



Titre: Etude de la copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle
Title:

Auteur: Cristina Georgiana Burac
Author:

Date: 1998

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Burac, C. G. (1998). Etude de la copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/6878/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/6878/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Pierre Bataille
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

NOTE TO USERS

This reproduction is the best copy available

UMI

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**ÉTUDE DE LA COPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION
DE L'ACÉTATE DE VINYLE ET DE L'ACRYLATE DE BUTYLE**

**CRISTINA BURAC
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)**

Septembre 1998

© Cristina Burac, 1998.



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-38661-9

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

**ÉTUDE DE LA COPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION
DE L'ACÉTATE DE VINYLE ET DE L'ACRYLATE DE BUTYLE**

présenté par: BURAC Cristina

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. JOLICOEUR Mario, Ph.D., président

M. BATAILLE Pierre, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. LAFLEUR Pierre, Ph.D., membre

À ma famille

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Dr. Pierre BATAILLE, professeur au Département de Génie Chimique de l'École Polytechnique de Montréal et directeur de recherche, pour les discussions techniques, pour les conseils qu'il m'a donnés sur la rédaction du présent mémoire et aussi pour le support accordé pour mes études à l'École Polytechnique de Montréal.

J'aimerais aussi remercier M. Saïd POORMAHDIAN, étudiant au doctorat à l'École Polytechnique de Montréal pour ses conseils et pour son aide.

J'aimerais également remercier les techniciens Carol PAINCHAUD et Robert DELISLE pour leur aide dans le laboratoire.

RÉSUMÉ

Le latex d'acétate de vinyle est d'un très grand intérêt car il est utilisé dans plusieurs applications industrielles. La copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle avec des esters insaturés tel l'acrylate de butyle a été souvent étudiée. Ceci, en effet, a permis d'élargir la plage d'utilisation de l'acrylate de vinyle.

La cinétique de la polymérisation pour l'acétate de vinyle présente des déviations importantes par rapport aux théories classiques de Harkins-Smith-Ewart, à cause des propriétés particulières de l'acétate de vinyle: solubilité dans l'eau de 290 mM et réactivité (r_1) de 0.024. À cause de la grande solubilité dans l'eau de l'acétate de vinyle, une nucléation homogène prend place dans la phase aqueuse, qui rivalise avec la nucléation micellaire.

La copolymérisation de l'acétate de vinyle avec des acrylates implique d'importants problèmes à cause de leurs valeurs très différentes pour leur solubilité dans l'eau ainsi que leurs réactivités. Pour l'acrylate de butyle la solubilité dans l'eau est de 11mM et sa réactivité (r_2) est de 10.7.

La copolymérisation en émulsion peut être effectuée dans un réacteur fermé (cuvée), semi-continu ou en continu. Une copolymérisation effectuée dans un réacteur cuvette donne des copolymères hautement hétérogènes en ce qui concerne leur composition et leur microstructure, ce qui peut être évité en utilisant le procédé plus complexe de copolymérisation en procédé semi-continu.

Les objectifs de ce travail sont d'obtenir un copolymère d'acétate de vinyle et d'acrylate de butyle dont la composition lors de la polymérisation serait contrôlée et d'établir l'influence de cette composition sur certaines propriétés du copolymère: conversion, taux de polymérisation, taille de particule, température de transition vitreuse. Pour atteindre ces objectifs, la copolymérisation de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle a été effectuée dans un réacteur semi - continu, à des paramètres d'opération préalablement fixés. Les variables d'opération sont la façon d'ajout de l'acétate de vinyle, le débit d'ajout de l'acrylate de butyle dans le réacteur, ainsi que le rapport volumique des deux monomères.

Le copolymère obtenu a eu, dans tous les cas, une structure homogène, tel qu'indiqué par une seule température de transition vitreuse (T_v). La valeur de la température de transition vitreuse est en fonction de la composition molaire du latex. La conversion maximale obtenue a été environ 90% dans toutes les expériences, après deux heures de réaction, intermédiaire entre une conversion obtenue habituellement dans un réacteur en cuvette et un réacteur continu, d'après les données de la littérature. Par contre, la variation en temps de la conversion est en fonction de la manière d'ajout des monomères.

La composition molaire du latex a été déterminée par analyse spectroscopique RMN; les résultats ont démontré sa dépendance de la recette utilisée et de la façon d'ajout de l'acétate de vinyle dans le réacteur.

Importante pour les applications industrielles du latex, la taille moyenne des particules dans le latex a été déterminée par spectroscopie laser. Les résultats indiquent que la taille des particules est en fonction de la composition molaire et par conséquent, de la façon d'ajout des monomères dans la réaction.

ABSTRACT

The emulsion copolymerization of Vinyl Acetate with non-saturated esters, like Butyl Acrylate, has been often investigated. This has allowed finding new applications for this family of copolymers.

The kinetics of polymerization of Vinyl Acetate deviates considerably from the classical Harkins-Smith-Ewart theory, due to the particular physical characteristics of Vinyl Acetate: water solubility of 290mM and reactivity of 0.024. Due to the high water solubility of Vinyl Acetate monomer, homogenous nucleation in the water phase occurs and competes with micellar nucleation.

The copolymerization of Vinyl Acetate with acrylates encounters important problems in relation with the large discrepancy in their water solubility and reactivity ratios. For the Butyl Acrylate monomer, the water solubility is 11mM and the reactivity ratio is 10.7.

The emulsion polymerization can be carried out using batch, semi-continuous or continuous processes. By batch polymerization process, a wide heterogeneity in composition and microstructure is obtained, which can be avoided by using a more complex process of semi-continuous polymerization. The aim of this present work is to obtain a Vinyl Acetate-Butyl Acrylate copolymer with a controlled composition and to investigate the influence of this composition on some of the copolymer properties: conversion, glass-transition temperature, particle size and molar composition.

In order to reach this objective, the copolymerization of Vinyl Acetate with Butyl Acrylate was carried out in a semi-continuous reactor, at predetermined operation parameters. Among these parameters we can mention the way in which the Vinyl Acetate was added in the reactor and the rate of feeding for the Butyl Acrylate.

A homogenous copolymer was obtained in each case, as indicated by a single glass-transition temperature. This glass-transition temperature however depends on the latex molar composition.

About 90% conversion was obtained for each experiment, after two-hour reaction. This conversion is about half way between a batch process conversion and a continuous process conversion. The variation of conversion with time was shown to depend on the way in which the Vinyl Acetate monomer was added in the reactor.

The molar compositions of latexes have been studied by ^1H RMN; the results proved dependence on the recipe and on the way in which the Vinyl Acetate monomer was added in the reactor.

An important characteristic for the latex applications, the particle size was determined by using a laser light scattering goniometer. The results show that the particle size depends on the molar composition of latex and consequently on the way in which the Vinyl Acetate monomer was added in the reactor.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	IV
REMERCIEMENTS.....	V
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT.....	VIII
TABLE DES MATIÈRES.....	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XIV
LISTE DES FIGURES.....	XV
LISTE DES ANNEXES.....	XVI
LISTE DES SIGLES ET ABBREVIATIONS.....	XVII
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....	1
1.1 GÉNÉRALITÉS SUR LA POLYMÉRISATION EN ÉMULSION.....	1
1.2 THÉORIES.....	2
1.3 VARIABLES AFFECTANT LA POLYMÉRISATION EN ÉMULSION... 7	
13.1 VARIABLES CHIMIQUES.....	7
1.3.2 VARIABLES OPÉRATIONNELLES.....	9
1.4 TYPES DE RÉACTEURS.....	10
1.5 OBJECTIF.....	14

CHAPITRE 2 : ÉTUDE DE LA POLYMÉRISATION EN ÉMULSION DE L'ACÉTATE DE VINYLE ET DE L'ACRYLATE DE BUTYLE..	15
2.1 PARTICULARITÉS DE L'ACÉTATE DE VINYLE.....	15
2.2 REVUE DE LA LITTÉRATURE SUR LA POLYMÉRISATION EN ÉMULSION DE L'ACÉTATE DE VINYLE.....	16
2.3 COPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DE L'ACÉTATE DE VINYLE ET DE L'ACRYLATE DE BUTYLE.....	20
2.3.1 REVUE DE LA LITTÉRATURE SUR LA COPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DE L'ACÉTATE DE VINYLE ET DE L'ACRYLATE DE BUTYLE.....	22
CHAPITRE 3 : DESCRIPTION DU MONTAGE ET DE LA PROCÉDURE D'OPÉRATION.....	27
3.1 DESCRIPTION DU RÉACTEUR EXPÉRIMENTAL.....	27
3.2 PROCÉDURE D'OPÉRATION.....	29
3.2.1 RECETTE DE BASE.....	29
3.2.2 CONDITIONS D'OPÉRATIONS.....	30
3.2.3 PROCÉDÉ DE RÉALISATION D'UN ESSAI TYPE.....	33
3.3 MÉTHODES D'ANALYSE.....	36

3.3.1 DÉTERMINATION DE LA CONVERSION PAR ANALYSE GRAVIMETRIQUE.....	36
3.3.2 DÉTERMINATION DES TEMPÉRATURES DE TRANSITION VITREUSES PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFÉRENTIELLE.....	37
3.3.3 DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION MOLAIRE DU LATEX PAR ANALYSE SPECTROSCOPIQUE RMN.....	38
3.3.4 DÉTERMINATION DE LA GROSSEUR DES PARTICULES PAR SPECTROSCOPIE LASER.....	39
3.3.5. TENTATIVE DE DÉTERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE.....	40
CHAPITRE 4 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	41
4.1 INTRODUCTION.....	41
4.2 ERREUR EXPÉRIMENTALE.....	41
4.3 CONVERSION.....	48
4.4 TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE.....	60
4.5 COMPOSITION MOLAIRE.....	67
4.6 GROSSEUR DES PARTICULES.....	74
4.7 MASSE MOLAIRE.....	80
CHAPITRE 5 : CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....	81
5.1 CONCLUSION.....	81
5.2 RECOMMANDATIONS.....	83

RÉFÉRENCES.....	84
------------------------	-----------

ANNEXES.....	90
---------------------	-----------

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 : Recette pour la copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle.....	25
Tableau 3.2 : Paramètres variables pour la polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle.....	31
Tableaux A.1 à A.9 : Variations de la conversion en fonction du temps.....	121 - 125
Tableaux B.1 et B.2 : Variation de la T_v versus la composition molaire du latex.....	127-128
Tableaux C.1 à C.3 : Compositions molaires du latex déterminées par analyse RMN.....	130 - 132
Tableau C4 : Variation de la composition molaire instantanée du latex (m) en temps.....	133
Tableau D1 : Distribution de la taille moyenne des particules en temps.....	135
Tableau D2 : Variation de la taille des particules en temps pour différentes expériences.....	136
Tableau E1 : Calibration de la tête numéro 1 de la pompe.....	138
Tableau E2 : Calibration de la tête numéro 2 de la pompe.....	140
Tableau E3 : Calibration de la tête numéro 3 de la pompe.....	142

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Étapes de la polymérisation selon la théorie de Harkins.....	3
Figure 1.2: Réacteurs utilisés pour la polymérisation en émulsion.....	13
Figure 3.1: Réacteur semi-continu pour la copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle (AV) et de l'acrylate de butyle (AB).....	28
Figure 3.2: Spectre RMN.....	38
Figure 4.1 à 4.6 : Expériences de reproductibilité; erreur expérimentale.....	42-47
Figure 4.7 à 4.16: Variations de la conversion en fonction du temps.....	49 - 58
Figure 4.17 à 4.20: T_v versus les compositions molaires du latex.....	63 - 66
Figure 4.21: Variation de la composition molaire du copolymère en fonction du temps.....	69
Figure 4.22 à 4.25: Variations de la composition molaire instantanée (m) en fonction du temps.....	70 - 73
Figure 4.26 à 4.29 : Variations de la taille des particules en fonction du temps.....	79 - 82
Figure 4.30 : Variations de la taille moyenne des particules du latex vs. la composition molaire du latex.....	79
Figure A.1 à A.27 : Variations de la conversion en fonctions du temps.....	94 - 120
Figure E.1 : Calibration de la tête numéro 1 de la pompe.....	139
Figure E.2 : Calibration de la tête numéro 2 de la pompe.....	141
Figure E.3 : Calibration de la tête numéro 3 de la pompe.....	143

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A: CALCUL DE LA CONVERSION MASSIQUE	
RÉSULTATS DE LA CONVERSION MASSIQUE EN FONCTION	
DU TEMPS.....	90
 ANNEXE B: RÉSULTATS POUR LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION	
VITREUSE.....	126
 ANNEXE C: RÉSULTATS POUR LA COMPOSITION MOLAIRE DU	
LATEX.....	129
 ANNEXE D: RÉSULTATS POUR LA TAILLE DE PARTICULES.....	134
 ANNEXE E: CALIBRATION DE LA POMPE.....	137
 ANNEXE F: PROTOCOLE POUR L'UTILISATION DE L'ACÉTATE DE	
VINYLE ET DE L'ACRYLATE DE BUTYLE DANS LE	
LABORATOIRE A-641.....	144

LISTE DES SIGLES ET ABBRÉVIATIONS**SIGLES**

a	Aire interfaciale
C_p	Concentration moyenne des radicaux dans les particules
C_w	Concentration des radicaux dans la phase aqueuse
E	Émulsifiant
I	Initiateur
k_d	Constante de vitesse de dissociation de l'initiateur
k_p	Constante de vitesse de propagation
k_t	Constante de vitesse de terminaison
k_{tp}	Constante de vitesse de terminaison dans les particules
M	Monomère
N	Nombre de particules de polymère
n	Nombre de radicaux par particule de polymère
R_l	Vitesse de formation des radicaux oligomères
R_i	Taux de génération de radicaux libres
R_c	Vitesse de capture d'un oligomère par une particule
R_p	Taux de polymérisation
r_1	Réactivité de l'acétate de vinyle par rapport à l'acrylate de butyle
r_2	Réactivité de l'acrylate de butyle par rapport à l'acétate de vinyle
T_v	Température de transition vitreuse
t	Temps

τ_p	Durée moyenne de vie d'un radical en croissance
V	Volume de la phase aqueuse
V_p	Volume total des particules de polymère
ρ	Vitesse de formation de radicaux par ml d'eau
ρ'	Vitesse globale d'entrée des radicaux

ABBREVIATIONS

G.P.C.	Chromatographe par perméation sur gel
S.L.S.	Sulfate lauryle de sodium
C.M.C.	Concentration micellaire critique
T.H.F.	Tetrahydrofurane
D.S.C.	Differential Scanning Calorimeter
L.L.S.	Laser Light Scattering
AB	Acrylate de butyle
AV	Acétate de vinyle
conv.	Conversion
l	Litre
min	Minutes
g	Grammes
no.	Numero
rot.	Rotations

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 GÉNÉRALITÉS SUR LA POLYMÉRISATION EN ÉMULSION

Les émulsions trouvent toujours de nouvelles applications. Une des premières références sur les émulsions a été enregistrée par Galen (131-201), un physicien grec [1]. Depuis, la science d'émulsions s'est beaucoup développée. Parmi les utilisations les plus connues des émulsions on peut citer la fabrication d'adhésifs, de peintures et de cosmétiques, le traitement du papier, ainsi que dans le domaine pharmaceutique et médical.

Dans le domaine de la peinture, par exemple, on a tendance à remplacer les peintures à base d'huile avec des émulsions à base d'eau à cause des effets des solvants sur l'environnement. L'utilisation d'eau, comme milieu de dispersion, en plus de diminuer les coûts, on réduit considérablement le danger d'explosion.

D'autre part, les émulsions sont assez difficile à obtenir. Une petite variation de la température, de la vitesse d'agitation ou la présence d'impuretés peut avoir comme résultat une émulsion non-stable. La production d'une émulsion bonne et stable est un procédé qui nécessite de très hautes connaissances et une technique particulière.

La polymérisation en émulsion est un procédé de polymérisation radicalaire en chaîne; elle consiste à polymériser les monomères sous forme de dispersions colloïdales. Le produit obtenu s'appelle latex et il est utilisé le plus souvent comme tel; il peut être utilisé aussi après la précipitation du polymère.

Le système initial de polymérisation contient de l'eau comme phase continue, les monomères, l'agent émulsifiant et l'amorceur soluble dans l'eau. On peut trouver également d'autres constituants dans le système, comme les agents de transfert, par exemple.

1.2 THÉORIES

La cinétique de la polymérisation en émulsion est basée sur le modèle qualitatif de Harkins [2] et sur le modèle quantitatif de Smith et Ewart [3]. D'autres chercheurs ont complété ces théories: Poehlein [4, 5, 6] et Fitch [7].

Théorie de Harkins [2]

La représentation des étapes d'une polymérisation en émulsion idéale, selon les hypothèses d'Harkins, se trouve dans la figure 1.1.

Le milieu initial de polymérisation est composé de l'eau (phase continue), monomère(s), un agent tensioactif et un amorceur. L'eau agit comme milieu dispersant pour les particules colloïdales finales et comme milieu de transfert pour la chaleur émise durant le procédé de polymérisation. Le monomère est dispersé dans l'eau par agitation mécanique. Le rôle de l'agent émulsifiant est de stabiliser les phases organiques dans l'eau pour former une émulsion de particules colloïdales.

Les monomères, insolubles ou très peu solubles dans l'eau, sont localisés dans des gouttelettes des monomères (la plus grande fraction) ou dans des micelles, de petits agrégats colloïdaux formés par l'agent tensioactif qui agit grâce au caractère

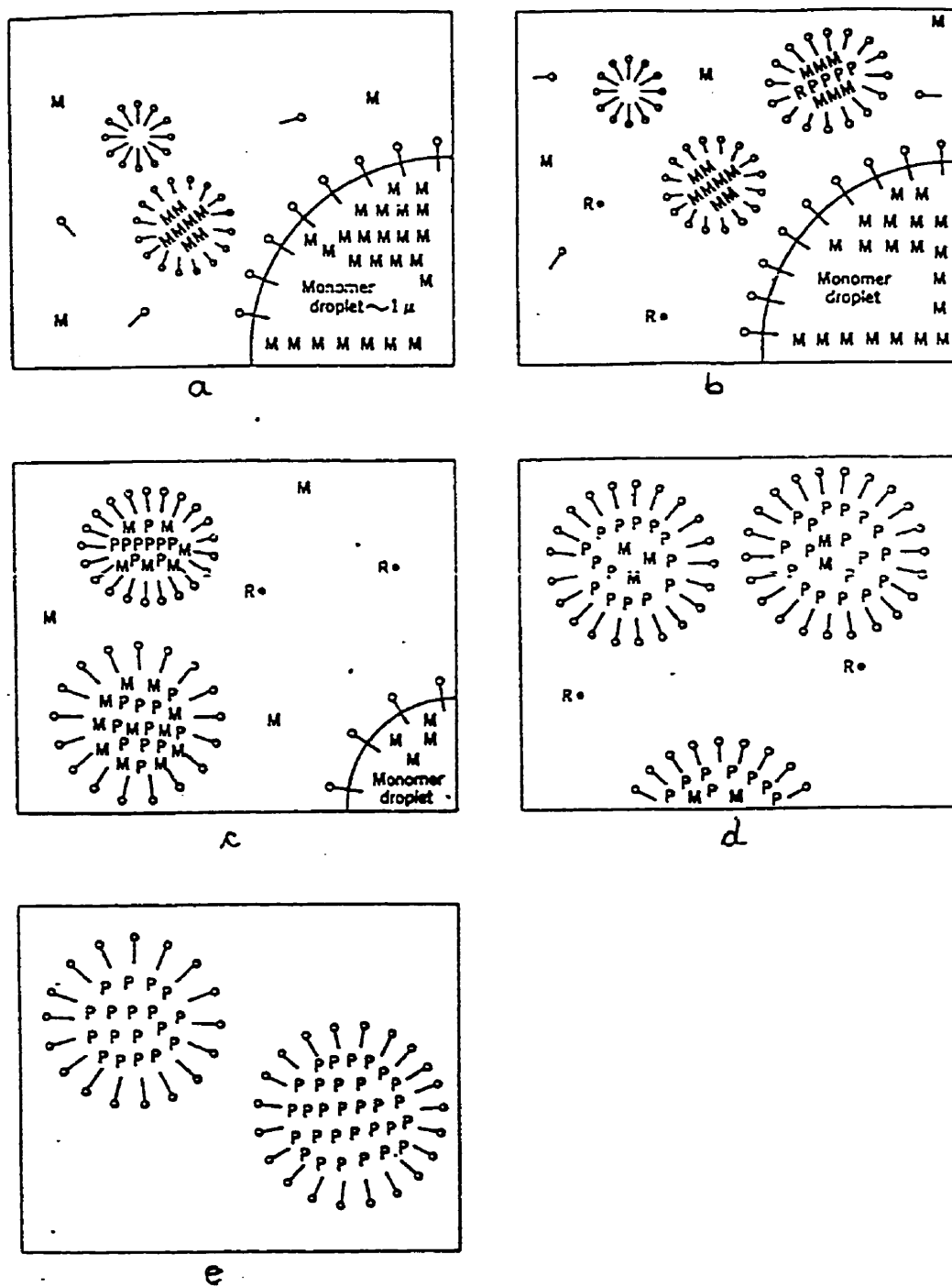


Figure no.1.1- Étapes de la polymérisation selon la théorie de Harkins

amphipatique de ses molécules possédant à la fois des segments hydrophiles et des segments hydrophobes. Une très petite quantité des monomères se dissout dans l'eau. Les gouttelettes des monomères sont stabilisées par les molécules d'agent tensioactif adsorbées à leur surface et leur taille dépend de la vitesse d'agitation.

D'après Harkins, lors de la réaction de polymérisation en émulsion, trois étapes sont à considérer:

Étape 1

Sous l'effet de la température, l'amorceur présent dans la phase aqueuse se décompose en radicaux libres qui pénètrent dans les micelles. Puisqu'il est insoluble dans le monomère, il ne peut pas pénétrer dans les gouttelettes de monomères. Pour un monomère peu soluble dans l'eau, la polymérisation en solution est aussi possible, mais elle n'est pas significative. Ainsi, les radicaux initient la polymérisation surtout à l'intérieur des micelles, avec une vitesse très importante vu la haute concentration. Ils transforment les micelles chargées de monomère en petites particules de polymère dans un temps très court.

Étape 2

À mesure que la réaction de polymérisation avance, les micelles grossissent par l'addition du monomère provenant de la phase aqueuse dont la concentration est maintenue constante par la dissolution du monomère venant des gouttelettes. L'agent tensioactif libre et celui qui forme des micelles vides est adsorbé à la surface des micelles dans lesquelles a lieu la polymérisation. Le nombre de particules nucléées est maximum quand tout l'agent tensioactif disponible a été adsorbé à la surface des particules de latex. À une conversion de 10-20% la concentration du tensioactif tombe

sous la concentration critique des micelles (C.M.C.). Les micelles inactives deviennent alors instables et disparaissent.

Dans cette étape, le taux de polymérisation est constant; le volume des particules augmente, leur nombre demeure presque le même. La concentration du monomère dans la particule est constante.

Étape 3

Les gouttelettes de monomère alimentent les micelles par diffusion dans la phase aqueuse, jusqu'à la disparition des gouttelettes. Le taux de polymérisation diminue jusqu'à 100% conversion. La réaction de polymérisation va s'arrêter lorsque tout le monomère est consommé.

Le latex final est formé des particules de polymère ayant des diamètres entre 500 et 1000 Å, intermédiaire entre la taille des micelles et celle des gouttelettes de monomère initiales.

Théorie de Smith et Ewart [3]

Le modèle cinétique de Smith et Ewart est, en grande partie, basé sur les hypothèses d'Harkins. Ils ont obtenu des équations permettant de déterminer la vitesse d'apparition des radicaux libres, le taux de polymérisation, le degré de polymérisation et le nombre total de particules de polymère.

Théorie de Poehlein [4, 5, 6]

Poehlein et Song ont développé une théorie pour la cinétique de la polymérisation du styrène, sans émulsifiant, théorie qui a été considérée appropriée aussi pour la polymérisation du N-Butyle Methacrylate [8]. Il s'agit d'une cinétique à deux étapes : la première étape est caractérisée par la génération d'un grand nombre de particules oligomères qui ressemblent à des micelles. Ces particules vont perdre leur stabilité et vont coalescer à la fin de cette étape, quand la stabilité colloïdale diminue à cause de la formation de particules de grande masse molaire. La deuxième étape commence avec une diminution du nombre de particules, dû à la coagulation et continue par un équilibre dynamique entre la nucléation des particules et la coalescence.

Théorie de Fitch (nucléation homogène) [7]

L'approche théorique proposée de Fitch est basée sur les conditions suivantes:

- Le monomère est partiellement soluble dans l'eau;
- L'agent tensioactif se trouve dans le système dans une faible concentration.
- Le modèle de nucléation proposé suit le même schéma que celui de Harkins, mais les radicaux libres ne pénètrent pas dans les micelles. Ils grossissent dans la phase aqueuse et forment un oligomère qui précipite sur lui-même pour former une particule de polymère, stabilisé par l'agent tensioactif. La réaction de polymérisation va continuer à l'intérieur de ces particules, par l'entrée des nouveaux radicaux et par le transfert du monomère présent dans les gouttelettes. À l'intérieur des micelles ne se passe rien, elle jouant seulement le rôle de fournisseurs d'agent tensioactif.

Dans cette théorie, il y a deux cas possibles:

- le radical oligomère précipite sur lui-même et forme une particule de polymère;
- le radical pénètre une particule de polymère antérieurement formé. Dans ce cas, la vitesse de génération des particules peut s'exprimer:

$$\frac{dN_p}{dt} = R_i - R_c$$

où R_i est la vitesse de formation des radicaux oligomères et R_c est la vitesse de capture de l'oligomère par une particule de polymère déjà formé.

Le modèle de nucléation homogène proposé par Fitch semble s'approcher plus de la vérité pour des monomères comme l'acétate de vinyle et le méthacrylate de méthyle.

1.3 VARIABLES AFFECTANT LA POLYMÉRISATION EN ÉMULSION

Il y a deux types de variables qui peuvent influencer la polymérisation en émulsion: variables chimiques et variables opérationnelles.

1.3.1 Variables chimiques

Il a été démontré que ce type de polymérisation est très sensible aux *inhibiteurs* comme l'oxygène et aux *impuretés*, qui affectent le déroulement du procédé et les propriétés du latex.

