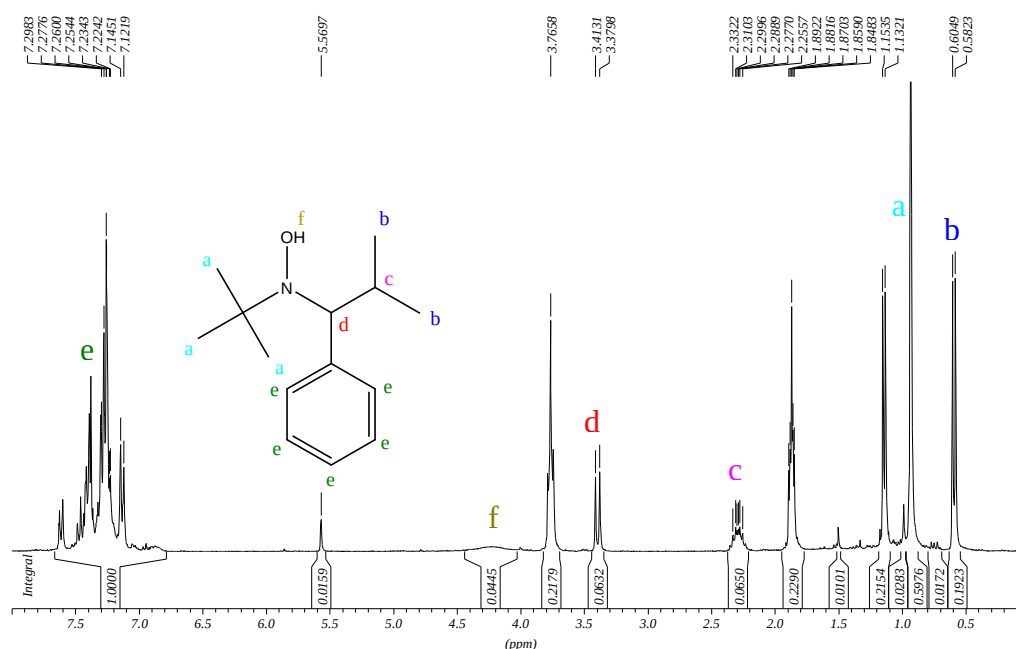


Figure 2.1.4. Spectre RMN ^1H de l'alcool intermédiaire dans le CDCl_3 .

2.1.2.2. Synthèse du nitroxyde

Dans un ballon tricol de 2L avec un dispositif d'agitation, l'huile orangée précédemment obtenue est dissoute dans du méthanol (400 mL pour 12 g de nitrone). On ajoute de l'acétate de cuivre (II) monohydraté à 0,05 eq. (1,87 g, 9,37 mmol) puis 1 eq. d'hydroxyde d'ammonium (65 mL, 0,187 mol). Le milieu est oxygéné par bullage d'air pendant une heure.

On observe l'apparition d'une couleur verte. La solution est évaporée à l'évaporateur rotatif, on obtient une huile marron que l'on dissout dans CHCl_3 (même quantité que le méthanol), une solution concentrée de NaHSO_4 (1/4 du volume de CHCl_3) et de l'eau distillée. La solution est transférée dans une ampoule à décanter. La phase aqueuse est extraite 3×300 mL de chloroforme. Les phases chloroformées sont réunies, lavées une fois avec une solution concentrée de NaHSO_4 puis 2 fois avec une solution concentrée d'hydrogénocarbonate de sodium, séchées sur MgSO_4 , filtrées et évaporées sous vide. On obtient une huile orangée qui est purifiée par chromatographie sur gel de silice. Éluant : cyclohexane / acétate d'éthyle 98:2. Le nitroxyde (TIPNO) est orange et cristallise à -4°C . Rendement global de la synthèse (alcool et nitroxyde) : 60%.

Pour caractériser le nitroxyde obtenu par RMN ^1H , il est nécessaire d'employer un piège à radicaux carbonés. N'ayant pas le matériel nécessaire à cette caractérisation, celle-ci est effectuée uniquement sur l'alcool intermédiaire.

Le produit obtenu a été cependant caractérisé par spectrophotométrie UV-visible (Figure 2.1.5). La longueur d'ondes maximale est de 247 nm.