Les agents tensioactifs jouent un rôle primordial, le type et la concentration d'émulsifiant étant décisifs dans la polymérisation en émulsion.

La vitesse de polymérisation dépend de la *concentration d'émulsifiant*, d'après l'équation :

$$R_p = k \left(\sqrt[3]{[I]^2} \right) \left(\sqrt[3]{[E]^3} \right) ([M])$$

où R_p est la vitesse de polymérisation, k est la constante de réaction, $[I]$ est la concentration d'initiateur, $[E]$ est la concentration d'émulsifiant et $[M]$ est la concentration du monomère dans les particules. Expérimentalement, une augmentation de la concentration d'émulsifiant entraîne une augmentation dans la vitesse de réaction.

Si la concentration de l'émulsifiant est faible, les effets suivants peuvent être observés:

- augmentation de la taille des particules;
- coagulation des particules de latex (quantité d'émulsifiant insuffisante);
- diminution du nombre de particules;
- diminution du taux de polymérisation;
- diminution de la conversion finale.

Une augmentation de la concentration d'agent tensioactif entraîne:

- augmentation du nombre des particules de latex;
- diminution de la taille des particules;
- augmentation du taux de polymérisation;
- augmentation de la conversion finale.

La quantité optimale d'agent émulsifiant est donc établie en conformité avec le produit désiré.

Le type d'émulsifiant contribue, lui aussi, dans le procédé de polymérisation en émulsion. Par exemple, un émulsifiant anionique donne d'habitude un taux de polymérisation plus élevé qu'un émulsifiant non-ionique.

Le type et la concentration d'initiateur exercent aussi un effet important sur le déroulement de la polymérisation en émulsion. Ainsi, un initiateur redox va causer une augmentation de la vitesse de polymérisation et va permettre de travailler à une température plus faible. La concentration de l'initiateur a un effet sur la vitesse de

polymérisation, sur la conversion finale, sur le nombre de particules formées et sur le degré de polymérisation [12-14].

Enfin, *la concentration initiale en monomère* a un certain effet dans la polymérisation, de sorte qu'une augmentation donne une augmentation de la vitesse de polymérisation et du nombre des particules [12, 15].

1.3.2 Variables opérationnelles

Les plus importantes variables d'opération sont la température et le degré d'agitation.

La température joue un rôle assez important dans la polymérisation en émulsion, influençant la stabilité des émulsions, le taux de décomposition de l'initiateur, la solubilité de l'agent tensioactif et le taux d'avancement de la réaction.

Quelques travaux ont étudié l'effet de la vitesse d'agitation [18-20]. Généralement, la vitesse d'agitation doit être assez élevée pour disperser la phase du monomère en gouttelettes, mais pas trop, pour ne pas créer une force de cisaillement qui peut provoquer la coagulation du produit final.

Si une faible agitation est employée lors de l'émulsification, les gouttelettes formées seront peu nombreuses, donc une relativement petite quantité d'émulsifiant sera utilisée pour les stabiliser. Ainsi, le nombre de micelles augmentera et plus des particules de polymère seront générées. La vitesse de réaction sera plus importante, mais pour la stabilité des particules une quantité d'émulsifiant plus grande sera nécessaire. S'il n'y a pas suffisamment émulsifiant présent à la surface des gouttelettes, elles finiront par coalescer.

Une trop forte agitation peut avoir comme résultat l'apparition d'un grand nombre de gouttelettes de monomère, de petite taille, qui nécessiteront une grande quantité d'agent

tensioactif, afin de maintenir la stabilité d'émulsion. Le nombre des micelles diminuera, ainsi que la stabilité des particules de polymère qui se forment.

1.4 TYPES DE RÉACTEURS UTILISÉS DANS LA POLYMÉRISATION EN ÉMULSION

Le procédé de polymérisation en émulsion peut s'effectuer dans plusieurs types de réacteurs (figure 1.2) qui se différencient par les modes d'opération: alimentation des matières premières, récupération du latex, contrôle de la température, influence de l'agitation ou du régime d'écoulement.

Réacteur de type cuvette (fermé)

Pour effectuer une polymérisation dans un réacteur fermé (Figure 1.2 a), tous les ingrédients, sauf l'amorceur (monomère(s), eau et émulsifiant), sont introduits et mélangés dans une cuve, à température constante. De l'azote barbote tout le temps durant la préparation de l'émulsion, ainsi qu'au cours de la réaction, l'atmosphère d'azote est maintenue afin d'empêcher la présence d'oxygène (inhibiteur pour la réaction de polymérisation). Quand l'émulsion est stable, après un certain temps d'agitation, l'amorceur est ajouté et il déclenche la polymérisation. Une nouvelle polymérisation peut prendre place après la récupération du produit final et le lavage du réacteur.

Réacteur semi-continu (C.S.T.R.)

Ce type de réacteur (Figure 1.2 b) permet l'alimentation préférentielle des ingrédients pour la polymérisation en émulsion. Deux procédés semi-continus sont utilisés plus souvent dans l'industrie [19]:

- une partie du monomère, l'eau, l'émulsifiant et l'amorceur sont introduits dans le réacteur en début de la polymérisation et l'autre partie du monomère est ajoutée continuellement à mesure que la réaction avance;
- une partie d'émulsion, contenant tous les réactifs, est introduite dans le réacteur et l'autre partie est ajoutée graduellement, sous forme d'émulsion.

Réacteur en continu

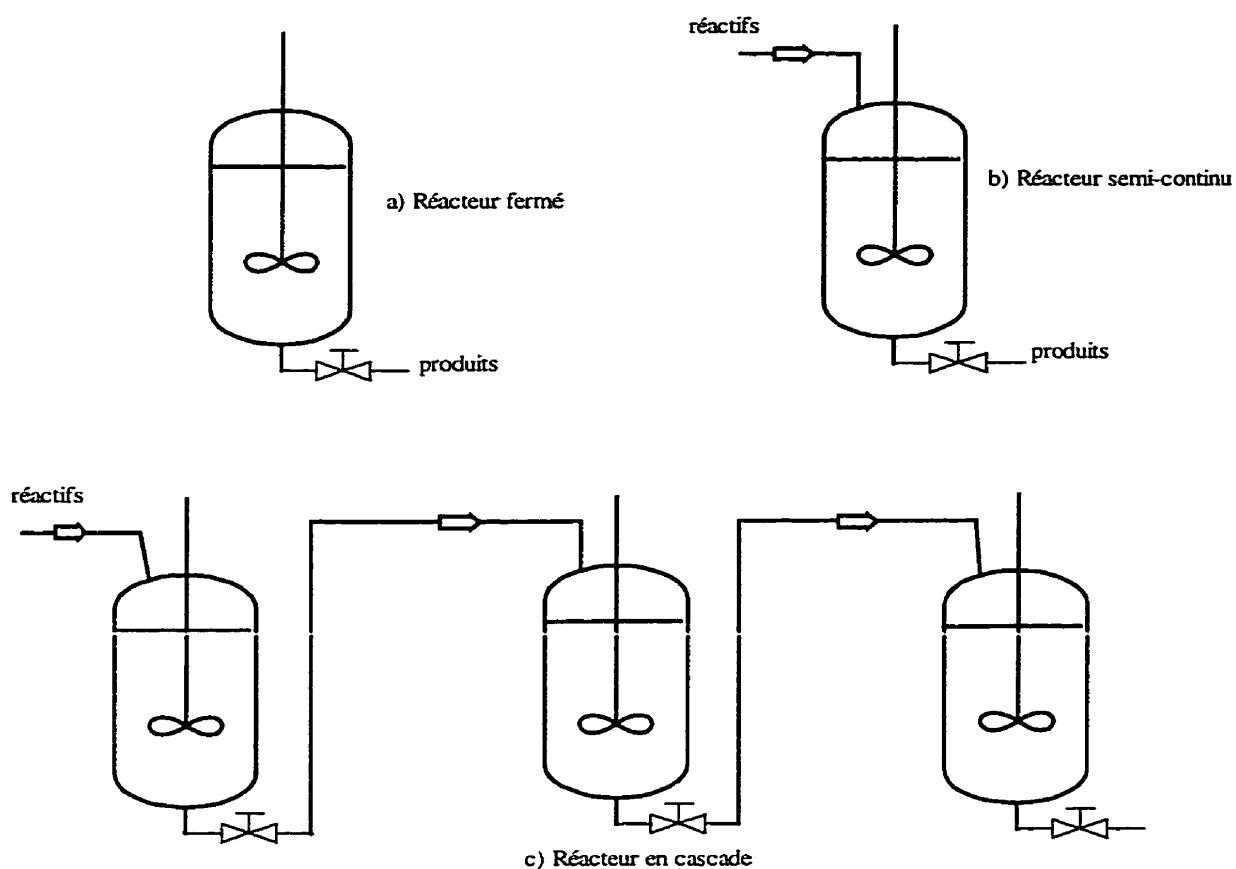
Il y a deux types de réacteurs continus:

- le réacteur en cascade parfaitement agité (Figure 1.2 c), formé d'une série de cuves reliées entre elles. L'alimentation des réactifs et le déchargement du produit final se font continuellement.
- le réacteur tubulaire est formé d'un tube d'une certaine longueur. L'alimentation des ingrédients, préalablement ramenés sous forme d'émulsion, est faite par une extrémité et le déchargement par l'autre. La réaction commence au moment de l'ajout de l'amorceur et progresse tout le long du tube, maintenu à température contrôlée.

La conversion obtenue avec un tel type de réacteur est assez faible. Par contre, il y a d'autres avantages: opération en continu, contrôle facile de la température, faibles coûts d'opération, problèmes de transfert de chaleur éliminés. Dans la recherche, le réacteur à boucle fermée (Figure 1.2 d) remplace d'habitude le réacteur tubulaire (Figure 1.2 e), pour réduire la longueur du tube.

Dans ce travail, un réacteur semi-continu a été utilisé. En début de la réaction ont été ajoutés l'eau, l'agent tensioactif, l'amorceur et un des monomères, l'acétate de vinyle, en totalité ou en partie. L'autre monomère, l'acrylate de butyle, a été ajouté graduellement, à mesure que la polymérisation était en cours.

RÉACTEURS EN CUVÉE



RÉACTEURS TUBULAIRES

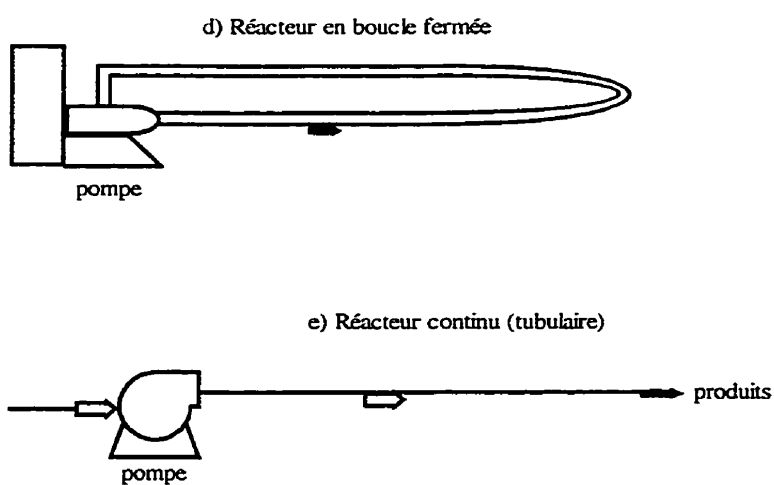


Figure no.1.2 - Réacteurs utilisés pour la polymérisation en émulsion

1.5. OBJECTIFS

Dans les procédés industriels de copolymérisation de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle, le latex qu'on obtient est constitué d'un copolymère block et de l'acétate de vinyle non-réactionné. Ceci est dû au fait que l'acrylate de butyle, qui a une réactivité très élevée par rapport à l'acétate de vinyle, est consommé le premier et puis l'acétate de vinyle vient s'accrocher aux séquences de l'acrylate de butyle.

L'objectif de ce travail est d'obtenir un copolymère d'acétate de vinyle et d'acrylate de butyle dont la composition lors de la polymérisation est contrôlée. On cherche à obtenir un copolymère au hasard, à structure homogène. On veut également établir l'influence de la méthode d'ajout des monomères sur certaines propriétés du copolymère: conversion, taille de particule, température de transition vitreuse.

Pour atteindre cet objectif, la copolymérisation de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle a été effectuée dans un réacteur semi-continu, à des paramètres d'opération préalablement fixés. Les variables d'opération sont la façon d'ajout de l'acétate de vinyle, le débit d'ajout de l'acrylate de butyle dans le réacteur, ainsi que le rapport volumique entre les deux monomères.

CHAPITRE 2

ÉTUDE DE LA COPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DE L'ACÉTATE DE VINYLE ET DE L'ACRYLATE DE BUTYLE

2.1 PARTICULARITÉS DE L'ACÉTATE DE VINYLE

L'application des théories élaborées par Harkins, Smith et Ewart est souvent restreinte à cause des particularités des monomères étudiés. Le monomère qui trouve la meilleure applicabilité dans ces théories est le styrène, dont la principale caractéristique est son insolubilité dans l'eau. Par contre, pour des monomères plus solubles dans l'eau, comme l'acétate de vinyle, il est difficile d'attribuer le même comportement. La solubilité de l'acétate de vinyle dans l'eau tend à diminuer le rôle de l'émulsifiant dans la cinétique de la réaction de polymérisation. Ainsi, pour le styrène il a été démontré [19] que la vitesse de polymérisation augmente brusquement dans la région de la C.M.C. et puis elle augmente avec l'augmentation de la concentration de l'émulsifiant, ce qui est en accord avec le modèle micellaire proposé par Harkins. Par contre, pour l'acétate de vinyle, l'augmentation de la concentration de l'émulsifiant au-delà de la C.M.C. n'a pas d'effet sur la vitesse de polymérisation [20].

De plus, l'acétate de vinyle possède une certaine polarité, grâce à son groupement ester, polarité qui peut affecter les interactions moléculaires aux interfaces, ayant un effet direct sur les interactions entre les particules, la stabilité du monomère et l'adsorption de l'émulsifiant. Ainsi, la concentration du monomère dans les particules augmentera à cause de la diminution de l'énergie interfaciale.

Par ailleurs, l'amorceur se décompose beaucoup plus rapidement dans une solution aqueuse saturée de monomère que dans l'eau pure [21], ce qui donne une valeur de la vitesse de polymérisation plus élevée que pour les monomères insolubles.

Une autre observation importante dans la polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle est que les interactions moléculaires à l'interface eau-monomère favorisent la formation des particules dans l'eau, par germination homogène.

Pour établir le lieu de polymérisation, il y a beaucoup de controverses dans la littérature. Celle-ci peut prendre place dans la phase organique, aqueuse ou les deux.

2.2 REVUE DE LA LITTÉRATURE SUR LA POLYMÉRISATION EN ÉMULSION DE L'ACÉTATE DE VINYLE

Travaux portés sur la cinétique de la polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle

Ayant la disposition les théories de Harkins, Smith et Ewart, beaucoup des travaux ont essayé d'expliquer le mécanisme de la polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle. French [10] est un des premiers qui s'est rendu compte que ces théories ne peuvent pas s'appliquer pour des monomères comme l'acétate de vinyle, plus solubles dans l'eau que le styrène. Cette solubilité de l'acétate de vinyle permet au monomère de diffuser dans les particules de polymère plus tôt dans la réaction. Il a aussi constaté que le nombre des particules de polymère, qui est proportionnel avec la concentration d'émulsifiant, reste constant tout au long de la réaction.

Quelques années plus tard, Litt et al [13] supposent une cinétique de polymérisation pour l'acétate de vinyle, basée sur les observations suivantes: le taux de polymérisation est indépendant de la concentration d'émulsifiant et du nombre de particules, il reste constant jusqu'à 80-85% conversion et le rendement de la polymérisation est proportionnel à la concentration d'amorceur. Ainsi, le déroulement de la polymérisation est envisagé de la façon suivante:

- l'initiation et l'évolution de la polymérisation prennent place dans la phase aqueuse. Les particules formées sont stabilisées par l'émulsifiant et leurs nombre et taille restent constants entre 20 et 80% conversion du monomère;
- il y a des transferts de chaînes au monomère et au polymère dans la phase aqueuse. La molécule de polymère est probablement absorbée par une particule et la réaction prend place dans la particule jusqu'à un nouveau transfert de chaîne, au monomère.
- le monomère diffuse dans la phase aqueuse où la réaction continue, jusqu'à l'absorption de la nouvelle molécule de polymère dans une particule.
- la polymérisation évolue jusqu'à la terminaison.

Napper et Parts [23] ont affirmé que le mécanisme de la polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle peut être décrite par le troisième cas de la théorie de Smith et Ewart et que la réaction prend place dans la phase organique.

Litt et al [12] ont affirmé, dans leurs études, qu'une polymérisation dans les deux phases, organique et aqueuse, est la plus probable pour l'acétate de vinyle. La majeure partie de la polymérisation se passe, d'après eux, dans la phase organique.

Un autre partisan de la théorie de polymérisation dans la phase organique est Harriot [24]. D'après lui, la contribution de la polymérisation dans la phase aqueuse est négligeable, fait démontré par la forte augmentation de la vitesse de polymérisation quand le volume de la phase polymérique augmente.

Friis et Hamielec [14] affirment que la polymérisation a lieu seulement dans la phase organique et que le nombre des radicaux libres par particule est beaucoup plus faible que l'unité, ce qui correspond au premier cas du modèle de Smith et Ewart.

Nomura et al [9] suggèrent un modèle semblable à celui de Friis, les particules de polymère étant formées à partir des micelles. Le phénomène de désorption des radicaux des particules de polymère et des micelles est à la base de leur modèle.

En 1978, Bataille et al [19] étudient, dans un procédé semi-continu, la masse molaire et sa distribution, ainsi que les dimensions des particules. Ils constatèrent que la conversion varie de façon linéaire avec le débit, que la taille des particules augmente et que leur nombre diminue en temps. Ces variations sont expliquées par la consommation de l'agent tensioactif en temps, qui conduit à la coagulation des particules. Ils suggèrent une polymérisation dans la phase aqueuse, ainsi que dans les micelles. Les particules formées dans la phase aqueuse sont alimentées en monomère qui est fourni par les gouttelettes. Quand les oligomères formés dans la phase aqueuse se déstabilisent, ils libèrent émulsifiant qui forme des autres micelles où des autres particules prend naissance.

Plus récemment, Bataille et al [25] ont étudié l'effet des ions métalliques sur la polymérisation de l'acétate de vinyle. La présence des ions Ag^+ et NO_3^- augmente la vitesse de polymérisation. Les auteurs suggèrent une polymérisation dans la phase aqueuse ainsi que dans les micelles dans le cas de l'utilisation d'un émulsifiant ionique et une polymérisation prédominante dans les micelles quand un émulsifiant non-ionique est employé.

Travaux portés sur le procédé de polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle

La différence entre les procédés de polymérisation de l'acétate de vinyle implique l'utilisation d'un réacteur fermé (en cuvette), en continu (tubulaire ou en boucle fermé) ou un réacteur semi-continu.

La plupart des études cinétiques évoquées plus tôt ont été effectuées dans des réacteurs en cuvette. La polymérisation de l'acétate de vinyle en cuvette a été étudiée par quelques chercheurs, comme Friis et Hamielec [14], qui ont donné des résultats sur la polydispersité, la distribution de la masse molaire et la variation de la masse molaire moyenne en fonction de la conversion.

Nomura et al [9] ont étudié la tension de surface, la concentration d'émulsifiant et la concentration en initiateur en fonction du nombre de particules, ainsi que le taux de polymérisation.

Le rapport monomère - eau en fonction de la masse molaire moyenne et la conversion en temps pour la polymérisation de l'acétate de vinyle en cuvette ont été étudiés par Trivedi et al [15].

De plus, il y a aussi les travaux de Bataille et al [25], qui ont porté leurs travaux sur l'étude des effets des ions métalliques sur le taux de polymérisation, sur la masse molaire moyenne et sur la vitesse de décomposition de l'initiateur.

Bataille et al [25], ont étudié l'effet de la vitesse d'agitation sur la conversion et l'influence de la concentration de l'émulsifiant sur la réaction de polymérisation.

Peu d'études ont été portées sur la polymérisation de l'acétate de vinyle dans un réacteur continu. Parmi les plus récentes il y a les travaux de Bataille et Dalpé [26, 27], qui ont étudié la conversion optimale obtenue dans un tel procédé, ainsi que la concentration de l'émulsifiant optimale et ceux de Bataille et Iabbadène [28], qui ont fait des recherches sur l'influence du nombre de Reynolds, l'effet des ions métalliques, la distribution des masses molaires et la dimension des particules.

Encore moins nombreux sont les travaux qui étudient la polymérisation de l'acétate de vinyle dans un réacteur semi-continu. On peut citer ici l'étude de Bataille et al [19]. Ils ont étudié la variation en temps des dimensions des particules, la masse molaire du latex obtenu et sa distribution, ainsi que la variation de la conversion en fonction du débit.

2.3 COPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DE L'ACÉTATE DE VINYLE ET DE L'ACRYLATE DE BUTYLE

Dans le domaine de la polymérisation en émulsion, le latex d'acétate de vinyle est d'un très grand intérêt pour différentes applications (peintures, adhésifs, etc.). Beaucoup des travaux ont portés sur l'étude de la copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle avec des esters insaturés.

La cinétique de la polymérisation pour l'acétate de vinyle présente des déviations importantes par rapport aux théories classiques de Harkins-Smith-Ewart, à cause des

propriétés spéciales de l'acétate de vinyle: solubilité dans l'eau de 290 mM et réactivité r_1 de 0.024 [37]. À cause de la grande solubilité dans l'eau de l'acétate de vinyle, une nucléation homogène prend place dans la phase aqueuse, qui rivalise avec la nucléation micellaire, comme quelques chercheurs ont suggéré.

La copolymérisation de l'acétate de vinyle implique d'autres problèmes encore, surtout quand il s'agit des acrylates, à cause de leurs valeurs très différentes pour la solubilité et pour la réactivité. Par exemple, pour l'acrylate de butyle ces valeurs sont: solubilité dans l'eau de 11mM et réactivité r_2 de 10.7 [37]. Les copolymères acétate de vinyle - acrylates ont beaucoup d'application, surtout dans l'industrie des adhésifs et des peintures.

La copolymérisation en émulsion peut être effectuée dans un réacteur fermé (cuvée), semi-continu ou en continu. Une copolymérisation effectuée dans un réacteur cuvette donne des copolymères hautement hétérogènes en ce qui concerne leur composition et leur microstructure [30], ce qui peut être évité en utilisant le procédé plus complexe de copolymérisation en procédé semi-continu [31].

Pour les acrylates, peu d'études ont été portées sur le système acétate de vinyle - acrylate de butyle. Les pionniers en ces travaux sont Chujo et al [32]. Ils ont suggéré que le procédé de synthèse du copolymère joue un rôle important sur la microstructure et sur les propriétés mécaniques du latex. D'autres études, plus récentes, ont démontré que, dans un réacteur en cuvette, un copolymère riche en acrylate de butyle est formé jusqu'à ce que l'acrylate de butyle est épuisé. Par la suite le poly (acétate de vinyle) est formé. Ainsi, les particules de copolymères finales ont une morphologie appelée « core - shell », ayant à l'intérieur beaucoup plus d'acrylate de butyle et dans la couche extérieure, de l'acétate de vinyle [33]. Cette différence, de la polymérisation de l'acrylate au début, est expliquée par le fait que l'acétate, qui est plus soluble dans l'eau,

se trouve dans la phase aqueuse, tandis que l'acrylate, qui est plus hydrophobe, se trouve dans la phase du monomère-polymère. Ainsi, l'acrylate se polymérise premièrement, produisant des longues séquences jusqu'à leur épuisement, puis prend place la polymérisation de l'acétate de vinyle. Les séquences d'acétate de vinyle sont produites surtout par homopolymérisation dans la phase aqueuse.

Durant cette polymérisation, le monomère dans la phase aqueuse diffuse jusqu'aux particules des monomère - polymère. La concentration des monomères dans la phase aqueuse est maintenue par diffusion du monomère à partir des gouttelettes. Ceci suggère que le centre principal de la polymérisation soit la phase organique.

Par contre, quand le latex est préparé par un procédé semi-continu, cette morphologie est remplacée par une distribution des monomères plus homogène dans les particules [33].

2.3.1 REVUE DE LA LITTÉRATURE SUR LA COPOLYMÉRISATION EN ÉMULSION DE L'ACÉTATE DE VINYLE ET DE L'ACRYLATE DE BUTYLE

Après les premiers essais d'étudier la copolymérisation de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle, en 1969, par Chugo et al [32], ce fut en début des années 1980 que d'autres chercheurs ont commencé des travaux à ce sujet. Ils ont tenté d'expliquer la cinétique de la copolymérisation, les différences de procédés et les propriétés du copolymère acétate de vinyle - acrylate de butyle.

Le mécanisme de copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle, particulièrement complexe, a été étudié principalement par Vanderhoff [34, 35] et par Kong et al [36]. Ils ont collecté des données cinétiques, en considérant que la polymérisation de l'acétate de vinyle se passe dans la phase aqueuse et dans la phase organique aussi. Ils ont trouvé des valeurs pour la constante de vitesse globale de polymérisation, qui change en fonction de la conversion et du nombre des radicaux par particule. Ils ont observé aussi un taux de polymérisation plus bas pour la copolymérisation, par rapport à la polymérisation, ce qui peut être expliqué par le changement dans la constante de vitesse globale. Leurs données expérimentales et celles obtenues par simulation théorique concordent avec un mécanisme homogène de nucléation des particules. Plusieurs chercheurs, comme Bataille et Bourassa [37], ont calculé, par différentes méthodes, les réactivités de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle. Les valeurs trouvées sont de 0.024 pour l'acétate et de 10.7 pour l'acrylate [37].

Tous ceux qui ont travaillé sur la copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle se sont rendu compte des différences entre les propriétés des copolymères, en fonction du procédé employé: en cuvette, en continu ou en semi-continu.

Ceux qui ont dirigé leurs travaux vers des études cinétiques de la copolymérisation, ont travaillé surtout dans des réacteurs fermés: Vanderhoff et al [34, 35], Kong et al [36] et Bataille et Bourassa [37].

Kong et al [36] ont aussi obtenu des données colloïdales (taille des particules et distribution de la taille des particules). Ils ont trouvé que la dimension finale des particules augmente avec l'augmentation du contenu d'acrylate de butyle dans le latex; cette dimension varie tout au long de la polymérisation pour les recettes avec un haut contenu d'acrylate de butyle et beaucoup moins pour ceux avec plus d'acétate de vinyle.

Ils affirment aussi que le nombre de radicaux par particule varie en fonction de la concentration initiale des monomères.

Pichot et al [30] ont procédé à la copolymérisation dans un réacteur en cuvette et en semi-continu et ont étudié la structure des copolymères obtenus, par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C . La polymérisation en réacteur fermé a donné un copolymère hétérogène et le latex obtenu en semi-continu a eu une distribution plus homogène.

El-Aasser et al [38] ont étudié différentes propriétés des copolymères d'acétate de vinyle et d'acrylate de butyle, simultanément en procédé fermé et en procédé semi-continu. Ils affirment que les dimensions des particules finales diminuent avec l'augmentation de la quantité d'acrylate de butyle dans le procédé semi-continu et ne dépendent pas du contenu en acrylate dans le procédé fermé. De plus, la masse molaire moyenne dépend de la composition en monomères dans un réacteur fermé, contrairement au procédé semi-continu, où la masse molaire dépend beaucoup moins de la composition.

Un autre travail de la même équipe de chercheurs [31] étudie les propriétés morphologiques et mécaniques des copolymères acétate de vinyle - acrylate de butyle obtenus par les deux procédés, propriétés différentes en fonction de la composition et de la structure des copolymères. Ils ont trouvé une seule température de transition vitreuse pour le latex obtenu en semi-continu et deux pour le copolymère obtenu en réacteur fermé; ceci démontre la structure plus homogène obtenue en semi-continu. Les propriétés mécaniques (résistance à la rupture, module de Young, allongement à la rupture) ont été meilleures pour le film de copolymère obtenu en réacteur fermé, ce qui est expliqué par les différences de morphologie entre les deux copolymères.

En plus des données cinétiques, Vanderhoff [34, 35] a étudié diverses propriétés du latex obtenu en procédé fermé et en procédé semi-continu. Il observe que les dimensions des particules sont plus petites dans un latex obtenu en semi-continu par rapport au latex obtenu dans un réacteur fermé. Ces différences ont été attribuées à l'étape de nucléation plus longue et aux plus nombreuses particules initiales formées dans une copolymérisation en semi-continu. La taille finale des particules dans un latex obtenu en semi-continu diminue avec l'augmentation de la quantité d'acrylate de butyle, à cause de la stabilité des particules formées dans les premières étapes de la polymérisation. Contrairement aux Kong et al [36], Vanderhoff affirme que la taille des particules du copolymère obtenu dans un réacteur fermé ne dépend pas de la concentration en acrylate de butyle.

Vanderhoff obtient aussi des données sur la distribution des masses molaires et suggère que les masses moléculaires moyennes sont plus importantes pour les copolymères obtenus en cuvée et elles ne varient presque pas avec le contenu d'acrylate de butyle, contrairement au procédé en semi-continu.

Une étude importante a été effectuée par Bourassa et Payette [39]. L'influence des ions métalliques, de l'agent tensioactif et de l'agitation sur la conversion et sur la masse molaire du copolymère a été étudiée, pour le procédé en cuvée et pour le procédé en semi-continu. Pour le dernier a été aussi déterminé l'influence du débit sur la conversion et sur la masse molaire. L'analyse spectroscopique a indiqué la structure hétérogène pour le copolymère en cuvée. La conversion est affectée positivement par la présence d'ions métalliques, Ag^+ et Cu^{++} pour les deux types de copolymères. Les agents tensioactifs ont aussi effet sur la conversion, avec des influences différentes, en fonction du type et de leur concentration. L'étude de l'effet de l'agitation dans un réacteur en cuvée sur la conversion démontre que le meilleur rendement apparaît à la plus basse vitesse et le taux de polymérisation ne semble pas affecté par les différentes vitesses.

Un des plus récents travaux est celui d'Erbil [29]. Il procède à la copolymérisation en semi-continu de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle et trouve la distribution des particules dans le latex, la masse molaire en viscosité, la température de transition vitreuse et la composition molaire du copolymère. Il calcule aussi l'énergie de surface des films de copolymère, à partir des données d'angle de contact des différents liquides, en utilisant la méthode Van Oss-Good [29]. Ses résultats montrent une diminution des tailles des particules et de la température de transition vitreuse avec l'augmentation du contenu en acrylate de butyle. La masse molaire en viscosité augmente jusqu'à 40% molaire d'acrylate de butyle et diminue par la suite.

L'équipe de chercheurs formé par Delgado et al. [34, 40, 41, 42] a donné une série de travaux sur le procédé de copolymérisation en miniémulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle. Ils étudient des propriétés des copolymères obtenus par un tel procédé et ils font, dans leur première étude, des comparaisons avec le procédé habituel de polymérisation en émulsion.

Les travaux antérieurs décrits ont employé soit un procédé en cuvée, soit un procédé semi-continu. Dans le procédé semi-continu, les monomères ont été ajoutés dans le réacteur sous forme de mélange de monomères ou sous forme d'émulsion. Dans le présent travail, on a changé cette procédure, en ajoutant les monomères séparément dans le réacteur, à de débits différents et de façon différente, comme on va détailler dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 3

DESCRIPTION DU MONTAGE ET DE LA PROCÉDURE D'OPÉRATION

3.1. DESCRIPTION DU RÉACTEUR EXPÉRIMENTAL

Un schéma du réacteur utilisé pour ce travail est présenté dans la figure 3.1.

Ce réacteur semi-continu comprend:

- 1 - Réacteur en verre de 1 litre capacité pourvu d'un couvercle à quatre tubulures;
- 2 - Bassin en verre avec de l'eau, pour contrôler la température du réacteur;
- 3 - Agitateur demi-lune, en acier inoxydable;
- 4 - Thermorégulateur permettant de maintenir la température d'opération à 60°C;
- 5 - Tube de verre qui permet l'entrée d'un courant continu d'azote;
- 6 - Ouverture permettant:
 - Le contrôle de la température dans le réacteur, avec un thermomètre;
 - L'ajout de l'initiateur, en début de la réaction;
 - La prise des échantillons, avec une pipette graduée;
- 7 - Adapteur à deux branches, pour l'entrée des deux monomères;
- 8 - Réservoir gradué pour l'ajout de l'acrylate de butyle;
- 9 - Pompe pour l'ajout de l'acétate de vinyle;
- 10 - Réservoir pour l'acétate de vinyle.

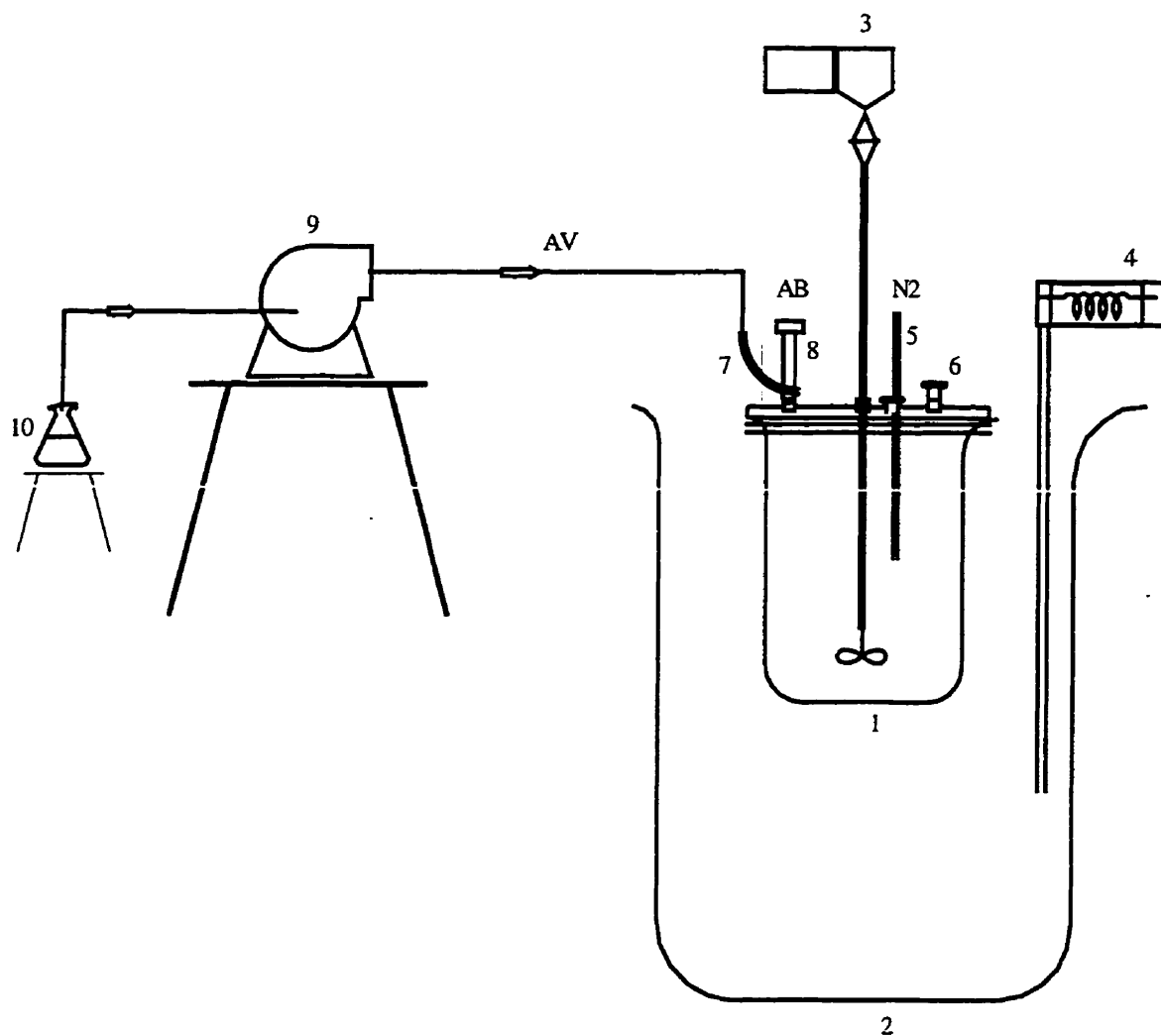


Figure no.3.1 - Réacteur semi-continu pour la copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle (AV) et de l'acrylate de butyle (AB)

3.2 PROCÉDURE D'OPÉRATION

La formulation pour la procédure d'opération a été établie généralement en conformité avec les travaux effectués antérieurement [39, 43, 44].

3.2.1 RECETTE DE BASE

Pour tous les essais, les monomères (acétate de vinyle + acrylate de butyle) constituent 50% de la masse totale des ingrédients présents [39].

La quantité d'agent tensioactif est de $2.7 \times \text{C.M.C.}$ (pour le sulfate lauryle de sodium, la C.M.C. est de 2.6 g / l eau), choisie en conformité avec les résultats expérimentaux de Dalpé [43] et Iabbadène [44].

Le pourcentage de l'amorceur dans la recette a été choisi d'après les mêmes travaux (1.05g / l eau).

Tableau .3.1 - Recette pour la copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle

	Quantité dans le réacteur
Monomères (acétate de vinyle + acrylate de butyle)	300 ml
Eau déminéralisée	300 ml
Amorceur: persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	0.315 g
Agent tensioactif: sulfate de lauryle (S.L.S.)	2.106 g
Anti-mousse NOPCO	5 gouttes

3.2.2 CONDITIONS D'OPÉRATION

Paramètres constants:

- Rapport volumique monomères / ingrédients dans le réacteur: 50%;
- Quantité d'agent tensioactif = constante;
- Quantité d'amorceur = constante;
- Température: 60°C;
- Pression: atmosphérique;
- Vitesse d'agitation: 175 rpm [39] ;
- Barbotage et atmosphère inerte d'azote;
- Temps de préparation de l'émulsion: 50 min;
- Temps de réaction: deux heures;
- Toute la quantité d'initiateur est ajoutée dans le réacteur en début de réaction.

Paramètres variables:

- Rapport volumique acétate de vinyle: acrylate de butyle (%):
 - 95: 5
 - 85: 15
 - 75: 25
- Manière d'ajout de l'acétate de vinyle:
 - Toute la quantité ajoutée en début de réaction;
 - La moitié de la quantité ajoutée en début de la réaction, l'autre moitié ajoutée graduellement, tout le temps durant la réaction, à l'aide d'une pompe doseuse;
 - Toute la quantité ajoutée tout le long de la réaction, à l'aide d'une pompe doseuse.

- Manière d'ajout de l'acrylate de butyle:

- Toute la quantité d'acrylate de butyle est ajoutée à l'aide d'un réservoir gradué, suivant une séquence prédéterminée, durant la réaction de polymérisation. Pour chaque rapport acétate de vinyle: acrylate de butyle il y a trois débits d'acrylate de butyle.

Note: les débits de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle sont choisis de façon à ce qu'ils soient légèrement inférieurs à la vitesse de réaction.

Le tableau suivant (3.2 a et b) présente les paramètres variables étudiés dans ce travail.

Tableau 3.2.a - Paramètres variables pour la polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle

Rapport volumique AV:AB	Débit d'AB	Façon d'ajout d'AV		
		Tout l'AV présent dans le réacteur dès le début	½ de l'AV présent dans le réacteur, le reste ajouté en fonction du temps	Tout l'AV ajouté en fonction du temps avec la pompe
95: 5	2 ml / 16 min*	2ml AB/ 16 min 285mlAV initial	2ml AB/ 16 min 142.5mlAVinitial 0.0197mlAV / s	2ml AB/ 16 min 0.039ml AV/s
	2.5 ml / 20 min	2.5mlAB/20min 285mlAV initial	2.5mlAB/20min 142.5mlAVinitial 0.0197mlAV / s	2.5mlAB / 20 min 0.039ml AV/s
	3 ml / 24 min	3ml AB/ 24 min 285mlAV initial	3ml AB/ 24 min 142.5mlAVinitial 0.0197mlAV / s	3ml AB/ 24 min 0.039ml AV/s

* 2 ml d'acrylate de butyle versés à chaque 16 min; Le même principe est employé pour les autres débits d'acrylate de butyle.

Tableau 3.2.b - Paramètres variables pour la polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle

Rapport volumique AV:AB	Débit d'AB	Façon d'ajout d'AV		
		Tout l'AV présent dans le réacteur dès le début	½ de l'AV présent dans le réacteur, le reste ajouté en fonction du temps	Tout l'AV ajouté en fonction du temps avec la pompe
85:15	3 ml / 8 min	3 ml AB/ 8 min 255mlAV initial	3 ml AB/ 8 min 127.5mlAV initial 0.0177mlAV / s	3 ml AB/ 8 min 0.035ml AV/s
	4.5 ml / 12 min	4.5mlAB/12min 255mlAV initial	4.5mlAB/12min 127.5mlAV initial 0.0177mlAV / s	4.5mlAB/12 min 0.035mlAV/s
	15 ml / 15 min	15mlAB/ 15min 255mlAV initial	15mlAB/ 15min 112.5mlAV initial 0.0156mlAV / s	15mlAB/ 15min 0.035ml AV/s
75:25	7.5 ml / 12 min	7.5mlAB/12min 225mlAV initial	7.5mlAB/12min 112.5mlAV initial 0.0156mlAV / s	7.5mlAB/12 min 0.031ml AV/s
	9.375ml/15min	9.3mlAB/15min 225mlAV initial	9.3mlAB/15min 112.5mlAV initial 0.0156mlAV / s	9.3mlAB/15 min 0.031mlAV/s
	12.5 ml/20 min	12.5mlAB/20mi 225mlAV initial	12.5mlAB/20mi 112.5mlAV initial 0.0156mlAV / s	12.5mlAB/20 min 0.031ml AV/s

3.2.3 PROCÉDÉ DE RÉALISATION D'UN ESSAI TYPE

Préparation des réactifs

L'acétate de vinyle est purifié par distillation sous vide, afin d'éliminer l'inhibiteur, l'hydroquinone. Le monomère purifié est entreposé dans une bouteille brune au congélateur, à une température de -9.5°C . Il peut être conservé ainsi pendant deux mois. Avant chaque expérience, on mesure le volume nécessaire du monomère, sachant que sa densité est 0.9317g/cm^3 à la température ambiante.

L'acrylate de butyle est purifié par lavages répétés avec une solution aqueuse de NaOH 10%. Le lavage final est fait avec de l'eau distillée. Il est conservé dans les mêmes conditions que l'acétate de vinyle. La densité de l'acrylate de butyle est 0.8898g/cm^3 à la température ambiante.

La solution d'émulsifiant est préparée par la dissolution de la quantité nécessaire dans 100 ml d'eau, à l'aide d'un agitateur. Quelques gouttes d'agent anti-mousse NOPCO sont ajoutés dans la solution.

La quantité nécessaire d'initiateur est dissoute dans 50 ml de l'eau.

Préparation du réacteur

Le réacteur d'abord nettoyé est fixé, à l'aide des supports, dans le bain d'eau. L'agitateur est positionné à un tiers du fond du réacteur et à deux tiers de la surface. L'étanchéité de la tige de l'agitateur est assurée en entourant la tige de métal avec un ruban de téflon au niveau du joint. Le thermorégulateur dans le bain d'eau est mis en marche après la préparation de l'émulsion, pour obtenir une température constante de 60°C dans le réacteur.

Préparation de l'émulsion

L'eau déminéralisée et l'agent tensioactif sont introduits dans le réacteur, sous agitation continue (la vitesse d'agitation choisie est de 175 rpm). De l'azote est barboté dans ce mélange pendant 30 minutes, afin d'éliminer l'oxygène (inhibiteur pour la réaction de polymérisation). L'acétate de vinyle est ensuite ajouté et le barbotage d'azote est poursuivi pour encore 20 minutes.

La température dans le réacteur est maintenue à 60°C et est vérifiée continuellement.

Mise en marche de la réaction

L'atmosphère d'azote est maintenue au-dessus du mélange réactionnel tout au long de la réaction. La polymérisation débute au moment du transfert de la solution d'amorceur dans le réacteur.

L'acrylate de butyle est ajouté goutte à goutte, à des débits préétablis. Quand il n'est pas déjà présent dans le réacteur (tout ou en moitié), la quantité restante de l'acétate de vinyle est ajoutée continuellement à l'aide d'une pompe doseuse.

Le temps total de réaction est de deux heures.

Procédure d'échantillonnage

Durant la réaction, des échantillons de latex sont prélevés, à chaque 10 minutes. Ce prélèvement est fait à l'aide d'une pipette graduée de 5 ml et chaque échantillon contient environ 4 ml de latex. Les échantillons sont versés partiellement dans des cristallisoirs de pyrex préalablement pesés et contenant une solution d'hydroquinone (0.0423 g/l), un inhibiteur qui va arrêter la réaction de polymérisation. Une petite quantité

est versée également dans des petites bouteilles de scintillation contenant de l'hydroquinone.

Les cristallisoirs contenant le latex sont pesés et puis placés sous une lampe infrarouge à une distance de 8 cm, pour environ 15 minutes, afin de sécher les échantillons. Ils sont placés ensuite dans une étuve sous vide à la température ambiante, pour 24 heures. Les cristallisoirs avec le latex complètement séché (sans l'eau ou monomère non-réagi) sont de nouveau pesés pour permettre le calcul de la conversion par analyse gravimétrique. Les échantillons sont ensuite utilisés pour l'analyse spectroscopique au RMN afin de déterminer la composition du copolymère et pour la détermination de la température de transition vitreuse. Pour la détermination de la taille de particules on a utilisé les échantillons non-séchés gardés dans les bouteilles de scintillation.

Arrêt et nettoyage du réacteur

Après deux heures de réaction, la pompe est arrêtée, ainsi que l'agitateur et le thermorégulateur. Le réacteur est détaché de ses supports et vidé dans des bouteilles étiquetées et envoyées pour analyses (voir l'annexe F - protocole pour la manipulation des produits nocifs).

Le réacteur est d'abord rincé à l'eau puis avec du T.H.F. (tetrahydrofurane) et finalement avec de l'eau.

3.3 MÉTHODES D'ANALYSE

Les échantillons de latex obtenus par la copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle ont été analysés pour la conversion, la température de transition vitreuse, la composition molaire et pour la taille de particules. On a fait aussi une tentative pour la détermination de la masse molaire.

3.3.1 DÉTERMINATION DE LA CONVERSION PAR ANALYSE GRAVIMÉTRIQUE

La conversion des monomères en copolymère a été déterminée tout au long de la réaction, à des intervalles de temps de 10 minutes (12 déterminations par réaction). Les résultats obtenus permettent d'apprécier l'efficacité du procédé de polymérisation.

L'analyse gravimétrique utilisée pour le calcul de la conversion exige la pesée des cristallisoirs vides, ensuite avec l'hydroquinone et puis avec l'échantillon de latex. La dernière pesée est faite après le séchage des échantillons sous la lampe infrarouge et dans l'étuve à vide. La manière d'échantillonnage est décrite dans le sous-chapitre antérieur.

La précision des pesées est de 0.0001 g.

Les équations qui servent au calcul de la conversion sont présentées dans l'annexe A.

3.3.2 DÉTERMINATION DES TEMPÉRATURES DE TRANSITION VITREUSES PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFÉRENTIELLE

La température de transition vitreuse (T_v) a été déterminée pour connaître l'architecture moléculaire des copolymères obtenus. La T_v peut donner aussi des informations concernant le degré de réticulation des copolymères.

Pour la détermination de la température de transition vitreuse on a utilisé un analyseur enthalpique différentiel (DSC = Differential Scanning Calorimeter) de la compagnie *Perkin-Elmer*, le modèle *DSC Pyris I*, qui utilise un gaz de purge à l'azote couplé à un système de refroidissement à l'eau. Il est entièrement contrôlé par ordinateur. Un logiciel permet d'effectuer le traitement des données et d'effectuer la plupart des calculs désirés. L'appareil nécessite un calibrage avant l'utilisation, ainsi qu'un étalonnage effectué à l'aide d'un échantillon étalon aux propriétés connues.

Par l'analyse enthalpique différentielle, on mesure en fonction de la température, l'apport de chaleur nécessaire pour maintenir deux cellules de mesure (l'échantillon et une référence) à la même température. Pour la détermination de la T_v on fait un balayage en température et on obtient un thermogramme de la température en fonction de la différence de puissance de chauffe.

La T_v est une transition de second ordre qui représente une transition de l'état vitreux à l'état caoutchouteux de la phase amorphe. Ce type de transition est enregistré par le DSC comme des changements brusques de signal, traduits dans le thermogramme dans des changements de pente.

3.3.3 DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION MOLAIRE DU LATEX PAR ANALYSE SPECTROSCOPIQUE RMN

L'analyse spectroscopique donne des informations sur la composition molaire du copolymère formé tout au long de la réaction de polymérisation. Pour chaque expérience quatre échantillons prélevés à des intervalles de temps différents ont été analysés par RMN, par la résonance protonique (RMN ^1H). L'appareil utilisé, de l'Université de Montréal, a les spécifications suivantes:

BRUKER - WH - 400

RMN ^1H (400.13 MHz)

Température: 21°C.

Un exemple de spectre obtenu par RMN est présenté dans la figure suivante.

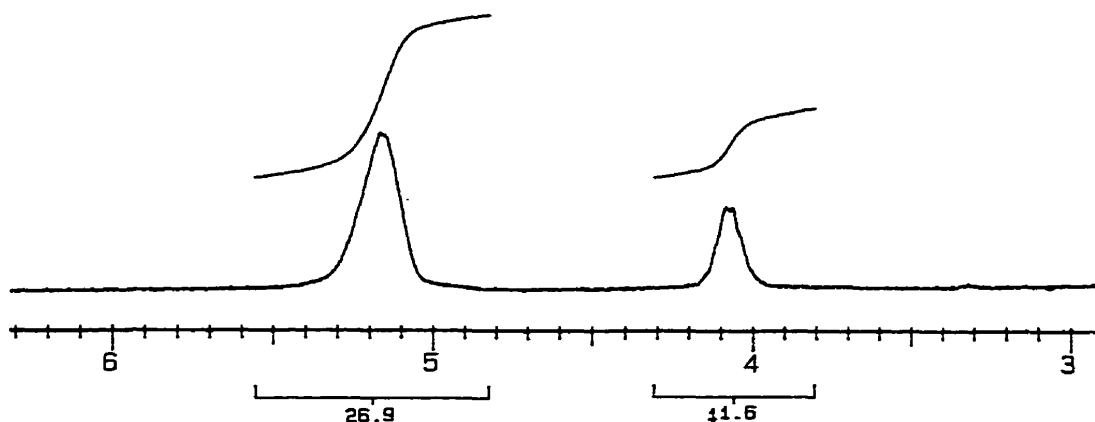


Figure no. 3.2 - Spectre RMN

La surface du pic correspondant à l'acrylate de butyle est notée avec S_1 et celle correspondant à l'acétate de vinyle avec S_2 .

Sachant que le pic de 5.35 ppm correspond à l'acétate de vinyle et le pic de 4.23 ppm à l'acrylate de butyle, la composition molaire est calculée de la façon suivante:

$$\% AB = [S_1 / (2 S_2 + S_1)] * 100$$

$$\% AV = [2 S_2 / (2 S_2 + S_1)] * 100$$

La composition instantanée [45] peut aussi être calculée:

$$m = dm_1 / dm_2 = (M_1 / M_2) * ((r_1 * M_1 + M_2) / (r_2 * M_2 + M_1))$$

ou: M_1 et M_2 sont les concentrations des monomères dans le milieu de réaction;

r_1 et r_2 sont les rapports de réactivité pour les deux monomères, 0.024 pour l'acétate de vinyle et respectif 10.67 pour l'acrylate de butyle [37].

3.3.4 DÉTERMINATION DE LA GROSSEUR DES PARTICULES PAR SPECTROSCOPIE LASER

La grosseur des particules a été déterminée à l'aide d'un spectromètre laser (LLS = Laser Light Scattering). L'appareil utilisé, un goniometre modèle BI-200SM, provient de la compagnie « Brookhaven Instruments Corporation ».