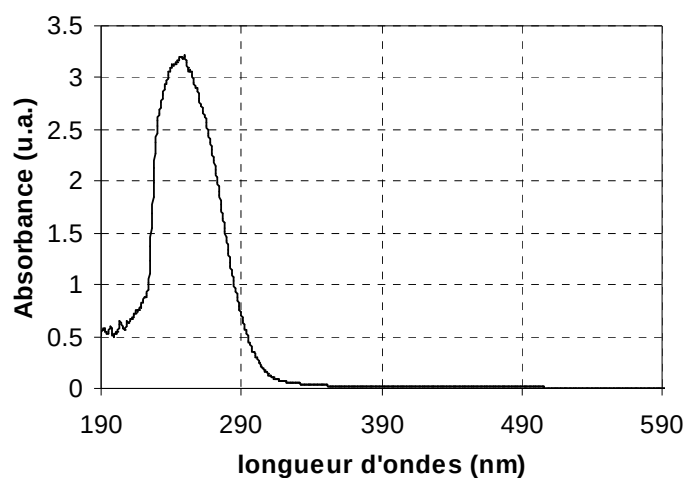


Figure 2.1.5. Spectre UV-visible du nitroxyde TIPNO.

2.1.3. Synthèse de l'alcoxyamine²

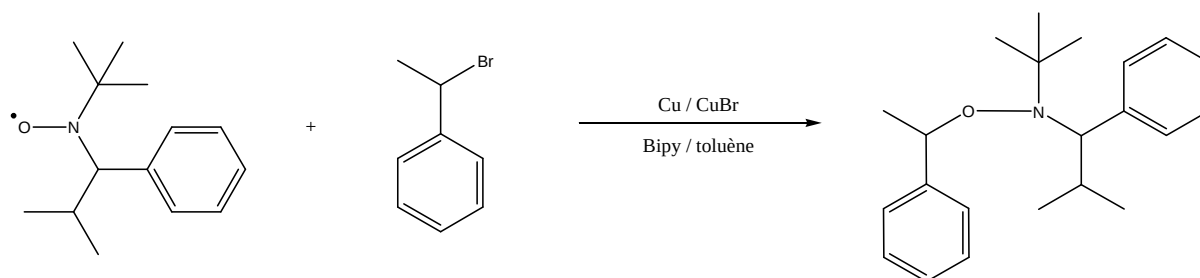


Figure 2.1.6. Schéma de synthèse de l'alcoxyamine PhEt-TIPNO.

Dans un ballon équipé d'une agitation magnétique, on introduit un équivalent de nitroxyde (19,90g, 90,4 mmol), 1 eq. de 1-bromoéthylbenzène (16,73 g, 90,3 mmol), 1 eq. Cu(0) (0,574g, 90,4 mmol), 0,01 eq. de CuBr(I) (0,13 g, 0,903 mmol) et 0,1 eq. de bipyridine (1,41 g, 9,03 mmol). On ajoute 120 mL de toluène sec préalablement distillé sous atmosphère inerte. On dégaze la solution en introduisant le vide puis de l'azote plusieurs fois. La solution est chauffée à 75°C et agitée. Après une nuit de réaction, on laisse revenir le milieu réactionnel à température ambiante. On observe une coloration verte du milieu. Le mélange est filtré sur de l'alumine basique pour enlever les impuretés de cuivre. La filtration s'effectue sur une colonne flash et l'éluant de départ est du cyclohexane puis du dichlorométhane. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice. Éluant : cyclohexane. Le produit obtenu est une huile incolore qui cristallise à -4°C. Rendement : 40%. Pureté : 99%. 2 diastéréoisomères.

L'alcoxyamine est caractérisée par RMN ¹H (300 MHz).

RMN ¹H / CDCl₃ (300 MHz) : δ (ppm) 7,5-7,1 (m, 20H, aromatiques), 4,92 (q, 2H, -O-CH(CH₃)-C₆H₅), 3,43 et 3,29 (d+d, 1H, J=10,5Hz et J=10,7 Hz, diastéréoisomères, C₆H₅-CH(iPr)-N-), 2,35 (m, 2H, -CH(CH₃)₂), 1,7 et 1,55 (d+d, 3H, diastéréoisomères, CH₃-CH-C₆H₅), 1,33 et 0,95 (d, 3H, diastéréoisomères, CH₃-C), 1,04 et 0,76 (s, 9H, diastéréoisomères, -C-(CH₃)₃), 0,56 et 0,24 (d+d, 3H, diastéréoisomères, (CH₃)₂-CH).