Les échantillons sont préparés dans des éprouvettes bien rincées. L'eau utilisée est deionisée, distillée deux fois et filtrée à l'aide d'un filtre à 2µm diamètre de maille. Pour chaque analyse, une goutte de latex est diluée dans l'éprouvette.

L'homogénéisation du latex dans l'eau est effectuée en gardant l'éprouvette dans un appareil à ultrasons pendant 40 secondes. Les échantillons sont ensuite placés dans un bain de paraffine maintenu à la température constante de 25° C.

Le faisceau de lumière laser est dirigé vers l'échantillon à travers deux miroirs. L'appareil est contrôlé par un ordinateur (BI-2030 AT Digital Corrolator). Le traitement des données est fait par un logiciel, qui donne la taille moyenne des particules, ainsi que la distribution des tailles des particules dans un échantillon.

3.3.5 TENTATIVE DE DÉTERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE

Pour déterminer la masse molaire, ainsi que la distribution de la masse molaire, on a tenté de dissoudre des échantillons de polymère dans du tetrahydrofurane (T.H.F.). Les échantillons choisis étaient les derniers de chaque expérience: chaque échantillon a été séché et 0.05 g ont été dissout dans 10 ml de T.H.F.

Même après deux mois, ces échantillons ont simplement gonflé dans le T.H.F., ce qui confirme l'effet de reticulation et de branchement de l'acétate de vinyle déjà observé ailleurs [45], surtout à des hautes conversions.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre sont présentés les résultats des travaux expérimentaux de copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle, dans un réacteur semi-continu.

En fonction de la manière d'ajout des monomères dans le réacteur, les propriétés étudiées du latex sont: conversion, température de transition vitreuse, composition molaire, taille des particules. Une tentative pour la détermination de la masse molaire a été aussi effectuée.

4.2. ERREUR EXPÉRIMENTALE

Avant de commencer les expériences, la copolymérisation de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle a été effectuée trois fois dans les mêmes conditions opératoires, pour chaque série d'expériences. Les figures 4.1 à 4.6 montrent que les mesures sont bien reproductibles, un écart type de maximum 2.7% étant calculée pour chaque série d'expériences.

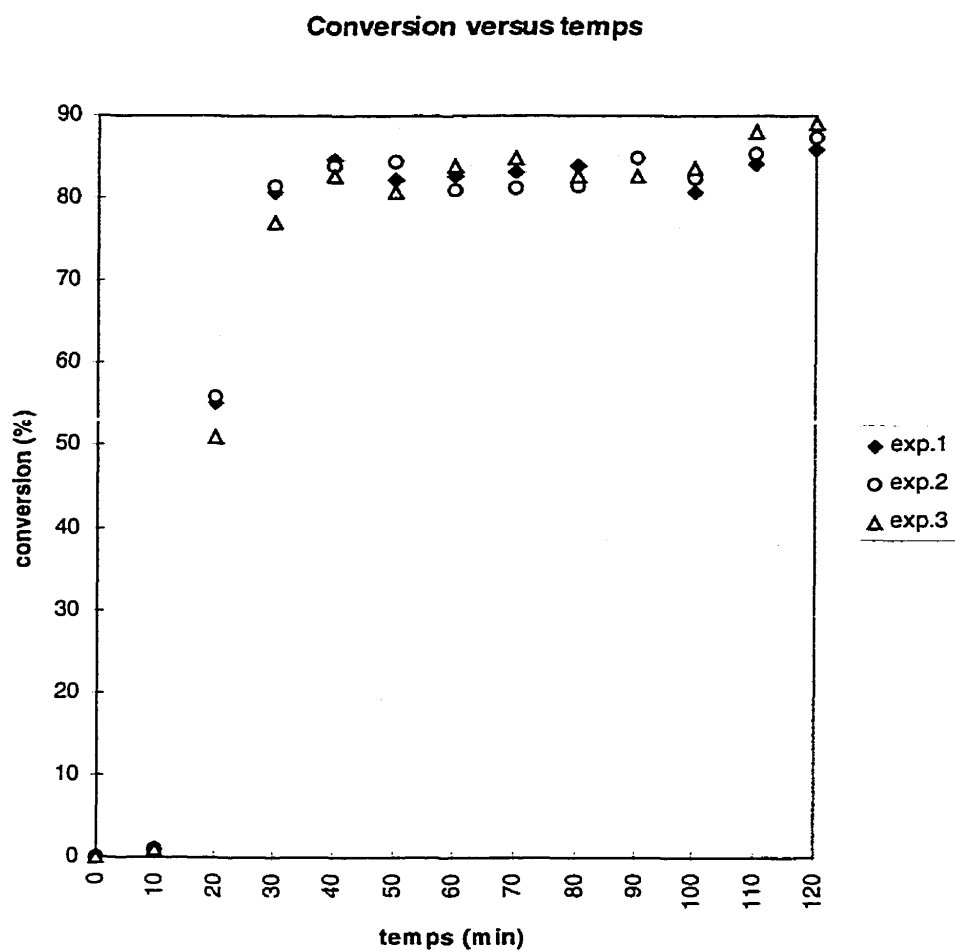


Figure 4.1- Expérience de reproductibilité
pour la première série d'expériences
(tout l'acétate de vinyle est présent dans le réacteur en début de la réaction)

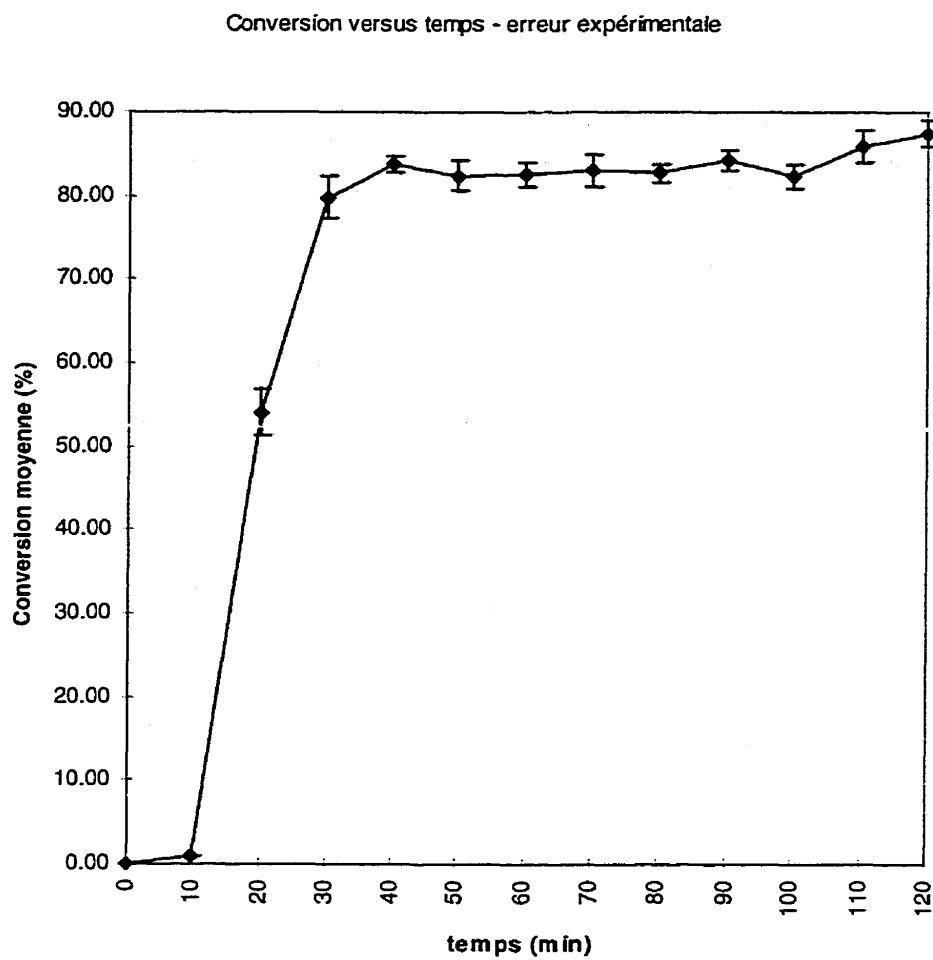


Figure 4.2 – Erreur expérimentale pour la première série d'expériences
(tout l'acétate de vinyle est présent dans le réacteur en début de la réaction)

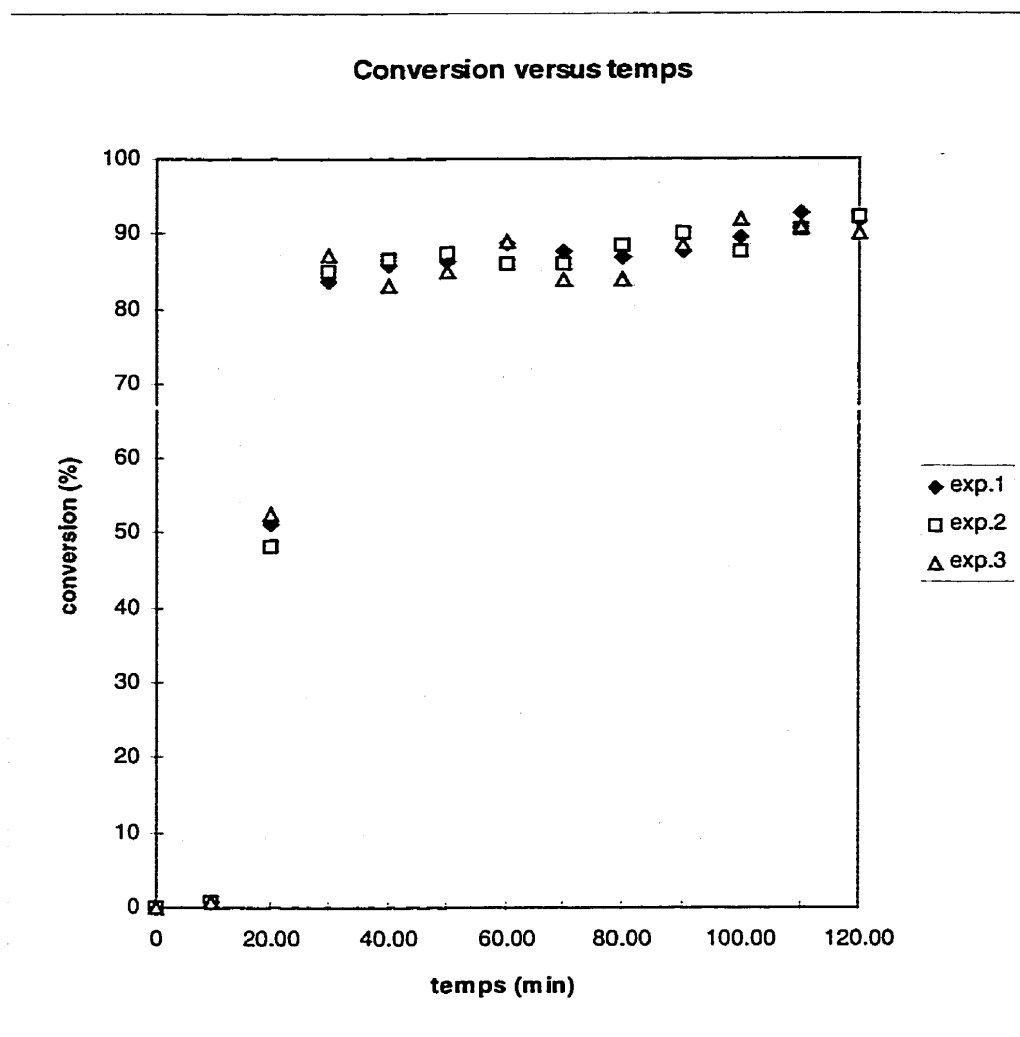


Figure 4.3 - Expérience de reproductibilité
pour la deuxième série d'expériences
(la moitié de la quantité d'acétate de vinyle est présente dans le
réacteur en début de la réaction, le reste est ajouté graduellement)

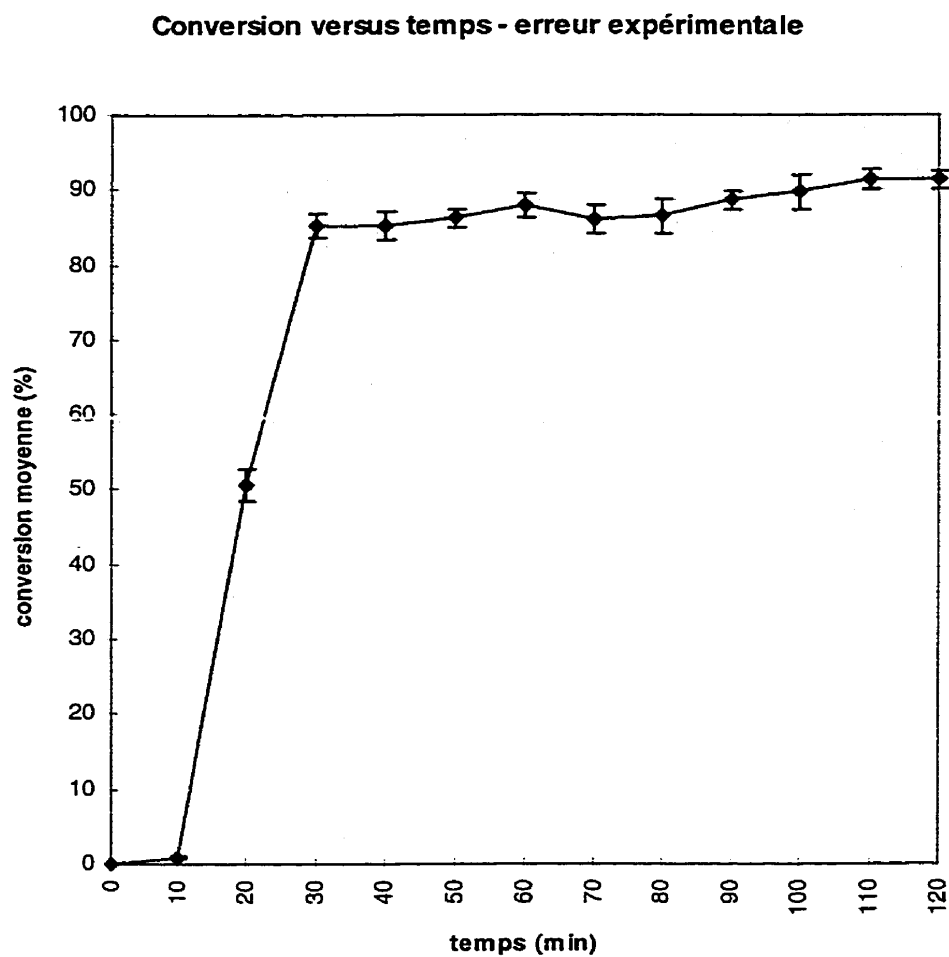


Figure 4.4 – Erreur expérimentale pour la deuxième série d'expériences
(la moitié de la quantité d'acétate de vinyle est présente dans le réacteur en début de la réaction, le reste est ajouté graduellement)

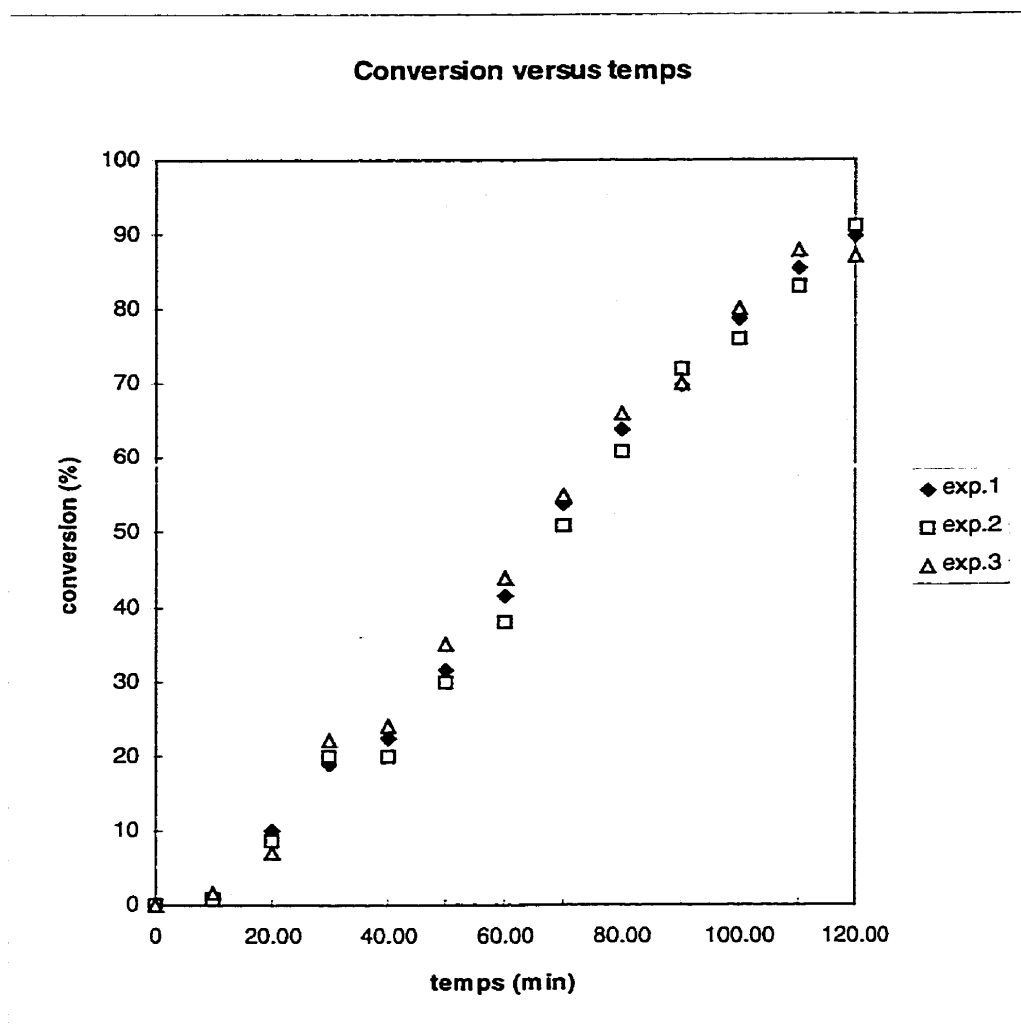


Figure 4.5 – Expérience de reproductibilité
pour la dernière série d'expériences
(tout l'acétate de vinyle est ajouté graduellement dans le réacteur)

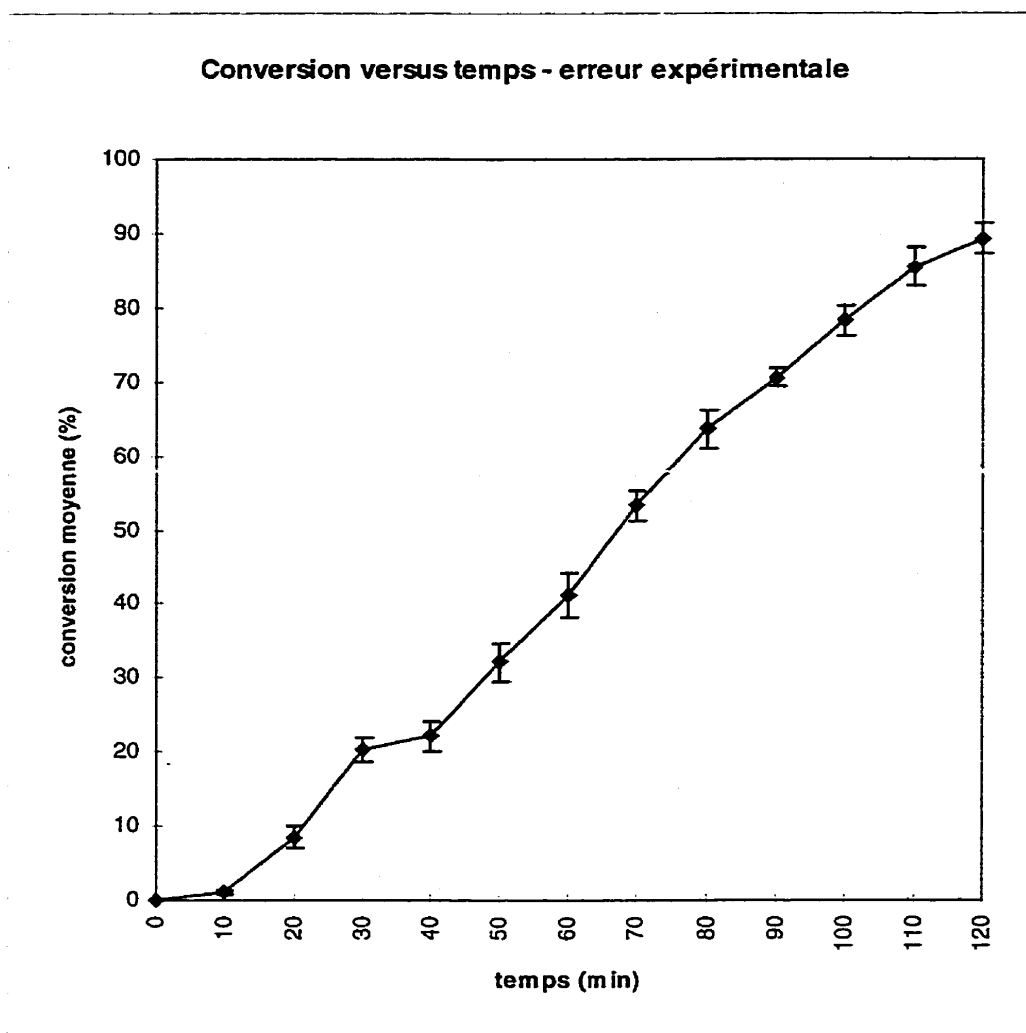


Figure 4.6 – Erreur expérimentale pour la dernière série d'expériences
(tout l'acétate de vinyle est ajouté graduellement dans le réacteur)

4.3. CONVERSION

La variation de la conversion massique globale en temps est influencée par la façon d'ajout des monomères dans le réacteur, ainsi que par la composition molaire des copolymères.

Dans l'annexe A sont présentés les valeurs de conversion massique obtenues, en fonction du temps, pour chaque expérience.

Les figures 4.7 - 4.15 présentent la variation de la conversion, en fonction du temps, pour chaque expérience. Les graphiques ont été groupés en fonction de la façon d'ajout de l'acétate de vinyle et en fonction de la recette de base utilisée pour la copolymérisation.

Variation de la conversion en fonction du temps pour différents débits d'acrylate, lorsque tout l'acétate est présent dans le réacteur dès le début de la réaction
(VA:BA = 95:5)

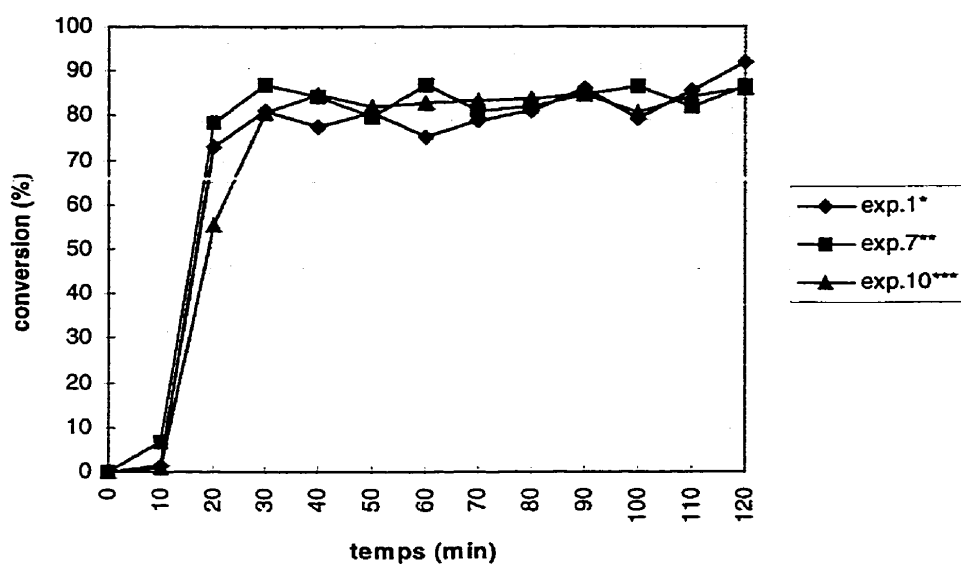


Figure no.4.7

*expérience no.1: débit d'acrylate de butyle = 2.5 ml / 20 min

**expérience no.7: débit d'acrylate de butyle = 3 ml / 24 min

***expérience no.10: débit d'acrylate de butyle = 2 ml / 16 min

Variation de la conversion en fonction du temps, lorsque
tout l'acétate de vinyle est ajouté en début de réaction
(VA:BA = 85:15)

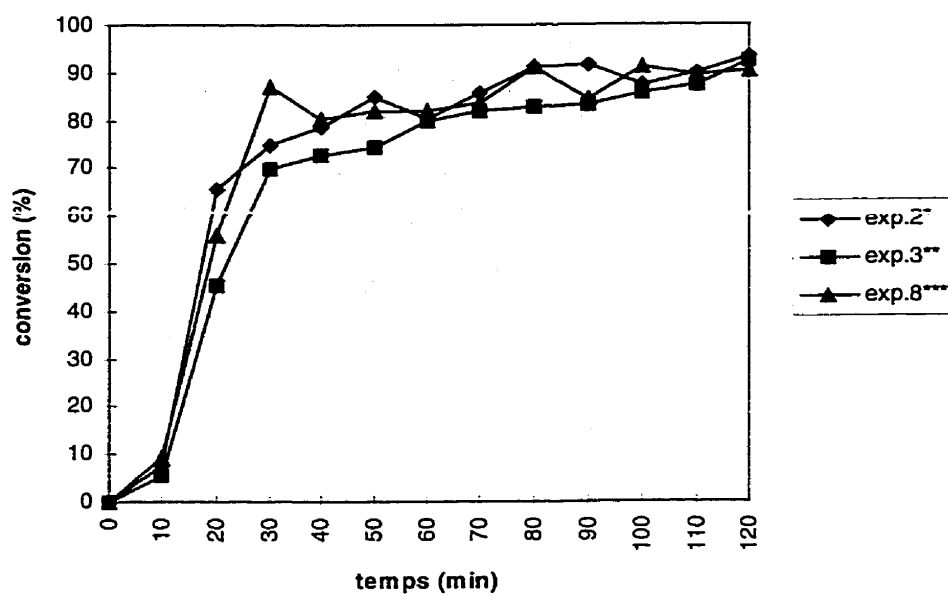


Figure no.4.8

*expérience no.2: débit d'acrylate de butyle = 3 ml / 8 min

**expérience no.3: débit d'acrylate de butyle = 4.5 ml / 12 min

***expérience no.8: débit d'acrylate de butyle = 5.6 ml / 15 min

Variation de la conversion en fonction du temps, lorsque
tout l'acétate de vinyle est ajouté en début de la réaction
(AV:AB = 75:25)