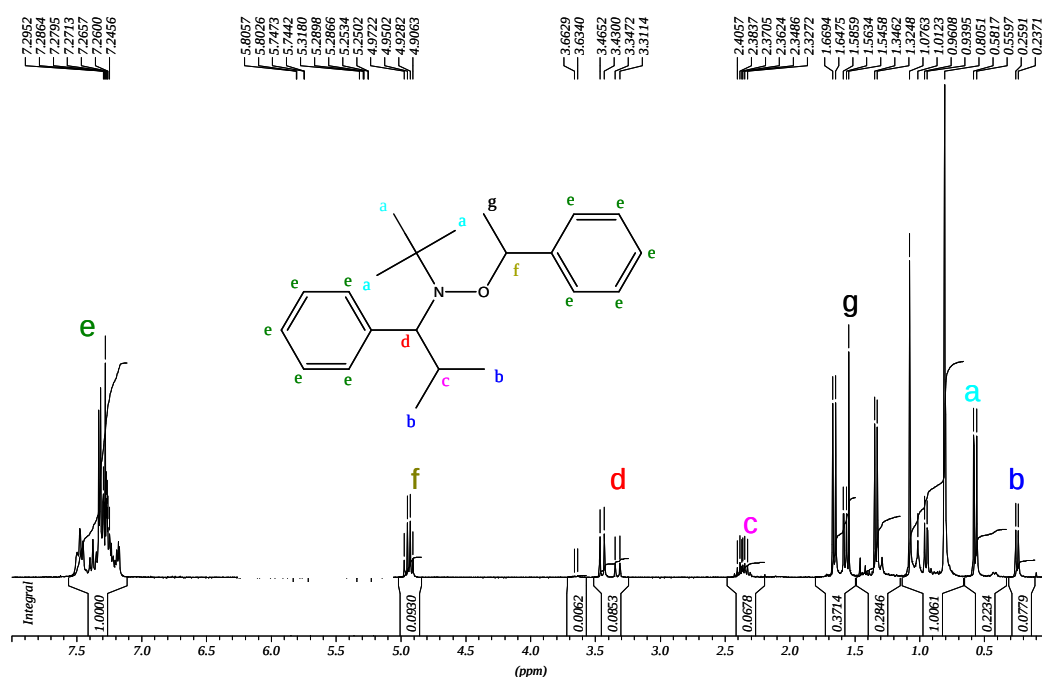


Figure 2.1.7. Spectre RMN ^1H de l'alkoxyamine PhEt-TIPNO dans le CDCl_3 .

2.2. Purification des monomères

Le styrène et l'acrylate de n-butyle sont purifiés par passage sur colonne d'alumines basique et neutre puis conservé à basse température afin d'éviter toute polymérisation.

La purification de l'acrylate d'octadécyle se fait suivant la méthode décrite par Qin et al.³. Après dissolution du monomère dans le cyclohexane, celui-ci est extrait par une solution aqueuse de soude à 5% en poids. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée puis passée sur une colonne d'alumine neutre. Le résidu est ensuite évaporé sous vide à 40°C. Le monomère récupéré est un solide blanc (sous forme de poudre) à température ambiante.

3. Références

- [1] Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904-3920.
- [2] Matyjaszewski, K.; Woodworth, B. E.; Zhang, X.; Gaynor, S. G.; Metzner, Z. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5955-5957.
- [3] Qin, S.; Saget, J.; Pyun, J.; Jia, S.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8969-8977.

Annexe 2 : Distribution des Temps de Séjour

1. Propriétés optiques du traceur

Le dérivé de pérylène choisi pour déterminer la distribution des temps de séjour du système microfluidique est un solide de couleur rouge. En solution, ce composé aromatique est orange fluorescent. Celui-ci a été caractérisé par spectroscopie UV-visible afin de vérifier la non superposition des pics d'absorbance avec ceux des monomères, solvants et autres composants de la solution de la polymérisation.

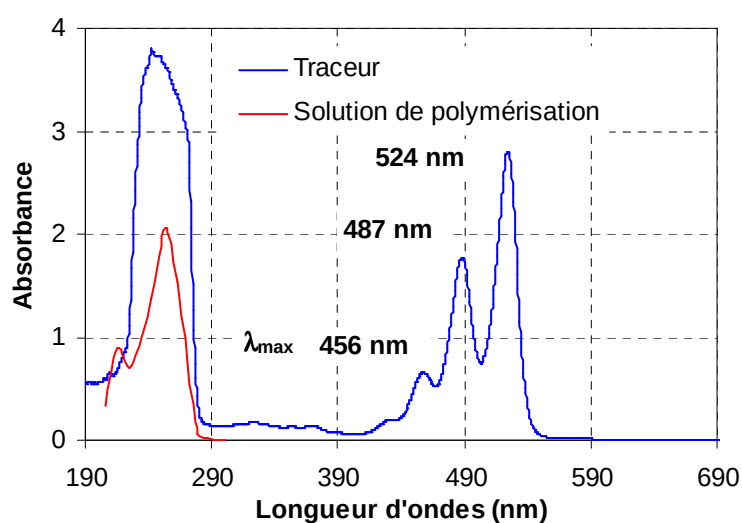


Figure 1.1. Spectres UV-visible du traceur et de la solution de polymérisation dans le toluène.