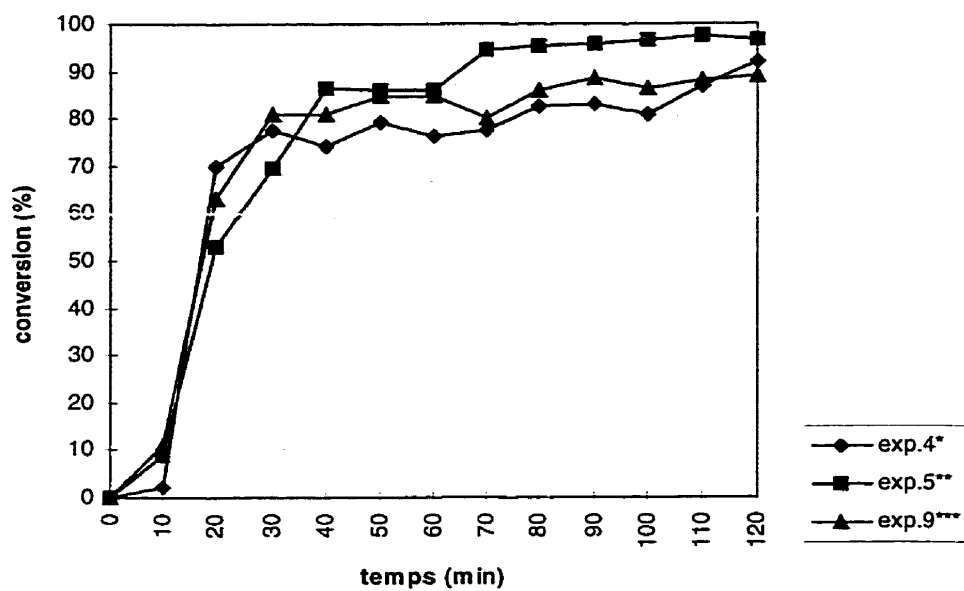


Figure no.4.9

*expérience no.4: débit d'acrylate de butyle = 7.5 ml / 12 min

**expérience no.5: débit d'acrylate de butyle = 9.375 ml / 15 min

***expérience no.9: débit d'acrylate de butyle = 12.5 ml / 20 min

Variation de la conversion en fonction du temps, lorsque la moitié de la quantité d'acétate de vinyle est présente dans le réacteur dès le début de la réaction (AV:AB = 95:5)

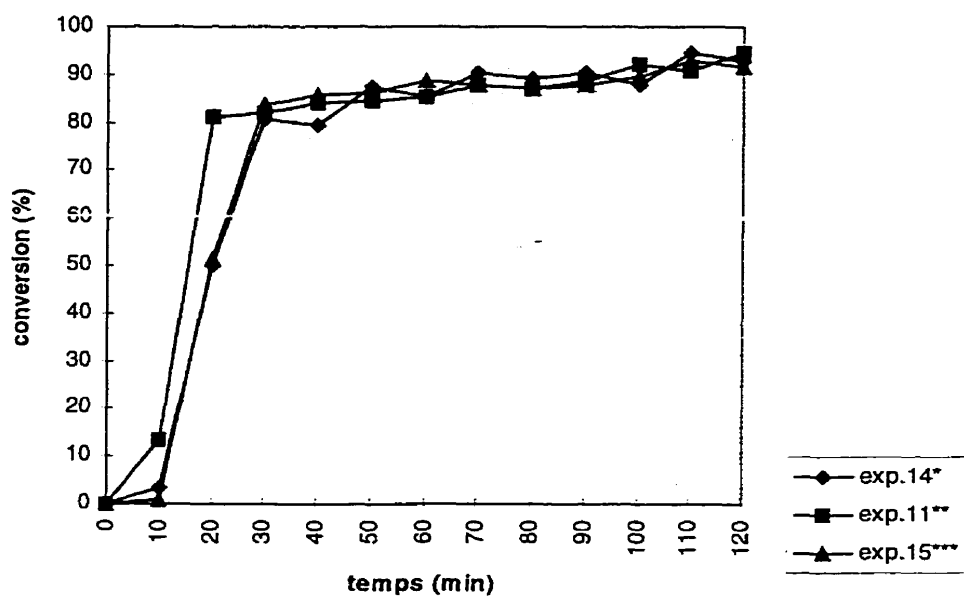


Figure no.4.10

*expérience no.14: débit d'acrylate de butyle = 2.5 ml / 20 min

**expérience no.11: débit d'acrylate de butyle = 3 ml / 24 min

***expérience no.15: débit d'acrylate de butyle = 2 ml / 16 min

Variation de la conversion en fonction du temps, lorsque la moitié de la quantité d'acétate de vinyle est présente en début de la réaction (AV:AB = 85:15)

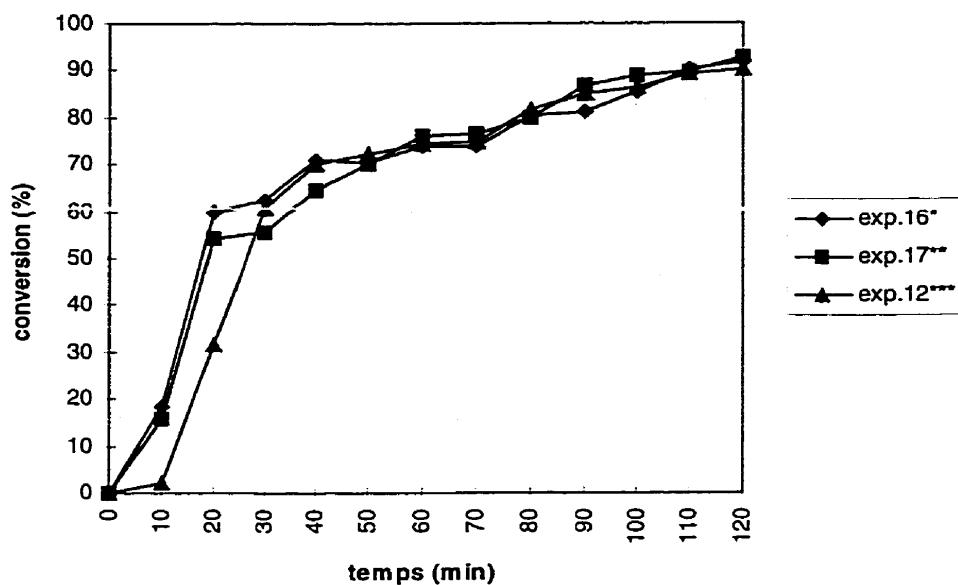


Figure no.4.11

*expérience no.16: débit d'acrylate de butyle = 3 ml / 8 min

**expérience no.17: débit d'acrylate de butyle = 4.5 ml / 12 min

***expérience no.12: débit d'acrylate de butyle = 6 ml / 15 min

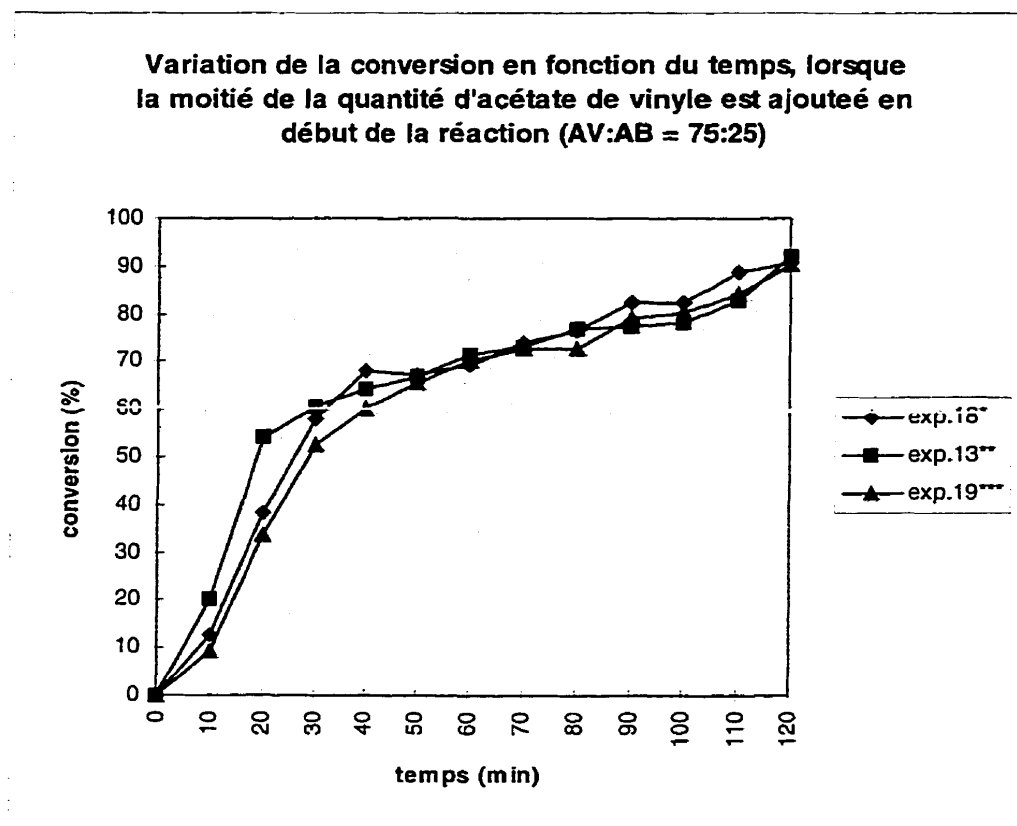


Figure no. 4.12

*expérience no.18: débit d'acrylate de butyle = 7.5 ml / 12 min

**expérience no.13: débit d'acrylate de butyle = 9.375 ml / 15 min

***expérience no.19: débit d'acrylate de butyle = 12.5 ml / 20 min

Variation de la conversion en fonction du temps, lorsque tout l'acétate de vinyle est ajouté graduellement dans le réacteur (AV:AB = 95:5)

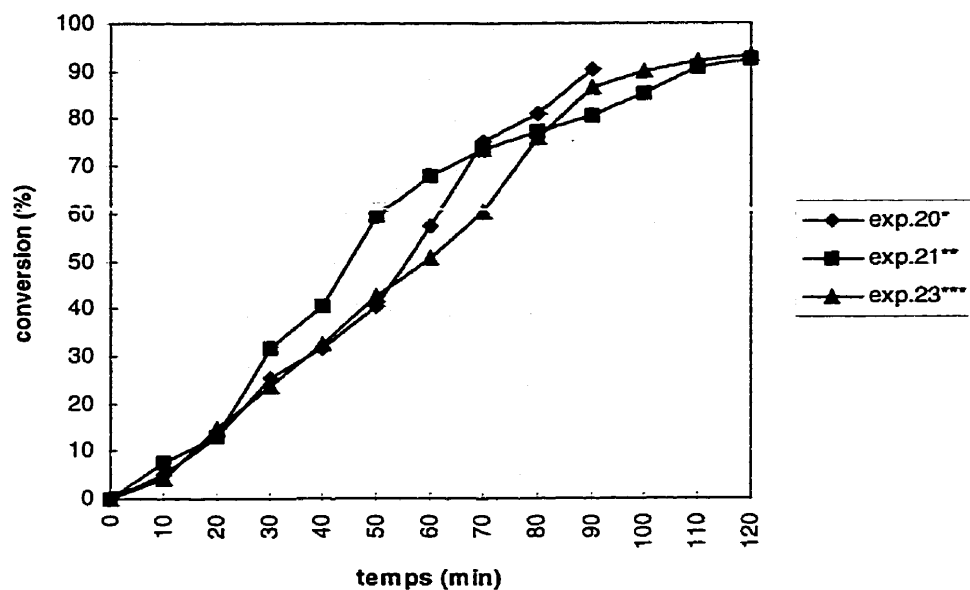


Figure no.4.13

*expérience no.20: débit d'acrylate de butyle = 2.5 ml / 20 min

**expérience no.21: débit d'acrylate de butyle = 3 ml / 24 min

***expérience no.23: débit d'acrylate de butyle = 2 ml / 16 min

Variation de la conversion en fonction du temps, lorsque
tout l'acétate de vinyle est ajouté graduellement dans le
réacteur (AV:AB = 85:15)

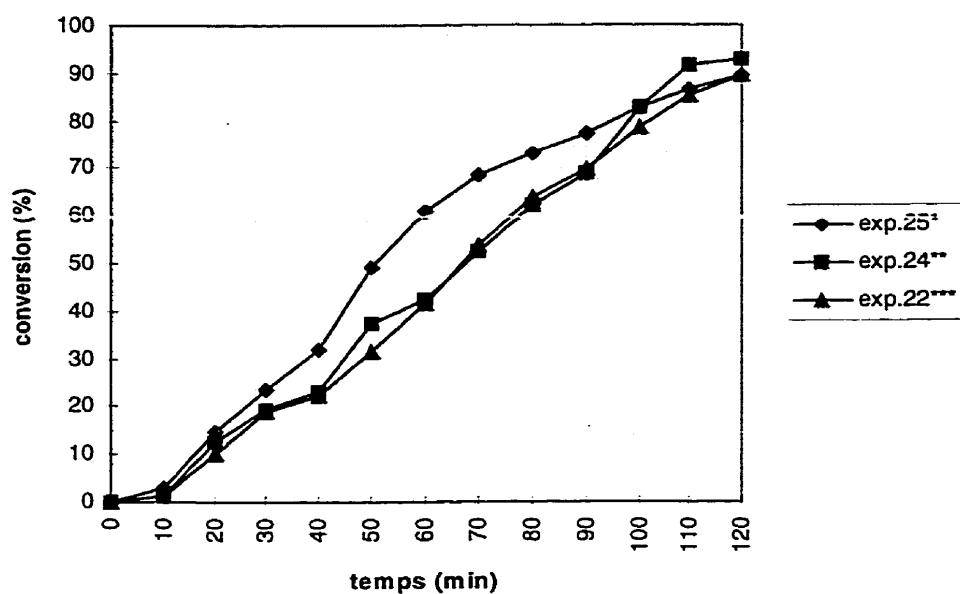


Figure no.4.14

*expérience no.25: débit d'acrylate de butyle = 3 ml / 8 min

**expérience no.24: débit d'acrylate de butyle = 4.5 ml / 12 min

***expérience no.22: débit d'acrylate de butyle = 6 ml / 15 min

Variation de la conversion en fonction du temps, lorsque
toute la quantité d'acétate de vinyle est ajoutée
graduellement dans le réacteur (AV:AB = 75:25)

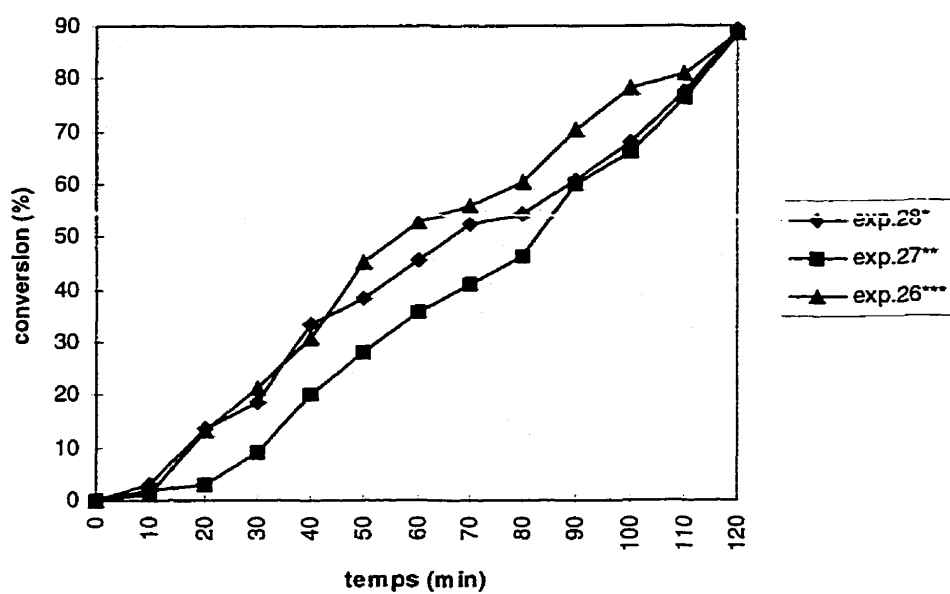


Figure no.4.15

*expérience no.28: débit d'acrylate de butyle = 7.5 ml / 12 min

**expérience no.27: débit d'acrylate de butyle = 9.375 ml / 15 min

***expérience no.26: débit d'acrylate de butyle = 12.5 ml / 20 min

Variation de la conversion en fonction du temps pour les trois façons d'ajout de l'acétate de vinyle dans le réacteur, lorsque la composition volumique de base est selon le rapport AV:AB = 75:25

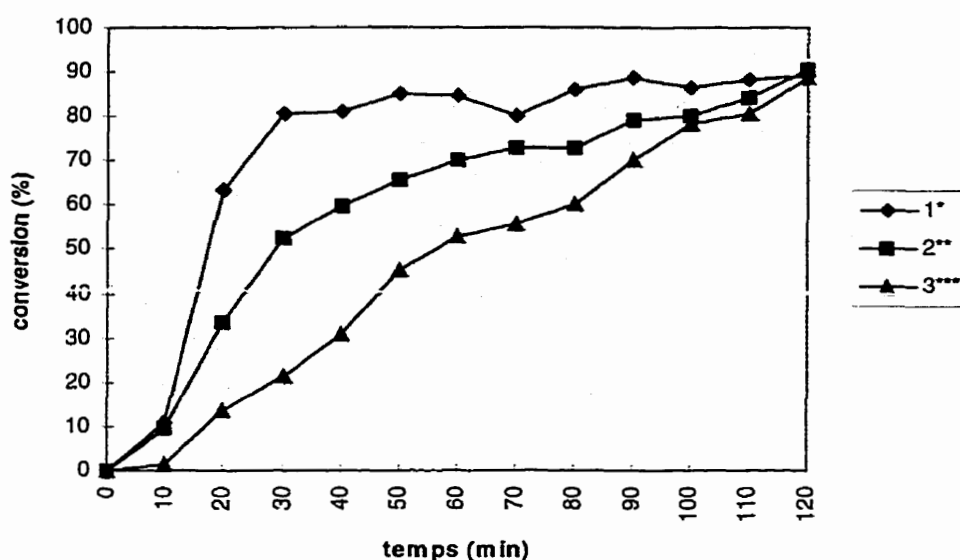


Figure no. 4.16

1*- Toute la quantité d'acétate de vinyle est présente dans le réacteur dès le début de la réaction;

2**- La moitié de la quantité d'acétate de vinyle est présente dans le réacteur en début de la réaction, le reste est ajouté continuellement pendant la réaction, à l'aide d'une pompe doseuse;

3***- Toute la quantité d'acétate de vinyle est ajoutée continuellement dans le réacteur, à l'aide d'une pompe doseuse.

Influence de la façon d'ajout de l'acétate de vinyle sur la variation de la conversion en temps

La variation en temps de la conversion est fonction de la manière d'ajout de l'acétate de vinyle dans le réacteur.

Les figures 4.7 - 4.9 montrent la variation de la conversion en temps pour la série d'expériences où *tout l'acétate de vinyle est présent dans le réacteur en début de la réaction de copolymérisation*. L'allure des courbes ressemble à celles obtenues dans la littérature [35] pour une copolymérisation en émulsion dans un procédé semi-continu. On peut voir qu'après un intervalle de temps relativement court, de 20-30 minutes, la conversion a déjà des valeurs autour de 70%. Après cet intervalle, la conversion augmente lentement jusqu'à la conversion maximale finale. Autrement dit, on obtient un plateau après 20-30 minutes de réaction.

Cette variation peut être expliquée par la présence dans le réacteur, dès le début de la réaction de polymérisation, d'une grande quantité de monomère (l'acétate de vinyle). L'acrylate de butyle, qui est ajouté en séquence, contribue, lui aussi, à l'augmentation brusque de conversion dès les 30 premières minutes, mais moins que l'acétate de vinyle à cause de sa petite proportion dans le mélange, par rapport à l'acétate.

Le débit d'ajout de l'acrylate de butyle (la quantité ajoutée par intervalle de temps) n'a pas une influence sur la variation de la conversion.

Quand *la moitié de la quantité de l'acétate de vinyle est présente en début de la réaction et l'autre moitié est ajoutée continuellement en temps*, la variation de la conversion en temps a l'allure présentée dans les figures 4.10 - 4.12.

Le plateau de conversion est aussi obtenu, mais un peu plus tard, après environ 40 minutes. Ceci peut être expliqué par la présence dans le milieu de réaction d'une

quantité moins importante de monomères que dans le premier cas, mais élevée quand même, puisque l'augmentation brusque de la conversion est aussi obtenue.

Dans la dernière série d'expériences *l'acétate de vinyle est ajouté continuellement dans le réacteur*, avec une pompe doseuse, à un débit légèrement inférieur à la vitesse de réaction.

Les courbes de variation de la conversion en temps (figures 4.13-4.15) sont différentes par rapport aux deux premières séries d'expériences. L'augmentation de la conversion en temps est presque linéaire. Cette variation est normale, parce que les monomères (acétate de vinyle et acrylate de butyle) entrent en réaction à mesure qu'ils sont ajoutés dans le réacteur.

La variation de la conversion en temps pour les trois façons d'ajout de l'acétate de vinyle est présentée globalement dans la figure 4.16. On peut facilement observer la différence de pente entre les trois séries d'expériences. Ainsi, lorsque l'acétate de vinyle est dans le réacteur dès le début de la réaction, une pente d'environ 2.5 a été mesurée pour l'augmentation brusque de la conversion. Pour la deuxième série d'expériences, l'augmentation brusque de la conversion est illustrée par une pente d'environ 1.6, alors que dans la série correspondant à l'ajout graduel de tout l'acétate de vinyle, la pente est d'environ 1. Donc, le déroulement de la réaction de copolymérisation dépend du procédé d'ajout des monomères.

4.4. TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE

Pour chaque expérience les échantillons finals de latex ont été analysés pour la détermination de la température de transition vitreuse, à l'aide du DSC.

La température de transition vitreuse de l'acétate de vinyle est entre 28-31°C et celle de l'acrylate de butyle est de -55°C, données trouvées dans la littérature [47, 48].

Une seule température de transition vitreuse (T_v) a été mesurée pour chaque échantillon analysé, ce qui confirme la structure homogène des copolymères obtenus. Chaque T_v mesurée a une valeur entre les T_v des deux monomères.

La température de transition vitreuse varie en fonction de la composition molaire du latex. Les valeurs de la T_v en fonction de la composition molaire du latex sont présentées dans l'annexe B (tableau B1), pour chaque série des expériences (chaque série correspond à une manière d'ajout de l'acétate de vinyle dans le réacteur). Les figures 4.17 - 4.19 présentent la variation des T_v en fonction de la composition molaire pour chaque série et la figure 4.20 présente la même variation, mais de façon globale, pour toutes les expériences.

Les valeurs obtenues pour les T_v diminuent à mesure que la proportion d'acrylate de butyle dans le latex augmente, parce que la T_v correspondant à l'acrylate est beaucoup plus basse que celle correspondant à l'acétate. Ceci est vrai pour n'importe quelle façon d'ajout de l'acétate de vinyle ou débit d'acrylate de butyle. Pour seulement deux échantillons de latex la T_v trouvée a été égale ou en dessous de 0°C (0°C et -15°C), valeurs correspondant à une composition molaire du latex de 43.2% et 68.6% en acrylate de butyle.

La température de transition vitreuse dépend, parmi beaucoup d'autres facteurs, du degré de ramification du polymère; sa valeur diminue avec l'augmentation de la ramification. Puisque dans la dernière série expérimentale on a travaillé dans des conditions où les deux monomères ont été ajoutés à un débit plus petit que la vitesse de réaction, le degré de ramification doit être plus important que dans les deux premières

séries. Ceci est confirmé par les valeurs des T_v , trouvées un peu moins élevées dans le dernier cas (voir figure 4.19).

On peut remarquer qu'une T_v égale à 0°C a été mesurée pour une composition molaire du latex de 43% en acrylate de butyle, alors que dans la littérature on trouve la même T_v pour 33.8% acrylate de butyle [29]. Dans le travail présent, une T_v de 8.2°C a été mesurée pour une composition molaire de 30.7% en acrylate de butyle. Cette différence est due à une structure différente du copolymère: on a obtenu un copolymère qui a un degré de ramification moins important que dans l'étude citée [29].

De façon globale, on peut constater qu'on peut obtenir un copolymère ayant une température de transition vitreuse entre -15°C et 25°C , en fonction de la composition molaire initiale en monomères utilisée et de la manière d'ajout des monomères dans la réaction (voir figure 4.20).