Une étude sur la réponse du détecteur UV du CORSEMP à la longueur d'ondes choisie (*i.e.* 524 nm) en fonction de la concentration en traceur a été réalisée, afin de savoir quelle était la concentration de saturation du signal, car en principe, s'il existe une distribution des temps de séjour au sein du système microfluidique, la concentration en traceur sera toujours plus faible que la concentration injectée. Par conséquent, aucune saturation ne sera observée.

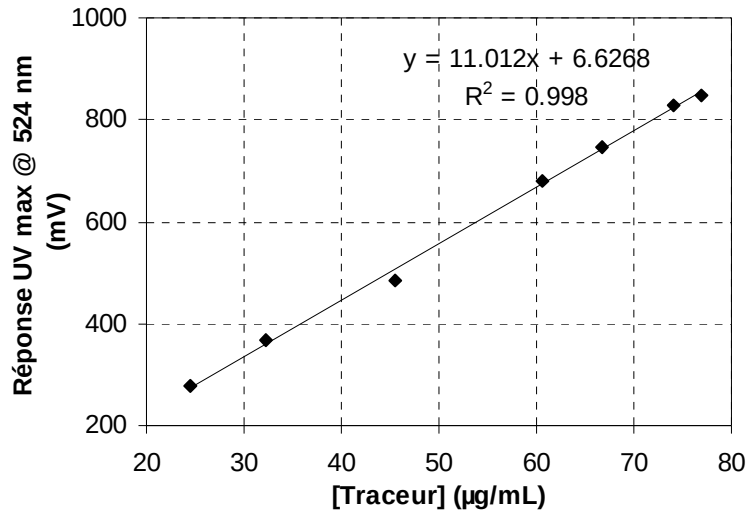


Figure 1.2. Réponse maximale du détecteur UV-visible à 524 nm en fonction de la concentration en traceur.

2. Méthode de calculs

2.1. Formules générales

Le modèle utilisé pour déterminer la DTS du système microfluidique est dit de ‘Taylor-Aris’. $z(t)$ représente la fonction réponse de la détection UV en mV en fonction du temps t . Dans le cas où la DTS est déterminée avec le toluène sans réacteur, la fonction $z(t)$ est désignée par $x(t)$. De la même manière, pour la DTS déterminée lors de la polymérisation dans le micro-réacteur, la fonction $z(t)$ est désignée par $y(t)$. Les formules générales utilisées sont les suivantes :

- Aire sous la courbe : $A = \int_0^{\infty} z(t)dt$
- Fonction distribution des temps de séjour : $E(t) = \frac{z(t)}{A}$
- $N = \int_0^{\infty} t \times z(t)dt$
- Moment d'ordre 1 : $\mu_{1z} = \frac{N}{A}$
- Temps de séjour moyen : $\overline{t_{sz}} = \int_0^{\infty} t \times E(t)dt$
- $S = \int_0^{\infty} (t - \mu_{1z})^2 \times z(t)dt$

- Variance : $\sigma_z^2 = \frac{S}{A}$
- Nombre de Péclet : $Pe = \frac{2\mu_1^2}{\sigma_z^2}$
- Coefficient de dispersion axiale (ou coefficient de Taylor-Aris) : $D_{ax} = \frac{U \times L}{Pe}$

2.2. Caractéristiques hydrodynamiques du réacteur

Par soustraction des moments d'ordre 1 obtenus pour la DTS avec et sans réacteur, il est possible de remonter au nombre de Péclet, au coefficient de dispersion axiale et à la variance du réacteur uniquement. Ainsi :

$$\sigma^2 = \sigma_y^2 - \sigma_x^2 \quad \text{et} \quad \mu_1 = \mu_{1y} - \mu_{1x}$$

où les indices x et y représentent respectivement le cas sans et avec réacteur.

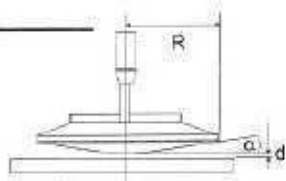
Il est possible, en comparant $\overline{t_{sz}}$ et μ_{1z} , de vérifier que les calculs effectués sont corrects. En effet, dans le cas idéal, ces deux termes doivent être égaux.

À partir de ces expressions, on obtient le nombre de Péclet caractérisant le comportement hydrodynamique de l'écoulement dans le micro-réacteur :

$$Pe = \frac{2\mu_1^2}{\sigma^2}$$

Annexe 3 : Rhéométrie

Spécifications de la géométrie cône – plan (Rhéomètre Anton-Paar)

Measuring System Data Sheet Messsystem-Datenblatt CP50-1		 Anton Paar GERMANY	
Geometry Data	Geometrie-Daten	SN	Dimension
Cone, Diameter, D	Kegel, Durchmesser, D	10436	49.961
Cone, Angle, α	Kegel, Winkel, α	10436	1.009
Cone, Truncation, d	Kegel, Spitzenabnahme, d	10436	51
Description	Beschreibung		
Cone & Plate measuring system Standard: ISO 3219 ($\alpha \leq 3^\circ$)	Kegel-Platte Messsystem Norm: ISO 3219 ($\alpha \leq 3^\circ$)		
$\gamma = \frac{18}{\pi} \cdot \frac{\phi}{\alpha}$ $\dot{\gamma} = 6 \cdot \frac{\dot{\phi}}{\alpha}$	$\omega = \frac{2\pi}{60} \cdot n$ $\frac{n}{\text{rad}} = \frac{2\pi}{360}$	$\tau = \frac{1}{1000} \cdot \frac{3M}{2\pi \cdot R^3}$	
Variable	Variable	Unit	
τ ... shear stress	τ ... Schubspannung	Pa	
M...torque	M...Moment	mNm	
γ ... strain	γ ... Deformation	%	
ϕ ... deflection angle	ϕ ... Auslenkwinkel	mrad	
$\dot{\gamma}$... shear rate	$\dot{\gamma}$... Scherrate	s^{-1}	
n...speed	n...Geschwindigkeit	min^{-1}	
R...cone radius	R...Kegelradius	m	
α ...cone angle	α ...Kegelwinkel	°	
ω ...angular velocity	ω ...Winkelgeschwindigkeit	s^{-1}	
d...cone truncation	d...Kegelspitzenabnahme	μm	
Dimensions	Abmessungen		
Cone, Radius	Kegel, Radius	24.9805 mm	
Cone, Angle [$^\circ$] ⁽²⁾	Kegel, Winkel [$^\circ$] ⁽²⁾	1.009 °	
Cone, Truncation ⁽²⁾	Kegel, Spitzenabnahme ⁽²⁾	51 μm	
Measuring Position, Gap	Messposition, Messspalt	0.051 mm	
Geometry Data	Geometriedaten		
Sample Volume ⁽²⁾	Probenmenge ⁽²⁾	0.57 ml	
Active Length (Check Length)	Aktive Länge (Prüflänge)	100.0 mm	
Positioning Length (DIN Position)	Positionierungslänge (DIN-Position)	100.0 mm	
Conversion Factors	Umrechnungsfaktoren		
Conversion Factor C_{SS} ⁽¹⁾⁽²⁾	Umrechnungsfaktor C_{SS} ⁽¹⁾⁽²⁾	30.6294 Pa / mNm	
Conversion Factor C_{SR} ⁽²⁾	Umrechnungsfaktor C_{SR} ⁽²⁾	5.9465 s^{-1} / min^{-1}	

(1) conversion factor C_{SS} for US200 > V2.00

(2) calculated acc. to the standard

(3) measured or calibrated

(1) Umrechnungsfaktor C_{SS} für US200 > V2.00

(2) berechnet nach der Norm

(3) gemessen oder kalibriert

Measuring System Data Sheet

Messsystem-Datenblatt

CP50-1



Anton Paar
GERMANY

...Additional Data	...Zusätzliche Daten	
Cone angle [SI-Unit]	Kegelwinkel [SI-Einheit]	17.6104 mrad
Conversion Factor C_{SD}	Umrechnungsfaktor C_{SD}	5.6785 % / mrad
Conversion Factor C_{SD} [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor C_{SD} [SI-Einheit]	56.7847 1 / rad
Conversion Factor C_{SS} [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor C_{SS} [SI-Einheit]	30629.4 Pa / Nm
Conversion Factor [relative] $C_{SS}^{(4)}$	Umrechnungsfaktor C_{SS} [relativ] ⁽⁴⁾	1.531468 Pa / ° / ° _∞
Conversion Factor C_{SR} [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor C_{SR} [SI-Einheit]	356.7889 s ⁻¹ / s ⁻¹

-> Calculated Values

(4) Conversion Factor C_{SS} for US200 < V2.10

-> berechnete Werte

(4) Umrechnungsfaktor C_{SS} für US200 < V2.10

Calculation / Conversion Factors	Berechnung / Umrechnungsfaktoren
C_{SS}	$\tau = C_{SS} \cdot M$
C_{SD}	$\gamma = C_{SD} \cdot \varphi$
C_{SR}	$\dot{\varphi} = C_{SR} \cdot n$

Remark	Bemerkung
Standard Cone & Plate	Standard Kegel-Platte

© Anton Paar Germany GmbH - Änderungen vorbehalten / subject to alteration

D-73760 Ostfildern, Helmuth-Hirth-Str. 6

Tel: +49 (0)711 720 91-0, E-mail: info.de@anton-paar.com

Annexe 4 : Calcul des Conversions par RMN ^1H

La RMN ^1H donne accès à la conversion molaire en monomères. Ce calcul est effectué à partir de l'analyse des solutions de polymérisation.