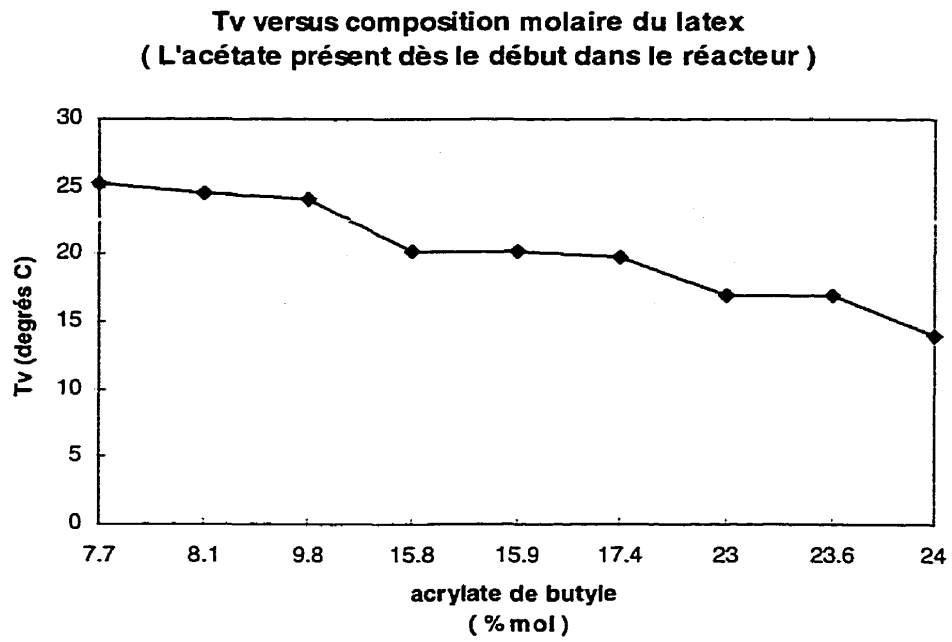


Figure no.4.17

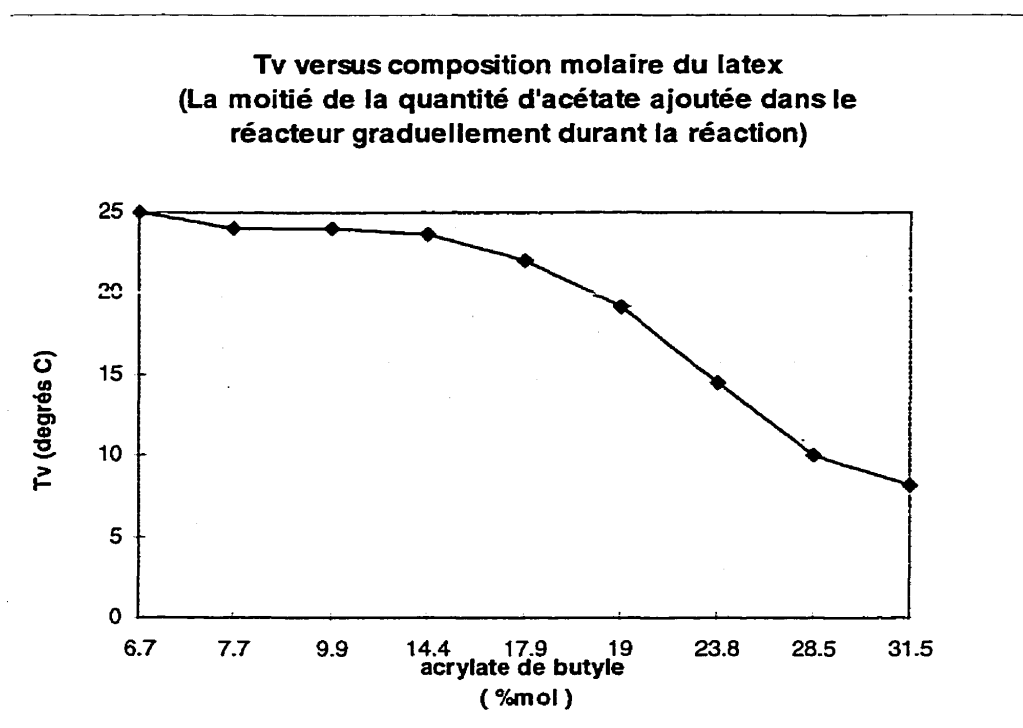


Figure no.4.18

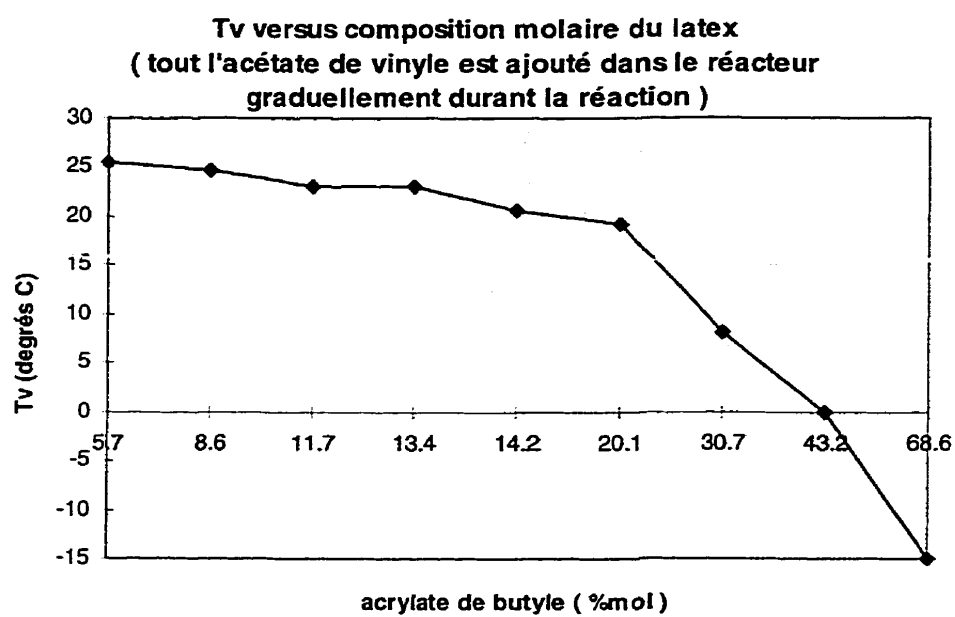


Figure no.4.19

**Tv versus composition molaire du latex pour les trois
façons d'ajout de l'acétate de vinyle**

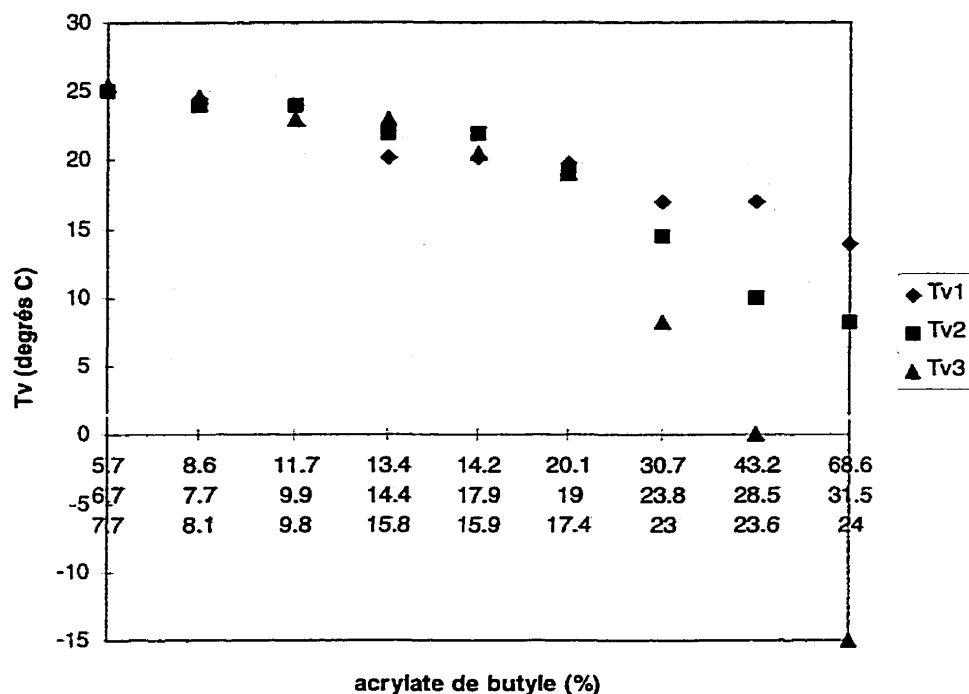


Figure no.4.20

Note: - T_{v1} correspond à la première série d'expériences, quand tout l'acétate de vinyle est présent dès le début dans le réacteur;

- T_{v2} correspond à la deuxième série d'expériences, quand la moitié de la quantité d'acétate de vinyle est présente dès le début dans le réacteur, le restant étant ajouté continuellement en temps;

- T_{v3} correspond à la troisième série d'expérience, quand tout l'acétate de vinyle est ajouté continuellement en temps dans le réacteur.

4.5. COMPOSITION MOLAIRE DU LATEX

La composition molaire du latex à différents temps de réaction, à été déterminée par spectroscopie RMN. Trois échantillons de latex ont été analysés pour chaque expérience, à 20, 40 et 120 minutes de réaction. Les résultats obtenus sont présentés dans l'annexe C (tableaux C1 - C3), en fonction de la façon d'ajout de l'acétate de vinyle dans le réacteur, de la recette de base utilisée, ainsi que du débit d'ajout de l'acrylate de butyle.

La figure 4.21 présente la variation de la composition molaire du copolymère en temps, pour les trois façons d'ajout de l'acétate de vinyle dans la réaction.

La composition molaire en acrylate de butyle augmente avec le temps, quand l'acétate de vinyle est dans le réacteur en début de réaction (tout ou en moitié), parce que la quantité d'acrylate dans le réacteur augmente en temps, par rapport à la quantité déjà existante d'acétate de vinyle.

Par contre, lorsque les deux monomères sont ajoutés tout au long de la réaction, la composition molaire en acrylate de butyle diminue avec le temps, parce que la quantité d'acrylate de butyle diminue par rapport à l'acétate de vinyle, qui est ajouté en réacteur à un débit supérieur.

La composition molaire instantanée ($m = dm_1/dm_2$) du latex a été calculée et présentée dans les tableaux C4, pour chaque série des expériences, et sa variation est présentée dans les figures 4.22 - 4.24. La composition molaire instantanée, autrement dit la composition du copolymère qui se forme, est différente de la composition M_1/M_2 du milieu de copolymérisation. Si on veut obtenir un copolymère d'une certaine composition, il est nécessaire de réajuster constamment la composition du milieu durant la réaction.

La variation de la composition molaire instantanée du latex en temps, pour les trois façons d'ajout de l'acétate de vinyle et en fonction de la composition molaire de base en monomères est présenté dans les figures 4.22 - 4.24 et globalement dans la figure 4.25.

On peut constater que, pour la série d'expériences où tout l'acétate de vinyle est dans le réacteur en début de réaction, la composition molaire instantanée diminue avec le temps, plus important pour la composition molaire de base acétate de vinyle: acrylate de butyle de 75:25, à cause de l'ajout constamment dans le milieu de réaction de l'acrylate de butyle (voir figure 4.22).

On observe la même variation pour le cas où la moitié de la quantité d'acétate est ajoutée en temps, mais la pente de la courbe est un peu moins brusque (voir figure 4.23).

Finalement, pour le cas où les deux monomères sont ajoutés en temps dans le milieu de réaction, on observe une augmentation de la composition molaire instantanée en temps, parce que la quantité d'acétate de vinyle ajoutée constamment dans le milieu de réaction est nettement supérieure à celle d'acrylate de butyle. Pour une recette de 75:25, la variation de la composition molaire instantanée est très petite (voir figure 4.24).

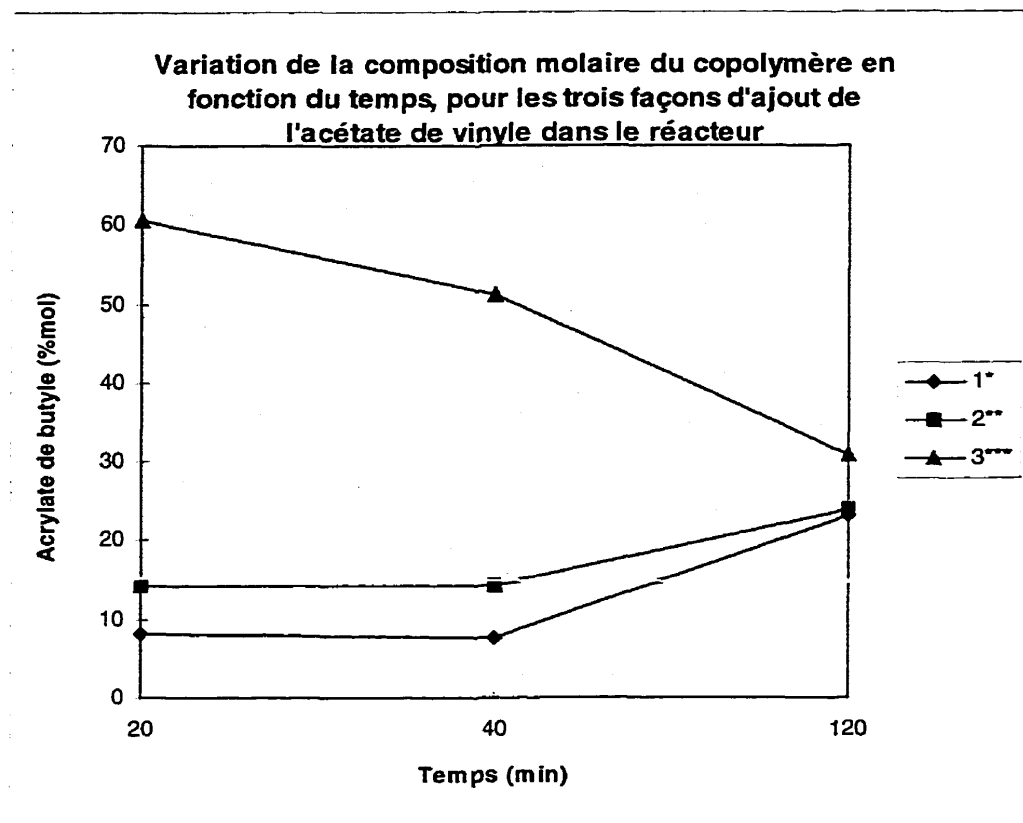


Figure no.4.21

1*- Toute la quantité d'acétate de vinyle est présente dans le réacteur dès le début de la réaction;

2**- La moitié de la quantité d'acétate de vinyle est présente dans le réacteur en début de la réaction, le reste est ajouté continuellement pendant la réaction, à l'aide d'une pompe doseuse;

3***- Toute la quantité d'acétate de vinyle est ajoutée continuellement dans le réacteur, à l'aide d'une pompe doseuse.

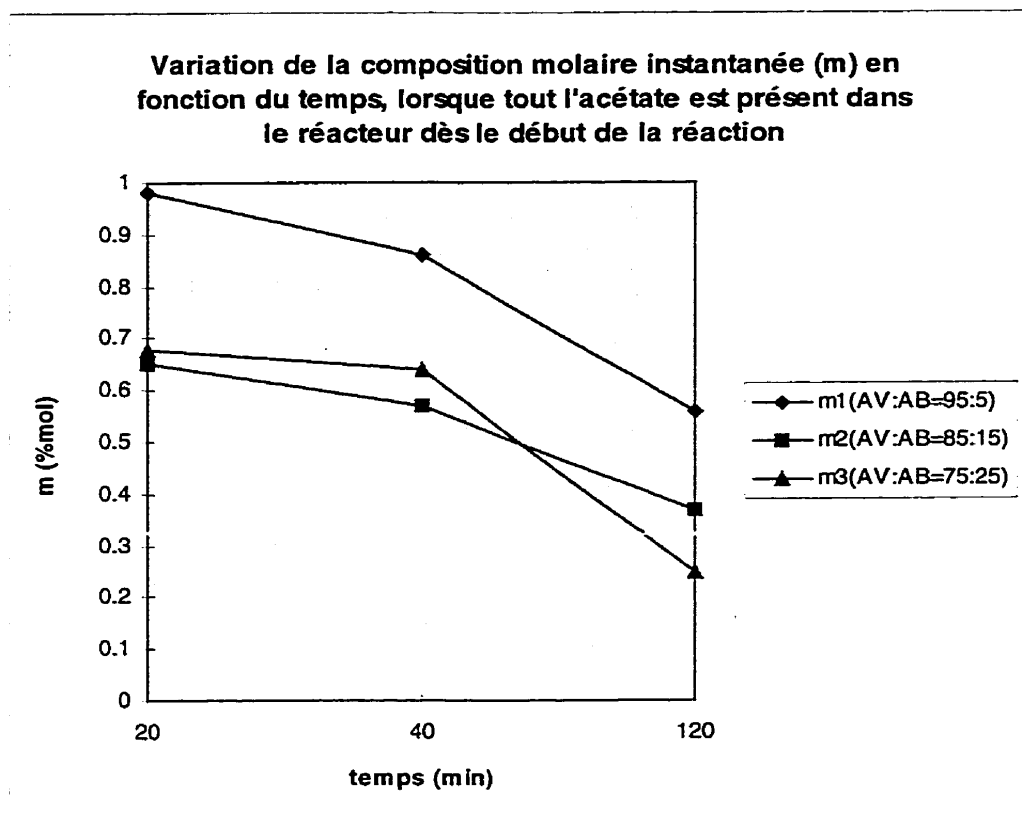


Figure no.4.22

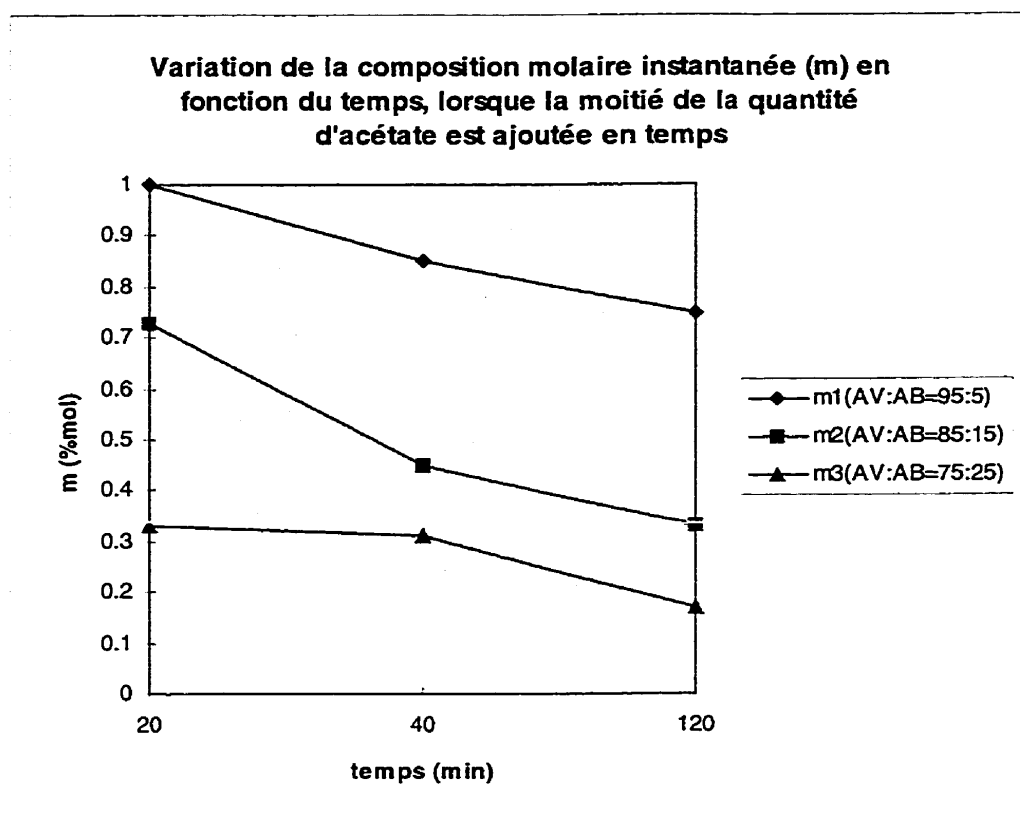


Figure no.4.23

Variation de la composition molaire instantanée (m) en fonction du temps, lorsque tout l'acétate est ajouté en temps

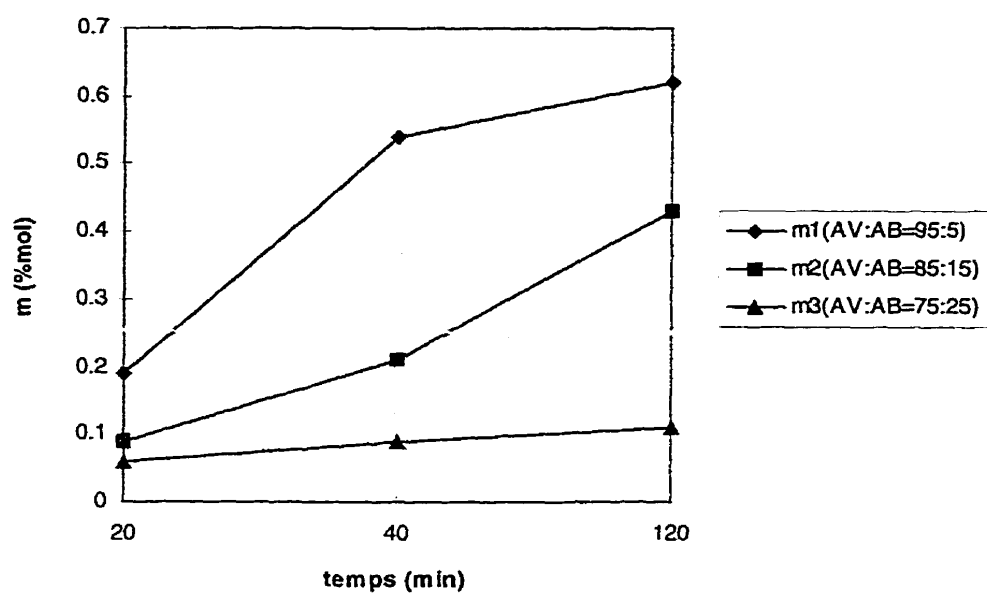


Figure no.4.24

Variation de la composition molaire instantanée (m) du latex en fonction du temps, pour les trois façons d'ajout de l'acétate de vinyle dans le réacteur

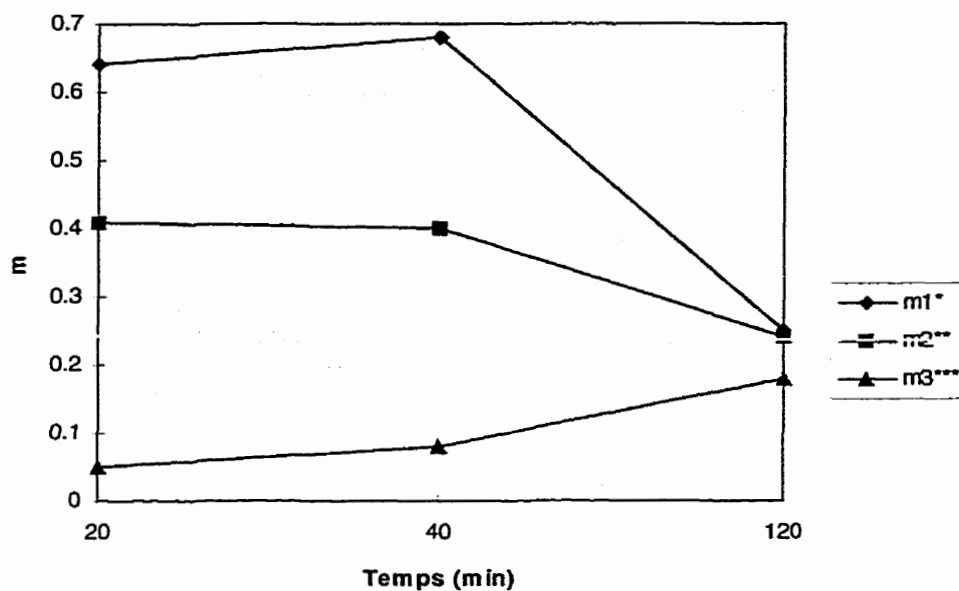


Figure no.4.25

m_1^* - Toute la quantité d'acétate de vinyle est présente dans le réacteur dès le début de la réaction;

m_2^{**} - La moitié de la quantité d'acétate de vinyle est présente dans le réacteur en début de la réaction, le reste est ajouté continuellement pendant la réaction, à l'aide d'une pompe doseuse;

m_3^{***} - Toute la quantité d'acétate de vinyle est ajoutée continuellement dans le réacteur, à l'aide d'une pompe doseuse.

4.6. GROSSEUR DES PARTICULES

La taille moyenne des particules du latex est présentée dans l'annexe D (tableau D1), pour chaque expérience.

Les tableaux D2 présentent la taille moyenne des particules en fonction de la manière d'ajout de l'acétate de vinyle dans le réacteur et de la recette de base utilisée et les figures no. 4.26 - 4.29 illustrent ces variations.

Dans une polymérisation en réacteur fermé, la dimension des particules est indépendante de la composition molaire du copolymère [9]. Par contre, quand un procédé en semi-continu est employé, les résultats obtenus prouvent que la taille moyenne de particules diminue avec l'augmentation du pourcentage de l'acrylate de butyle. Cette variation peut être expliquée par l'effet de la morphologie des particules sur l'adsorption de l'agent tensioactif et par la stabilité colloïdale pendant la réaction de polymérisation.

Ainsi, dans le procédé semi-continu de polymérisation en émulsion, la nucléation des particules est supposée de prendre place surtout dans la phase aqueuse [49,50]. Alors, les particules sont formées dans un plus long intervalle de temps, pendant toute la réaction de polymérisation. La croissance des particules est faite surtout par coalescence des particules de petite taille ou des oligomères de petite masse molaire avec des particules plus grandes, ou par la diffusion des monomères et polymérisation dans la particule.

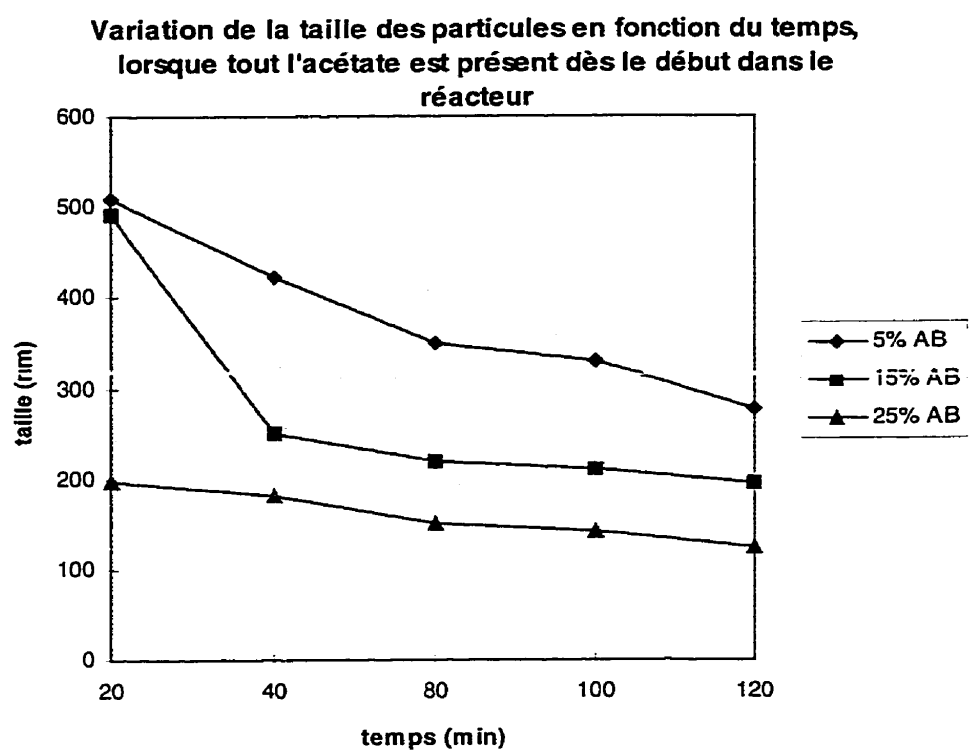


Figure no.4.26

Variation de la taille des particules en fonction du temps,
lorsque la moitié de la quantité d'acétate est présente
dans le réacteur dès le début et le reste est ajouté
graduellement en temps

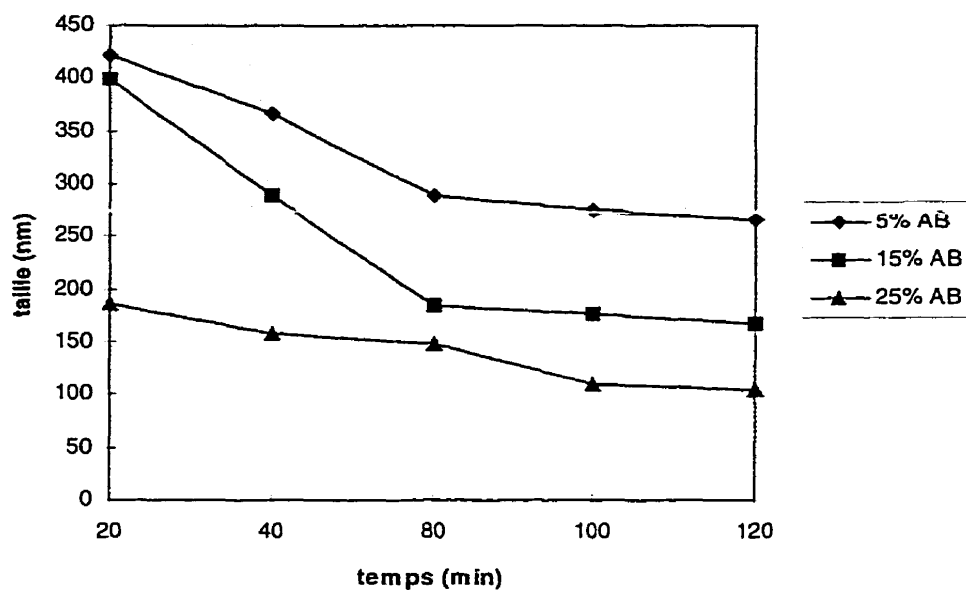


Figure no.4.27

Variation de la taille des particules en fonction du temps,
lorsque toute la quantité d'acétate est ajoutée
graduellement en temps

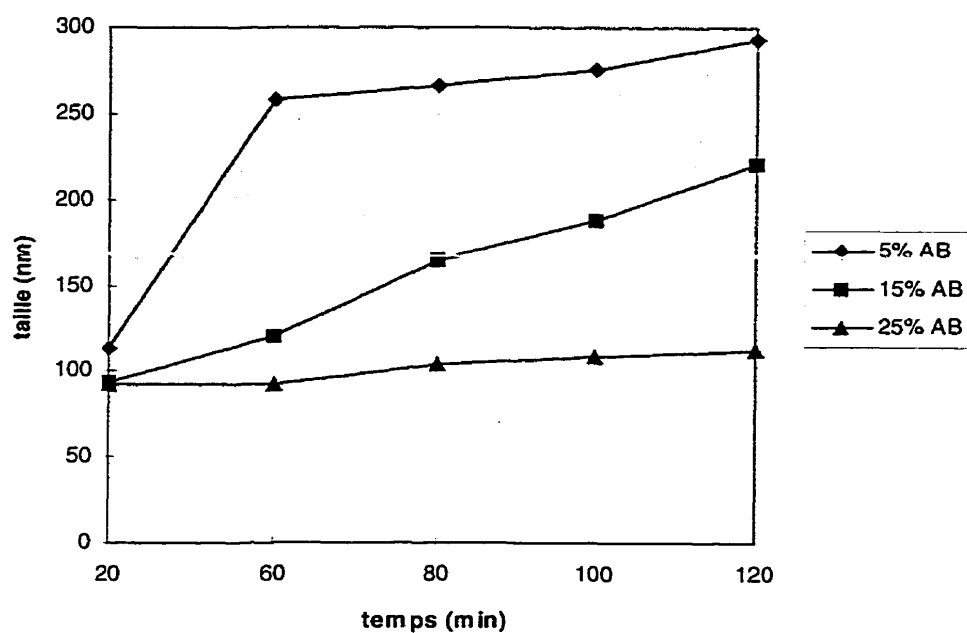


Figure no.4.28

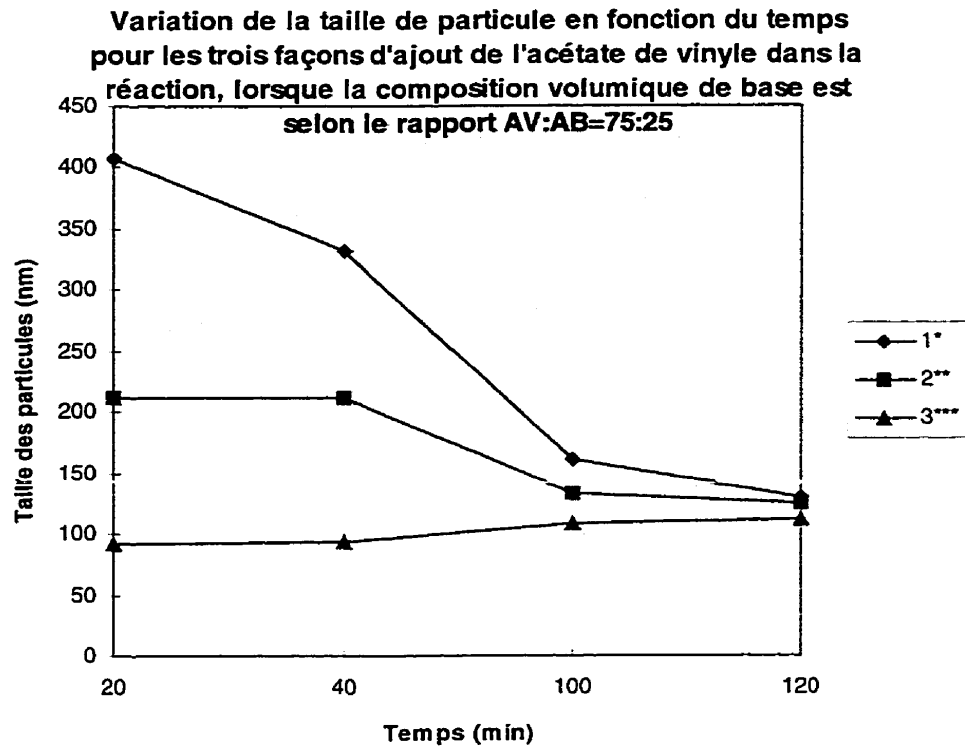


Figure no.4.29

1*- Toute la quantité d'acétate de vinyle est présente dans le réacteur dès le début de la réaction;

2**- La moitié de la quantité d'acétate de vinyle est présente dans le réacteur en début de la réaction, le reste est ajouté continuellement pendant la réaction, à l'aide d'une pompe doseuse;

3***- Toute la quantité d'acétate de vinyle est ajoutée continuellement dans le réacteur, à l'aide d'une pompe doseuse.

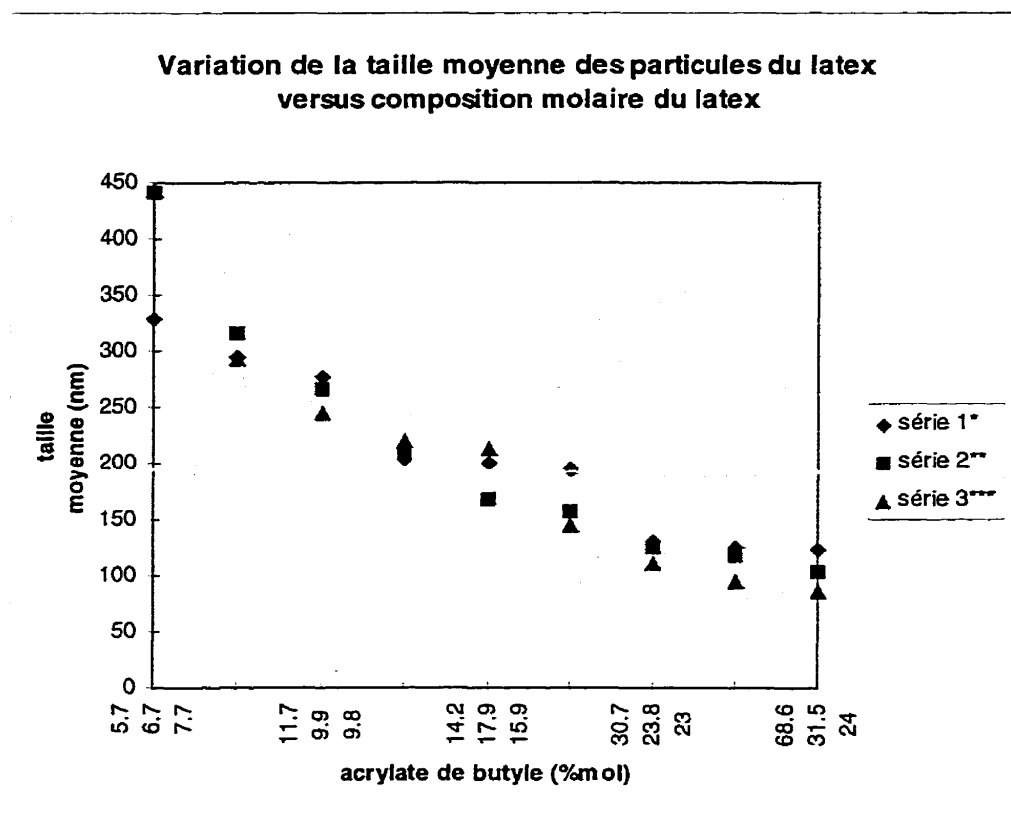


Figure no.4.30

* série 1 = quand toute la quantité d'acétate de vinyle est présente dans le milieu de réaction dès le début de l'expérience;

** série 2 = quand la moitié de la quantité d'acétate de vinyle est présente dans le milieu de réaction dès le début de l'expérience et l'autre moitié est ajoutée continuellement à l'aide d'une pompe;

*** série 3 = quand toute la quantité d'acétate de vinyle est ajoutée continuellement en temps.

Quand le latex est plus riche en monomère hydrophilique (l'acétate de vinyle), les nouvelles particules formées deviennent moins stables contre la coalescence, à cause de l'adsorption moins importante de l'agent émulsifiant sur leur surface. La coalescence des petites particules entre elles ou avec des particules plus grandes donne des particules de taille moyenne grande.

Quand la quantité de l'acrylate de butyle dans le latex augmente, le caractère hydrophobique du monomère favorise l'adsorption de l'agent émulsifiant sur la surface des particules. Ainsi, la stabilité colloïdale des nouvelles particules augmente et leurs dimensions restent petites.

La figure no.4.29 présente la variation globale de la taille des particules en temps, pour les trois façons d'ajout d'acétate de vinyle dans la réaction, quand la composition molaire de base est selon le rapport AV:AB=75:25. Dans les deux premières séries d'expériences on peut voir facilement que la taille des particules diminue en temps, à cause de l'ajout graduel de l'acrylate de butyle. Pour la dernière série, quand l'acétate de vinyle est ajouté en réaction lui aussi, la taille des particules augmente en temps, parce que la proportion de l'acrylate diminue en temps, par rapport à l'apport d'acétate de vinyle. La même variation est observée pour les autres rapports molaires AV:AB (95:5 et 85:15)- voir tableaux D2 dans l'annexe D.

4.7. MASSE MOLAIRE

La tentative de préparation des échantillons pour la détermination de la masse molaire du copolymère obtenu a été sans succès. Le T.H.F. utilisé pour la dissolution des films secs de latex n'a réussi qu'à gonfler les échantillons, même après deux mois.

Ce fait suggère que le copolymère obtenu est très réticulé, phénomène déjà observé ailleurs [46].

CHAPITRE 5

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

5.1 CONCLUSIONS

La copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle a été effectuée dans un réacteur semi-continu. Le latex obtenu a une structure homogène, tel qu'indiqué par la détermination d'une seule température de transition vitreuse, dont la valeur est en fonction de la composition molaire du latex.

Les variables étudiées sont le rapport volumique des deux monomères, la manière d'ajout de l'acétate de vinyle et le débit d'ajout de l'acrylate de butyle dans le réacteur.

Le rapport volumique des deux monomères a une importante influence sur la composition instantanée du latex. Pour obtenir un copolymère d'une certaine composition, il est nécessaire de réajuster constamment la composition du milieu durant la réaction.

De même, la composition molaire du latex joue un rôle important dans les valeurs des températures de transition vitreuses, qui augmentent avec la diminution de la quantité d'acrylate de butyle.

La taille moyenne des particules est aussi en fonction de la composition molaire du latex: elle diminue avec l'augmentation de la quantité d'acrylate de butyle dans le latex.

L'acrylate de butyle a été ajouté dans le milieu de réaction graduellement, de temps en temps. Le débit d'ajout (la quantité ajoutée sur l'intervalle de temps) n'a pas une influence visible sur les propriétés du latex.

La manière d'ajout de l'acétate de vinyle dans la réaction est le facteur décisif dans toutes les propriétés du copolymère. Ainsi, la conversion massique en temps augmente brusquement en début de réaction (les 20-30 premières minutes) quand l'acétate de vinyle (tout ou moitié de la quantité) est ajouté continuellement en temps; elle atteint un plateau après ce temps. Lorsque l'acétate est ajouté en totalité tout au long de la réaction, la variation de la conversion est presque linéaire.

La composition molaire du copolymère obtenu est aussi influencée par la façon d'ajout de l'acétate de vinyle. Les résultats obtenus pour la composition molaire instantanée prouvent ceci.

La température de transition vitreuse est influencée par la façon d'ajout d'acétate de vinyle dans le milieu de réaction. L'ajout des monomères à un débit inférieur à la vitesse de polymérisation donne des copolymères ayant un degré de ramification important qui diminue les valeurs de la température de transition vitreuse. Alors, des valeurs un peu moins élevées sont obtenues quand les deux monomères sont ajoutés en même temps dans le réacteur.

La taille moyenne des particules varie principalement en fonction de la composition molaire du latex. Puisque cette composition varie elle aussi en fonction de la manière d'ajout des monomères, la taille des particules sera indirectement influencée par ce paramètre. Ainsi, les dimensions les plus réduites des particules ont été trouvées pour une composition du latex la plus riche en acrylate de butyle, correspondant au cas où tout l'acétate de vinyle est ajouté en temps dans la réaction.

5.2 RECOMMANDATIONS

Pour les travaux futurs, quelques recommandations peuvent être considérées:

- Étudier l'effet des autres paramètres: nature de l'agent tensioactif, de l'amorceur, variation de la température etc.
- Étudier l'effet de la variation de la vitesse d'agitation.
- L'ajout de l'amorceur continuellement dans la réaction, le même temps que les monomères.
- Travailler avec des compositions molaires de 25% et plus en acrylate de butyle.
- Déterminer la masse molaire et la distribution des masses molaires par d'autres méthodes que le GPC.
- L'ajout de l'acrylate de butyle pas graduellement, de temps en temps, mais continuellement, à l'aide d'une pompe doseuse à débit très faible.
- Améliorer le taux de conversion, qui est légèrement inférieur par rapport à un réacteur en cuvette. Ceci peut être obtenu par l'optimisation de la vitesse d'agitation.

RÉFÉRENCES

- [1]. BENNET H., BISHOP J.L., WULFINGHOFF M.F. (1968). Practical emulsions, vol.1, Materials and Equipment, Chemical Publishing Company, N.Y.
- [2]. HARKINS W.D. (1947). A general theory of the mechanism of emulsion polymerization. J. Am. Chem. Soc., 69, 1428 – 1441.
- [3]. SMITH W.V. et EWART R.H. (1948). Kinetics of emulsion copolymerization. J. Chem. Phys., 16, 592 – 603.
- [4]. SONG Z. et POEHLEIN G.W. (1989). Particle nucleation in emulsifier-free aqueous-phase polymerization : Stage I. J. of Colloid and Interface Science, 128, 486 – 500.
- [5]. SONG Z. et POEHLEIN G.W. (1989). Particle formation in emulsifier-free aqueous-phase polymerization of styrene. J. of Colloid and Interface Science, 128, 501 – 510.
- [6]. SONG Z. et POEHLEIN G.W. (1990). Kinetics of emulsifier-free emulsion polymerization of styrene. J. Polym. Sci., Part A, 28, 2359 – 2392.
- [7]. BATAILLE P., ALMASSI M. et INOUE M. (1998). Emulsifier-free emulsion polymerization of N-Butyl Methacrylate. J. Appl. Polym. Sci., 67, 1711 – 1719.
- [8]. FITCH R.M. (1969). The mechanism of particle formation in polymer hydrosols. I. Kinetics of aqueous polymerization of Methyl Methacrylate. J. Polym. Sci., Part C, 27, 95 – 111.
- [9]. NOMURA M., HARADA M., EGUCHI W. et NAGATA S. (1976). Kinetics and mechanism of the emulsion polymerization, Pürma Irja et Gardon J.L., Eds., ACS Symp. Ser., 24, N.Y., 102 – 115.
- [10]. FRENCH D. (1958). Vinyl Acetate emulsion polymerization. J. Polym. Sci., 32, 395 – 402.

- [11]. **BATAILLE P.** (1995). Chimie-physique des polymères - Notes de Cours, École Polytechnique de Montréal, Canada.
- [12]. **LITT M., PATSIGA R. et STANNETT V.** (1970). Emulsion polymerization of Vinyl Acetate. II. J. Polym. Sci., A1(8), 3607 – 3614.
- [13]. **PATSIGA R., LITT M. et STANNETT V.** (1960). Emulsion polymerization of Vinyl Acetate. I. J. Phys. Chem., 64, 801 – 812.
- [14]. **FRIIS N. et HAMIELEC A.E.** (1975). Kinetics of Vinyl Chloride and Vinyl Acetate emulsion polymerization. J. Polym. Sci., 19, 97 – 116.
- [15]. **TRIVEDI M.K., RAJAGOPAL K.R. et JOSHI S.N.** (1983). Emulsion polymerization of Vinyl Acetate. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 2011 – 2022.
- [16]. **GUILE R.L** (1951). Spectrophotometry of organical complexes from copolymerization monomers-instantaneous complex formation of para-substituted Styrenes and Maleic Anhydride. J. Polym. Sci., 6, 691 – 699.
- [17]. **HARADA M., NOMURA M., EGUCHI W. et NAGATA S.** (1972). Effect of stirring on the emulsion polymerization of Styrene. J. Appl. Polym. Sci., 16, 835 – 840.
- [18]. **OMI S., SHIRAISHI Y., SATO H. et KUBOTA H.** (1969). Effect of agitation on the rate of emulsion polymerization of Styrene. J.Chem Eng., Japan, 2, 64 – 70.
- [19]. **BATAILLE P., VAN B.T. et PHAM Q.B.** (1978). On semicontinuous polymerization of Vinyl Acetate. J. Appl. Polym. Sci., 22, 3157- 3161.
- [20]. **NGO D.T.** (1974). Polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle dans un réacteur tubulaire en boucle fermée. Mémoire M. Sc. A., École Polytechnique de Montréal, Canada.
- [21]. **NETSHEY A. et ALEXANDER A.E.** (1970). Polymerization of Vinyl Acetate in aqueous media. J. Polym. Sci.: Part A, 8(2), 407 – 413.
- [22]. **BREITENBACH J.W., KUCHNER K., FRITZE H. et TARNOWIECKI H.,** (1970). Emulsion polymerization of Styrene and Vinyl Acetate. Br. Polym. J., 2 (112), 13 –17.

- [23]. **NAPPER D.H. et PARTS A.G.** (1962). Polymerization of Vinyl Acetate in aqueous media (I). Kinetic behaviour in the absence of added stabilizing agents. J. Polym. Sci., **61**, 113 – 119.
- [24]. **HARRIOTT P.** (1971). Kinetics of Vinyl Acetate emulsion polymerization. J. Polym. Sci., **9**, 1153 – 1163.
- [25]. **BATAILLE P., BOURASSA H. et PAYETTE A.** (1987). Study of the parameters affecting the emulsion polymerization of Vinyl Acetate. J. Coat. Techn., **59**, 71 – 75.
- [26]. **BATAILLE P., DALPÉ J.F., DUBUC F. et LAMOUREUX L.** (1990). The effect of agitation on the conversion of Vinyl Acetate emulsion polymerization. J. Appl. Polym. Sci., **39**, 1815 – 1820.
- [27]. **BATAILLE P. et DALPÉ J.F.** (1989). Loop polymerization of Vinyl Acetate. J. Appl. Sci., **38**, 2237 – 2244.
- [28]. **BATAILLE P. et IABBADÈNE A.** (1994). Emulsion polymerization of Vinyl Acetate in a tubular loop reactor. J. Appl. Sci., **51**, 503 – 511.
- [29]. **YILDIRIM E.H.** (1996). Surface energetics of films of poly (Vinyl Acetate – Butyl Acrylate) emulsion copolymers. Polymer, **37** (24), 5483 – 5491.
- [30]. **PICHOT C., LLAURO M.F. et PHAM Q.T.** (1981). Microstructure of Vinyl Acetate – Butyl Acrylate copolymers studied by ^{13}C – NMR spectroscopy : influence of emulsion polymerization process. J. Polym Sci., Polym. Chem. Edn. **19**, 2619 – 2633.
- [31]. **MISRA S.C., PICHOT C., EL-AASSER M.S. et VANDERHOFF J.W.** (1983). Batch and semicontinuous emulsion copolymerization of Vinyl Acetate – Butyl Acrylate. II. Morphological and mechanical properties of copolymer latex films. J. Polym Sci., **21**, 2383 – 2396.
- [32]. **CHUJO K., HARADA Y., TOKUHARA S. et TANAKA K.** (1969). The effects of various monomer addition methods on the emulsion copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate. J. Polym. Sci., Part C., **27**, 321- 332.

- [33]. **ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY**, (1966). Emulsion Polymerization, 5, 808, Interscience, N.Y.
- [34]. **DELGADO J., EL-AASSER M.S., SILEBI C.A. et VANDERHOFF J.W.** (1990). Miniemulsion copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate. IV. Kinetics of the copolymerization. J. Polym. Sci., Part A, 28, 777 – 794.
- [35]. **VANDERHOFF J.W.** (1985). Mechanism of emulsion polymerization. J. Polym. Sci., Polym. Symp., 72, 161 – 198.
- [36]. **KONG X.Z., PICHOT C. et GUILLOT J.** (1988). Kinetics of emulsion polymerization of Vinyl Acetate with Butyl Acrylate. Eur. Polym. J., 24 (5), 485 – 492.
- [37]. **BATAILLE P. et BOURASSA H.** (1989). Determination of the reactivity parameters of the copolymerization of Butyl Acrylate with Vinyl Acetate. J. Polym. Sci., Part A, 27, 357 – 365.
- [38]. **EL-AASSER M.S., MAKGAWINATA T., VANDERHOFF J.W. et PICHOT C.** (1983). Batch and semicontinuous emulsion copolymerization of Vinyl Acetate – Butyl Acrylate. I. Bulk, surface, and colloidal properties of copolymer latexes. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 2363 – 2382.
- [39]. **BOURASSA H. et PAYETTE A.** (1986). Étude des paramètres affectant la copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle, Collège de Bois-de Boulogne, Canada.
- [40]. **DELGADO J., EL-AASSER M.S. et VANDERHOFF J.W.** (1986). Miniemulsion copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate. I. Differences between the miniemulsion copolymerization and the emulsion copolymerization processes. J. Polym. Sci., Part A, 24, 861 – 874.
- [41]. **DELGADO J., EL-AASSER M.S., SILEBI C.A. et VANDERHOFF J.W.** (1988). Miniemulsion copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate. II. Mathematical model for the monomer transport. J. Polym. Sci., Part B, 26, 1495–1517.

- [42]. DELGADO J., EL-AASSER M.S., SILEBI C.A. et VANDERHOFF J.W. (1989). Miniemulsion copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate. III. Evidence for the role of the cosurfactant. *J. Polym. Sci., Part A*, **27**, 193 – 202.
- [43]. DALPÉ J.F. (1988). Polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle dans un réacteur tubulaire en boucle fermé. Mémoire M. Sc. A., École Polytechnique de Montréal, Canada.
- [44]. IABBADÈNE A. (1991). Étude de la polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle dans un réacteur tubulaire en boucle fermé. Mémoire M. Sc. A., École Polytechnique de Montréal, Canada.
- [45]. COWIE J.M.G. (1985). Alternating Copolymers, Plenum Press, N.Y.
- [46]. GRAESSLEY W.W., HARTUNG R.D. et UY W.C. (1969). Studies of branching in poly(Vinyl Acetate). *J. Polym. Sci., A-2*, **2**, 1919 – 1927.
- [47]. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING (1989). **7**, 404, Wiley-Interscience, N.Y.
- [48]. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING (1985). **1**, 257, Wiley-Interscience, N.Y.
- [49]. KRACKELER J.J. et NAIDUS H. (1969). Particle size and molecular weight distributions of various polystyrene emulsions. *J. Polym. Sci., Part C*, **27**, 207 – 215.
- [50]. DUNN A.S. et CHONG L.C.H. (1970). Application of the theory of colloid stability to the problem of particle formation in aqueous solutions of Vinyl Acetate. *Br. Polym. J.*, **2**, 49 – 58.
- [51]. SAX N. IRVING (1975). Dangerous properties of industrial materials, fourth Edition, chap.9., Van Nostrand Reinhold, N.Y.
- [52]. ALFREY T., BOHRER J. et MARK H. (1952). Copolymerization, Interscience, N.Y.
- [53]. BILLMEYER F.W. (1964). Textbook of Polymer Science, Interscience, N.Y.
- [54]. BOVEY F.A., KOLTHOFF I.M., MEDALIA A.I. et MEEHAN E.J (1955). Emulsion Polymerization, Interscience, N.Y.,

[55]. ODIAN G. (1994). La polymérisation - principes et applications, Chap.4, Polytechnica, Paris.