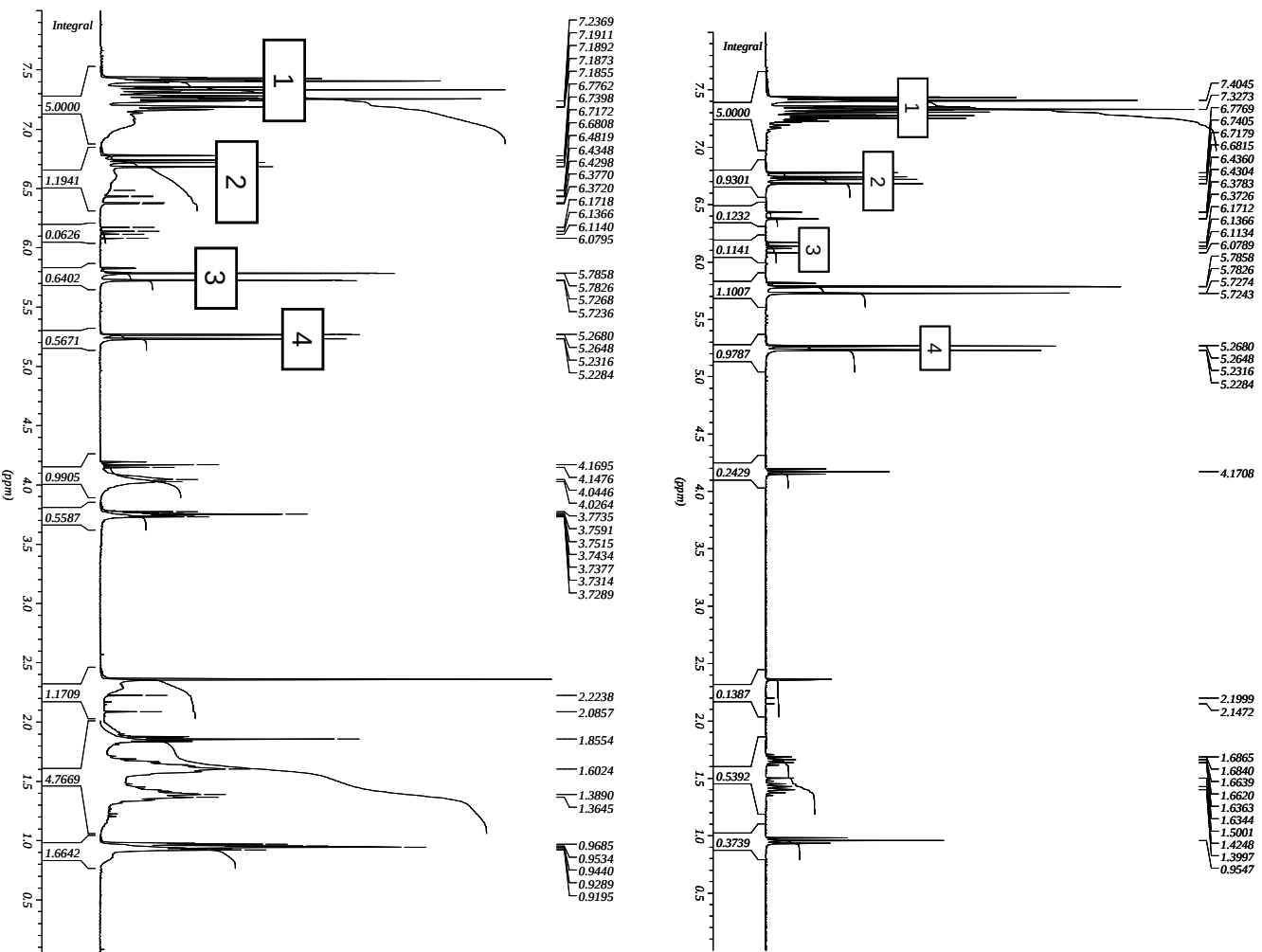


Figure 1. Haut : spectre RMN ^1H d'une solution de copolymérisation styrène/acrylate de *n*-butyle dans CDCl_3 . Bas : spectre RMN ^1H d'une solution de copolymère dans CDCl_3 .

Le calcul de la conversion s'effectue de la manière suivante. On a :

$$x_M = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0} = 1 - \frac{[M]_t}{[M]_0}$$

La conversion est calculée par intégration des protons vinyliques de chaque monomère et en utilisant le pic large correspondant aux aromatiques du styrène et du polystyrène comme référence interne. Les 5 protons aromatiques du styrène et du polystyrène ont des déplacements chimiques qui ne sont pas modifiés lors de la polymérisation. Ce pic noté 1 sert d'étalon interne. Lorsque le pic 1 du polystyrène s'élargit, il englobe alors le pic 2 de styrène résiduel. L'intégration est alors faite sur 1 et 2 et on soustrait à cette intégrale la valeur de l'intégrale 4 (équivalent à 1H vinylique du styrène).

On utilise alors les intégrations relatives de chaque monomère ramenées à un proton vinylique du styrène.

$$\text{On a donc : } I_0 = \frac{I_{\text{aromatiques du styrène}}}{5}$$

Pour le styrène, le pic servant au suivi de la conversion est le proton vinylique à 5,2-5,3 ppm

$$(\text{pic noté 4}). \text{ On a alors : } I_{S,0} = I_{\text{vinylique du styrène}} \text{ et } x_{S,0} = \frac{I_{S,0}}{I_0}$$

Pour l'acrylate de *n*-butyle, le pic servant au suivi de la conversion est celui contenant les deux protons vinyliques à 6,1-6,2 ppm (pic noté 2). On a alors : $I_{BA,0} = I_{\text{vinyliques de BA}}$ et

$$x_{BA,0} = \frac{I_{BA,0}}{I_0}$$

Les mêmes calculs sont effectués sur le spectre à la fin de la copolymérisation. Ainsi, on obtient :

$$x_{S,t} = \frac{I_{S,t}}{I_t} \text{ et } x_{BA,t} = \frac{I_{BA,t}}{I_t}$$

Les conversions sont ainsi calculées à un temps donné comme suit :

$$\boxed{x_S = \frac{x_{S,0} - x_{S,t}}{x_{S,0}}} \quad \text{et} \quad \boxed{x_{BA} = \frac{x_{BA,0} - x_{BA,t}}{x_{BA,0}}}$$

Annexe 5 : Publications Scientifiques

1. Chem. Eng. Sci. 2007, 62 (18-20), 5245-5250

High Temperature Nitroxide-Mediated Radical Polymerization in a Continuous Microtube Reactor: Towards a Better Control of the Polymerization Reaction.

Rosenfeld, C; Serra, C.; Brochon, C.; Hadziioannou, G.

Abstract

Nitroxide-mediated radical polymerization (NMRP), in a continuous microtube reactor of 900 μm inner diameter, of styrene and n-butyl acrylate at high temperature has been performed. The influence of the microsystem reactor on the control of the polymerization reaction was investigated and compared to a conventional labscale batch reactor. The main advantage of this microsystem is its ability to handle highly exothermic chemical reactions because of its high surface to volume ratio and the possibility to carry out the polymerization process in homogeneous conditions due to its small characteristic length. The discrepancy between microtube and batch reactors increases as the exothermicity of the monomer increases. In almost all experiments, the microtube reactor gives smallest polydispersity indices. Thus, the use of microstructured reactors can significantly improve the control of the polymerization.

2. Macromol. React. Eng. 2007, 1 (5), 547-552

Continuous Online Rapid Size Exclusion Chromatography Monitoring of Polymerizations - CORSEMP.

Rosenfeld, C; Serra, C.; O'Donohue, S.; Hadziioannou, G.

Abstract

We report the development of a new method for online characterization of polymers, termed Continuous Online Rapid Size-Exclusion Chromatography Monitoring of Polymerizations (CORSEMP). It consists of automatic samplings, dilutions and injections every 12 minutes of polymers synthesized in continuous flow. The system allows molecular weight and molecular weight distribution of polymers to be monitored 'near real-time' by means of a chromatographic column. This technique is well adapted to assessment of the effects of stepwise modifications of operating conditions over the dynamics of the reactor by running high-throughput experiments and shows itself to be a convenient tool for polymer library synthesis.

3. Récents Progrès en Génie des Procédés, 2007, Numéro 96

Utilisation de Systèmes Microfluidiques pour la Synthèse de Copolymères à Blocs : Influence du Mélange et des Conditions Opératoires sur le Contrôle de la Distribution des Masses Molaires.

Rosenfeld, C; Serra, C.; Brochon, C.; Hadziioannou, G.

Résumé

Le présent travail a pour but l'étude de copolymérisations radicalaires contrôlées par les nitroxydes dans deux micro-réacteurs tubulaires de 900 μm de diamètre interne connectés en série. Le premier bloc du copolymère est synthétisé dans un premier micro-réacteur tubulaire puis mélangé avec le comonomère dans un micro-mélangeur avant d'être copolymérisé dans un second micro-réacteur tubulaire. L'influence de la nature du système microfluidique utilisé (micro-réacteur tubulaire suivi d'un micro-mélangeur de type bilamination comme une jonction Té ou de type multilamination) sur le contrôle de la distribution des masses molaires du copolymère synthétisé est comparée avec les résultats obtenus dans un réacteur fermé classique. Le principal avantage de ces systèmes microfluidiques réside dans leur grand rapport surface sur volume, ce qui les rend particulièrement adaptés à la mise en œuvre de réactions chimiques fortement exothermiques telles que les polymérisations. Par ailleurs, leur très faible longueur caractéristique permet des transferts diffusionnels rapides et garantit ainsi l'homogénéité du milieu réactionnel au sein du système. Les expériences menées ont montré que le micro-réacteur tubulaire couplé au micro-mélangeur à multilamination permettait l'obtention de copolymères ayant la plus faible polydispersité. Il est ainsi démontré que l'utilisation de systèmes microfluidiques améliore sensiblement le contrôle de la copolymérisation.

4. Chem. Eng. J. 2008, 135 (S1), S242-246

Use of Micromixers to Control the Molecular Weight Distribution in Continuous Two-Stage Nitroxide-Mediated Copolymerizations.

Rosenfeld, C; Serra, C.; Brochon, C.; Hessel, V.; Hadziioannou, G.

Abstract

The synthesis of poly(n-butyl acrylate)-block-poly(styrene) copolymers by nitroxide-mediated radical polymerization (NMRP) in two serial continuous microtube reactors have been performed. The influence of the micromixer used to mix the first block with the second monomer, either an interdigital multilamination micromixer or a T-junction, on the control of the polymerization reaction as well as the copolymerization temperature was investigated. Results were compared with those obtained in a macroscale batch reactor. The main advantage of interdigital micromixers is their ability to achieve an efficient and intimate mixing between a viscous (first block) and a liquid (comonomer) fluid due to the small film thicknesses of the lamellae. In all experiments, the microtube reactors coupled with a multilamination micromixer give the narrowest molecular weight distributions, which implies that the control of the copolymerization reaction is improved.

Résumé

Le présent travail a pour but l'étude de la polymérisation et de la copolymérisation radicalaires contrôlées par le nitroxyde TIPNO en procédé continu dans un système microfluidique comportant un ou deux micro-réacteurs tubulaires en série. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus dans un procédé classique utilisant un réacteur fermé. Les masses molaires ainsi que les indices de polymolécularité des (co)polymères sont suivis en ligne à l'aide d'une chromatographie d'exclusion stérique placée en aval des micro-réacteurs. Suivant le monomère polymérisé, différents comportements sont observés. Pour la polymérisation du styrène, la réduction de la dimension caractéristique du réacteur ne semble pas avoir d'effet sur les résultats de la polymérisation. Au contraire, le contrôle de la polymérisation d'un monomère tel que l'acrylate de *n*-butyle, est très influencé par les dimensions du réacteur. Ainsi, le contrôle est uniquement assuré en système microfluidique. Pour la synthèse du copolymère à blocs, le comonomère liquide est mélangé avec la solution visqueuse de premier bloc au niveau d'une jonction en T ou d'un micro-mélangeur. Différentes géométries et différents principes de mise en contact ont été étudiés. Pour les micro-mélangeurs à multilamination de flux, il existe une relation affine entre les indices de polymolécularité des copolymères et le nombre de Reynolds. Ainsi, les résultats obtenus montrent qu'en plus des conditions de synthèse, le choix de la géométrie et des dimensions du micro-mélangeur est essentiel dans le contrôle de la copolymérisation (masses molaires, indices de polymolécularité...).

Mots-Clés : micro-réacteur – polymérisation – mélange – copolymères – systèmes microfluidiques – diffusion – nitroxyde – procédés

Abstract

The aim of this work is to study TIPNO-mediated polymerization and copolymerization in a microfluidic device composed of one or two serial continuous microtube reactors. The results are compared to those obtained in conventional batch reactor. Molecular weights and polydispersity indices of (co)polymers are continuously online monitored by size exclusion chromatography. According to the polymerized monomer, different behaviors are observed. For styrene polymerization, the reduction of the characteristic length of the reactor does not seem to affect the control over the polymerization. Conversely, the control of the *n*-butyl acrylate polymerization, is significantly affected by the reactor's dimensions. The control is only maintained in the microfluidic device. Concerning the synthesis of block copolymers, the liquid comonomer is mixed with the viscous first block solution by means of a T-junction or a microstructured mixer. Different geometries and mixing principles have been studied. For multilamination micromixers, the polydispersity index of the copolymers follows a linear relationship with the Reynolds number. Thus, beside the operating conditions, the choice of the micromixer geometry and dimension is essential to control the copolymerization (molecular weights, polydispersity indices...).

Keywords: microreactor – polymerization – mixing – copolymers –microfluidic devices – diffusion – nitroxide – processes