ANNEXE A

CALCUL DE LA CONVERSION MASSIQUE

RÉSULTATS DE LA CONVERSION MASSIQUE EN FONCTION DU TEMPS

CALCUL DE LA CONVERSION MASSIQUE (%)

Le calcul suivant permet de calculer la conversion massique, en pourcentage, pour toutes les expériences de copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle, effectuées dans le réacteur semi-continu.

Puisque la quantité des monomères présente dans le réacteur change avec le temps, il faut déterminer la masse de monomères présente au temps où l'échantillon est prélevé. Plus précisément, il faut calculer la fraction massique du monomère au temps lorsque l'échantillon est prélevé (a), ainsi que la fraction massique de l'agent tensioactif + initiateur au même instant (b).

La formule qui donne la conversion massique est:

$$\% \text{conv.} = \frac{\text{Masse de polymère sec dans l'échantillon}}{\text{Masse de polymère dans l'échantillon}} \times 100$$

ou:

$$\% \text{conv.} = \frac{(D - A) - b (C - B)}{a (C - B)}$$

où:

A = Masse du cristalliseur vide;

B = Masse du cristalliseur + hydroquinone;

C = Masse du cristalliseur + hydroquinone + échantillon;

D = Masse du cristalliseur + échantillon sec;

a = Fraction massique des monomères;

b = Fraction massique de l'agent tensioactif + initiateur;

c = Masse de l'échantillon de latex = C - B;

d = Masse de l'agent tensioactif et de l'initiateur dans l'échantillon de latex = b x c;

e = Masse du résidu sec = D - A;

f = Masse du monomère dans l'échantillon de latex = a x c;

g = Masse du copolymère sec dans l'échantillon de latex = e - d;

Avec ces notations, on peut écrire:

$$\% \text{ conversion} = (g / f) \times 100$$

Pour le calcul de la conversion de la copolymérisation en procédé semi-continu, la fraction massique des monomères (a) et la fraction massique de l'agent tensioactif + initiateur (b) sont calculées de la façon suivante:

$$a = \frac{\text{Masse des monomères à un instant donné}}{\text{Masse des réactifs dans le réacteur à cet instant}} = \frac{(AV)_i + Q_{AV} * t + Q_{AB} * t}{m_o + (AV)_i + Q_{AV} * t + Q_{AB} * t}$$

$$b = \frac{\text{Masse de l'agent tensioactif + initiateur}}{\text{Masse de réactifs dans le réacteur au temps t}} = \frac{E}{m_o + (AV)_i + Q_{AV} * t + Q_{AB} * t}$$

où:

(AV)_i = La quantité d'acétate de vinyle existante dans le réacteur en début de réaction;

Q_{AV} = Débit massique d'ajout d'acétate de vinyle;

Q_{AB} = Débit massique d'ajout d'acrylate de butyle;

t = Le temps de réaction pour chaque échantillon;

m_o = Masse initiale de réactifs;

E = Masse de l'agent tensioactif + Masse de l'initiateur.

EXEMPLE DE CALCUL DE LA CONVERSION MASSIQUE

EXPÉRIENCE: no.1

EAU: 300 ml

MONOMÈRES: Acétate de vinyle = 285 ml ($\rho_{AV} = 0.9317 \text{ g / cm}^3$)

Acrylate de butyle = 15 ml ($\rho_{AB} = 0.8898 \text{ g / cm}^3$)

AGENT TENSOACTIF: S.L.S. = 3.3033 g

AMORCEUR: 0.4029 g

AGENT ANTI-MOUSSE: NOPCO = 5 gouttes

VITESSE D'AGITATION: 175 rpm

TEMPÉRATURE: 60° C

t(min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9299	49.9326	50.6442	48.9381	0.4672526	0.00578856	1.2
20	49.3747	49.965	51.9588	50.0658	0.46828893	0.0057773	72.7
30	47.3998	48.4202	49.4396	47.7928	0.46932125	0.00576609	80.9
40	54.435	55.1517	57.1146	55.161	0.47034956	0.00575491	77.4
50	55.7815	56.4212	58.7772	56.69	0.47137389	0.00574378	80.5
60	55.8022	56.7135	58.8262	56.5645	0.47239427	0.0057327	75.1
70	54.1586	54.9034	58.3232	55.4537	0.47341072	0.00572165	78.7
80	57.5875	58.5934	60.6832	58.4049	0.47442326	0.00571065	81.2
90	50.2989	51.3637	53.3382	51.1168	0.47543191	0.00569969	85.9
100	57.8246	59.7693	62.3076	58.7992	0.4764367	0.00568877	79.3
110	55.0594	56.4728	57.8462	55.6282	0.47743765	0.0056779	85.5
120	48.4052	49.9208	51.3076	49.0234	0.47843478	0.00566706	91.9

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.1 - AV:AB = 95:5; AB = 2.5ml/20min, tout l'acétate (285ml) présent dans le réacteur dès le début.

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9299	49.9326	50.6442	48.9381	0.4672526	0.00578856	1.2
20	49.3747	49.965	51.9588	50.0658	0.46828893	0.0057773	72.79
30	47.3998	48.4202	49.4396	47.7928	0.46932125	0.00576609	80.9
40	54.435	55.1517	57.1146	55.161	0.47034956	0.00575491	77.4
50	55.7815	56.4212	58.7772	56.69	0.47137389	0.00574378	80.5
60	55.8022	56.7135	58.8262	56.5645	0.47239427	0.0057327	75.1
70	54.1586	54.9034	58.3232	55.4537	0.47341072	0.00572165	78.7
80	57.5875	58.5934	60.6832	58.4049	0.47442326	0.00571065	81.2
90	50.2989	51.3637	53.3382	51.1168	0.47543191	0.00569969	85.9
100	57.8246	59.7693	62.3076	58.7992	0.4764367	0.00568877	79.3
110	55.0594	56.4728	57.8462	55.6282	0.47743765	0.0056779	85.5
120	48.4052	49.9208	51.3076	49.0234	0.47843478	0.00566706	91.9

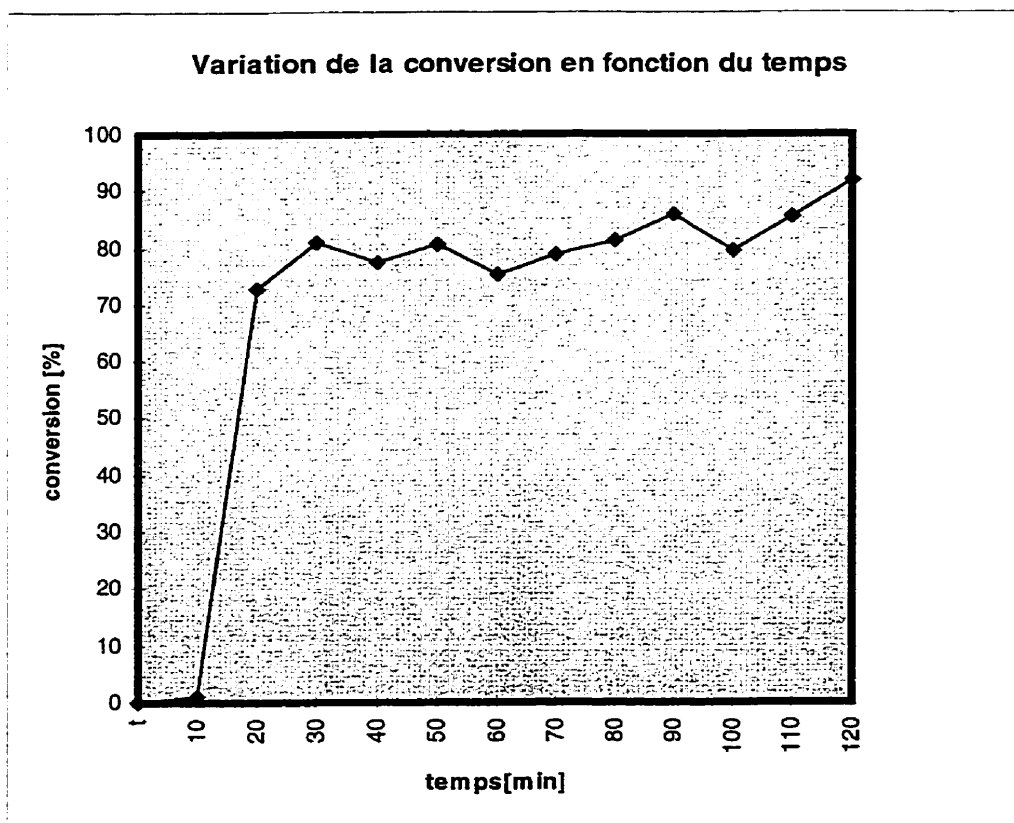


Figure A-1

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.7 - AV:AB = 95:5; débit d'AB: 3ml/24min; tout l'acétate présent dès le début de la réaction dans le réacteur

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9276	50.3106	53.1534	49.0366	0.4672526	0.00578856	6.9
20	49.384	50.6477	53.7053	50.522	0.46828893	0.0057773	78.2
30	47.4056	48.5945	52.1485	48.8798	0.46932125	0.00576609	87.1
40	54.402	55.5112	59.1966	55.8843	0.47034956	0.00575491	84.2
50	55.8022	57.0287	61.2433	57.407	0.47137389	0.00574378	79.5
60	55.7375	56.9482	59.695	56.88	0.47239427	0.0057327	86.8
70	54.1708	55.1778	58.9698	55.6472	0.47341072	0.00572165	81.0
80	57.5936	59.1	62.8156	59.0632	0.47442326	0.00571065	82.1
90	50.2984	51.6897	54.9626	51.6327	0.47543191	0.00569969	84.5
100	57.8128	59.0875	61.4312	58.7896	0.4764367	0.00568877	86.2
110	55.0852	56.4222	58.9082	56.075	0.47743765	0.0056779	82.2
120	51.4354	52.7726	56.0173	52.7962	0.47843478	0.00566706	86.4

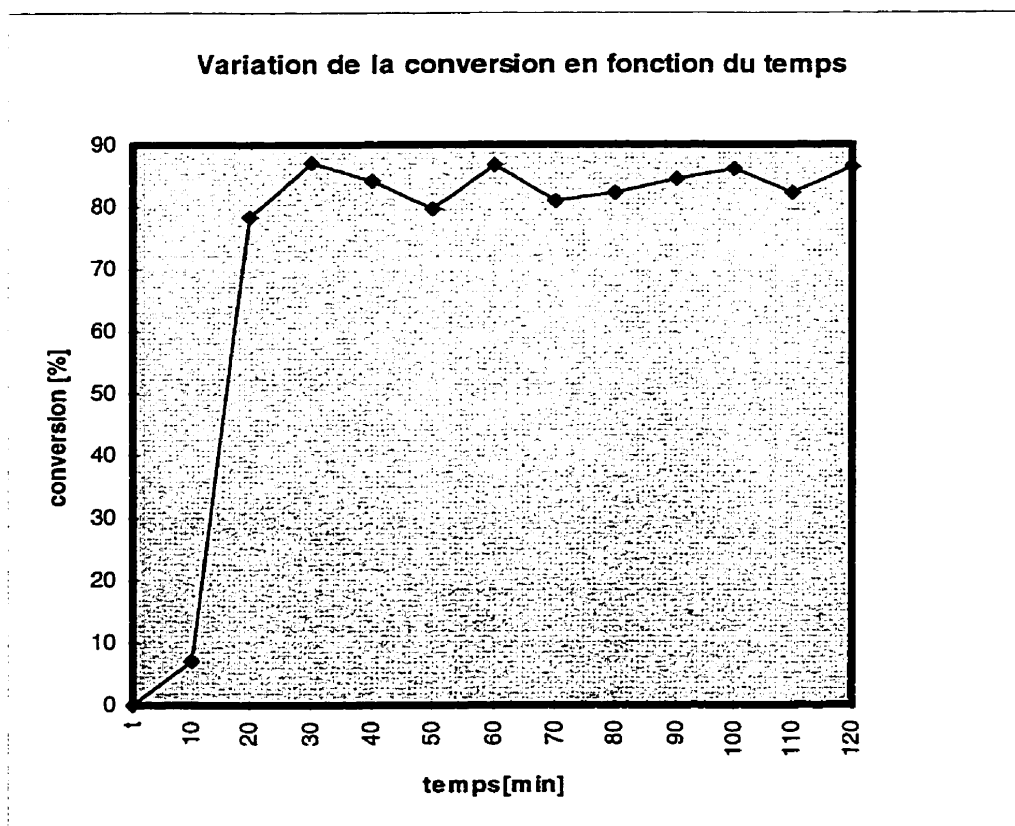


Figure A-2

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.10 - AV:AB = 95:5; débit d'AB: 2ml/16min; tout l'acétate présent dès le début dans le réacteur

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9276	49.4689	51.5178	48.9489	0.4672526	0.00578856	0.9
20	49.384	50.1917	52.899	50.1	0.46828893	0.00577773	55.2
30	47.4056	47.9286	50.5006	48.3946	0.46932125	0.00576609	80.7
40	54.402	55.0416	56.7798	55.1034	0.47034956	0.00575491	84.5
50	55.8022	56.7022	58.6058	56.55	0.47137389	0.00574378	82.1
60	55.7375	56.5098	59.5382	56.9374	0.47239427	0.0057327	82.6
70	54.1708	55.128	57.7972	55.237	0.47341072	0.00572165	83.1
80	57.5936	58.325	61.2464	58.7721	0.47442326	0.00571065	83.8
90	50.2984	51.092	53.5396	51.2999	0.47543191	0.00569969	84.8
100	57.8128	58.7039	60.8624	58.6559	0.4764367	0.00568877	80.7
110	55.0852	55.9534	57.4193	55.683	0.47743765	0.0056779	84.2
120	51.4354	52.2588	54.9598	52.5608	0.47843478	0.00566706	85.9

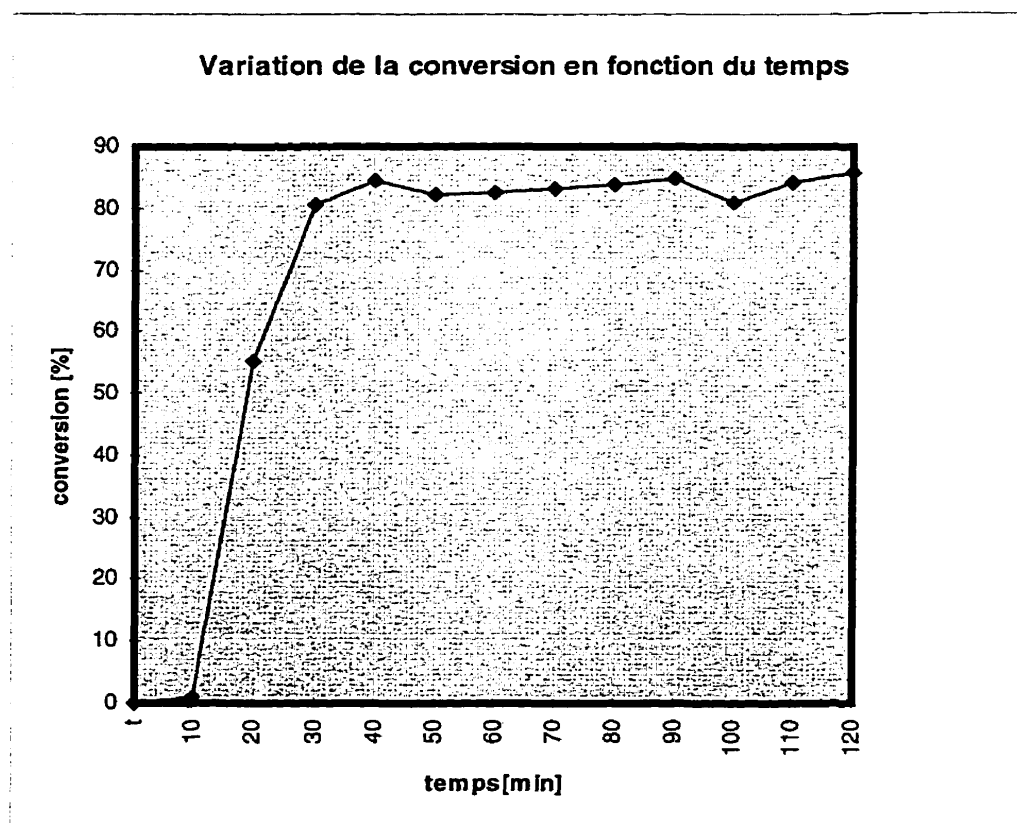


Figure A-3

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.2 - AV:AB = 85:15;débit d'AB =3ml/8min, tout l'acétate présent dans le réacteur dès le début.

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9299	49.7924	50.7838	48.9681	0.43239468	0.00616731	7.4
20	49.3747	49.9791	51.3062	49.7998	0.43590883	0.00612913	65.3
30	47.3998	48.4275	49.4579	47.7754	0.43937974	0.00609142	74.6
40	54.435	54.9582	56.3007	54.9489	0.4428082	0.00605416	78.4
50	55.7815	56.4235	58.3881	56.5952	0.44619497	0.00601736	85.0
60	55.8022	56.5419	59.9565	57.1387	0.44954083	0.00598101	80.2
70	54.1586	54.7231	56.3485	54.8361	0.4528465	0.00594509	85.6
80	57.5875	58.4467	60.0377	58.2934	0.4561127	0.0059096	91.2
90	50.2989	51.7334	53.3139	51.0042	0.45934014	0.00587454	91.7
100	57.8246	58.9387	61.089	58.7404	0.4625295	0.00583988	87.5
110	55.0594	56.5657	58.6248	55.9606	0.46568146	0.00580563	89.9
120	48.4052	49.8199	52.586	49.6584	0.46879666	0.00577179	93.1

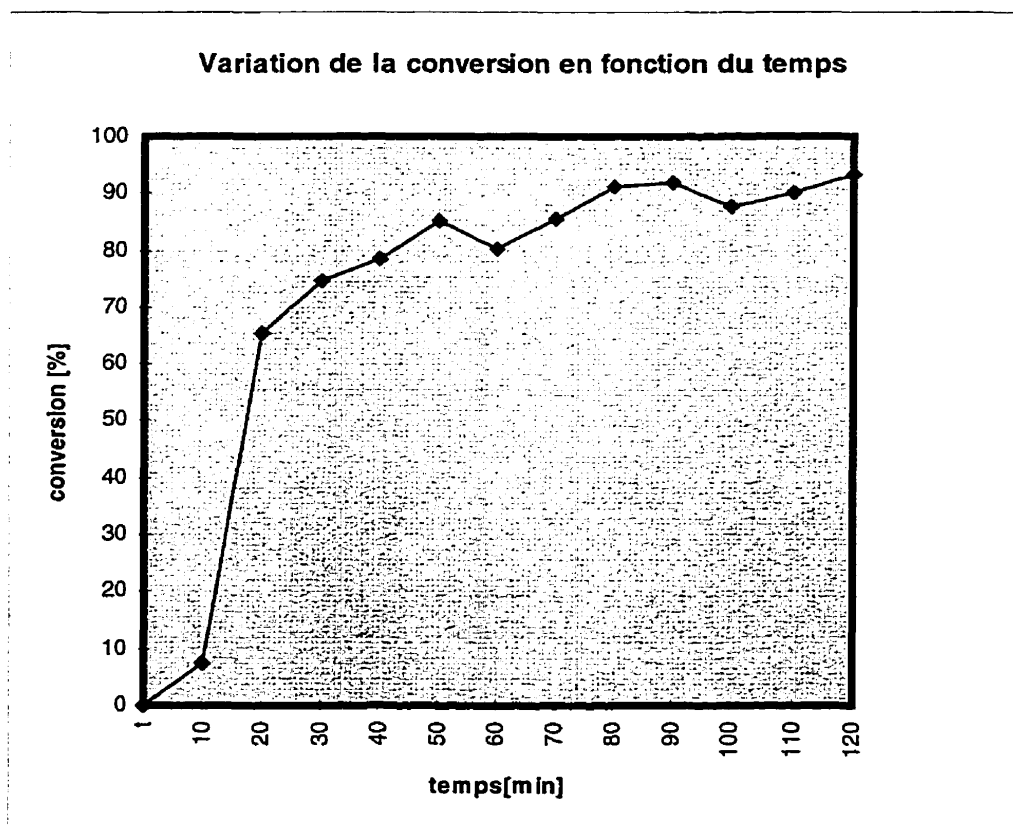


Figure A-4

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.33 - AV:AB = 75:25; débit d'AB = 9.375ml/15min, tout l'acétate (225ml) présent dans le réacteur dès le début.

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9299	49.6586	51.8741	49.0267	0.41445998	0.00636218	9.0
20	49.3747	50.0353	53.1602	50.092	0.42066524	0.00629476	53.0
30	47.3998	48.2822	50.541	48.0826	0.42674036	0.00622875	69.3
40	54.435	54.8318	56.754	55.1659	0.43268939	0.00616411	86.4
50	55.7815	56.3824	59.1846	56.8571	0.43851622	0.0061008	86.1
60	55.8022	56.6904	60.0745	57.1168	0.44422456	0.00603877	86.0
70	54.1586	55.5481	57.9653	55.1997	0.44981801	0.005978	94.4
80	57.5875	58.6783	60.9436	58.5856	0.45529999	0.00591843	95.4
90	50.2989	51.609	54.5518	51.6133	0.46067381	0.00586004	95.6
100	50.2674	51.5317	54.003	51.3927	0.46594263	0.0058028	96.4
110	55.0594	56.5196	60.2212	56.7809	0.4711095	0.00574666	97.4
120	48.4052	49.8612	53.5507	50.1259	0.47617735	0.00569159	96.7

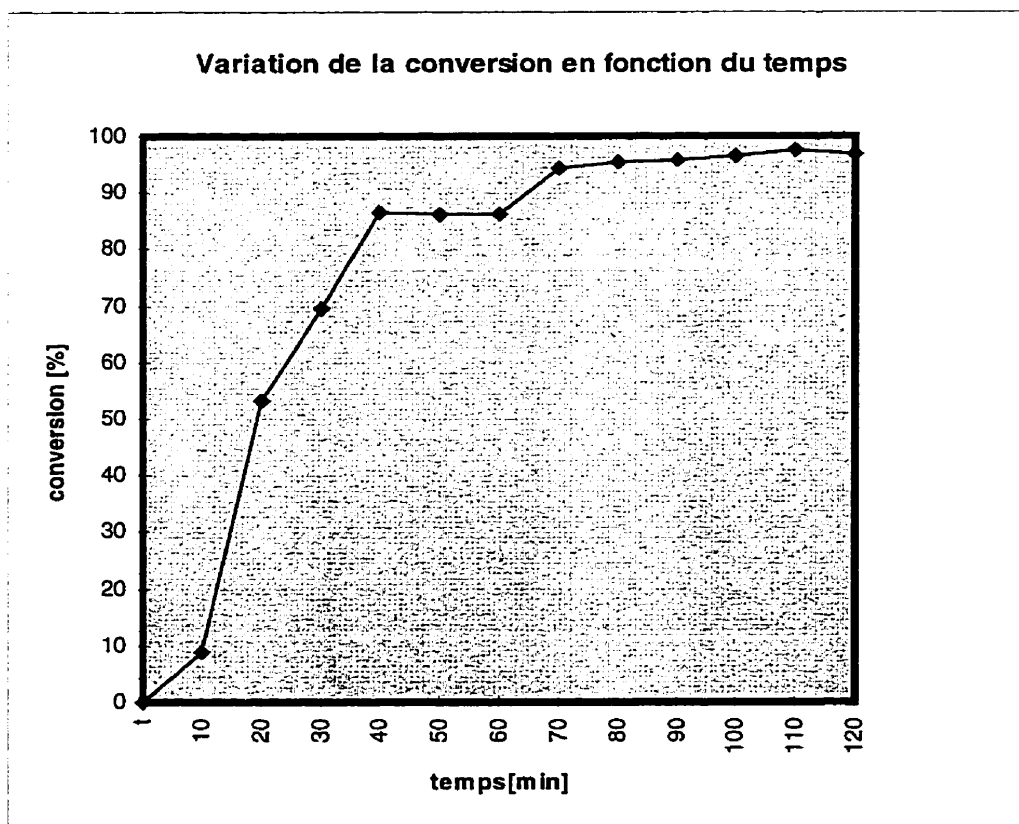


Figure A-5

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.8 - AV:AB = 85:15; débit de BA: 5.6ml/15min; tout l'acétate présent dès le début dans le réacteur

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9276	49.9296	52.9763	49.089	0.43239468	0.00616731	10.8
20	49.384	50.3678	53.8264	50.3346	0.43590883	0.00612913	55.8
30	47.4056	48.4009	50.8354	48.4386	0.43937974	0.00609142	87.1
40	54.402	55.5091	57.964	55.3625	0.4428082	0.00605416	80.2
50	55.8022	56.774	59.4519	56.872	0.44619497	0.00601736	81.9
60	55.7375	56.7987	60.0589	57.042	0.44954083	0.00598101	82.1
70	54.1708	54.9415	58.851	55.7623	0.4528465	0.00594509	83.5
80	57.5936	58.6694	61.1049	58.6733	0.4561127	0.0059096	91.1
90	50.2984	51.3768	53.929	51.3479	0.45934014	0.00587454	84.4
100	57.8128	58.8716	61.4331	58.9494	0.4625295	0.00583988	91.2
110	55.0852	56.0603	58.5363	56.1631	0.46568146	0.00580563	89.4
120	51.4354	52.7009	55.4378	52.637	0.46879666	0.00577179	90.2

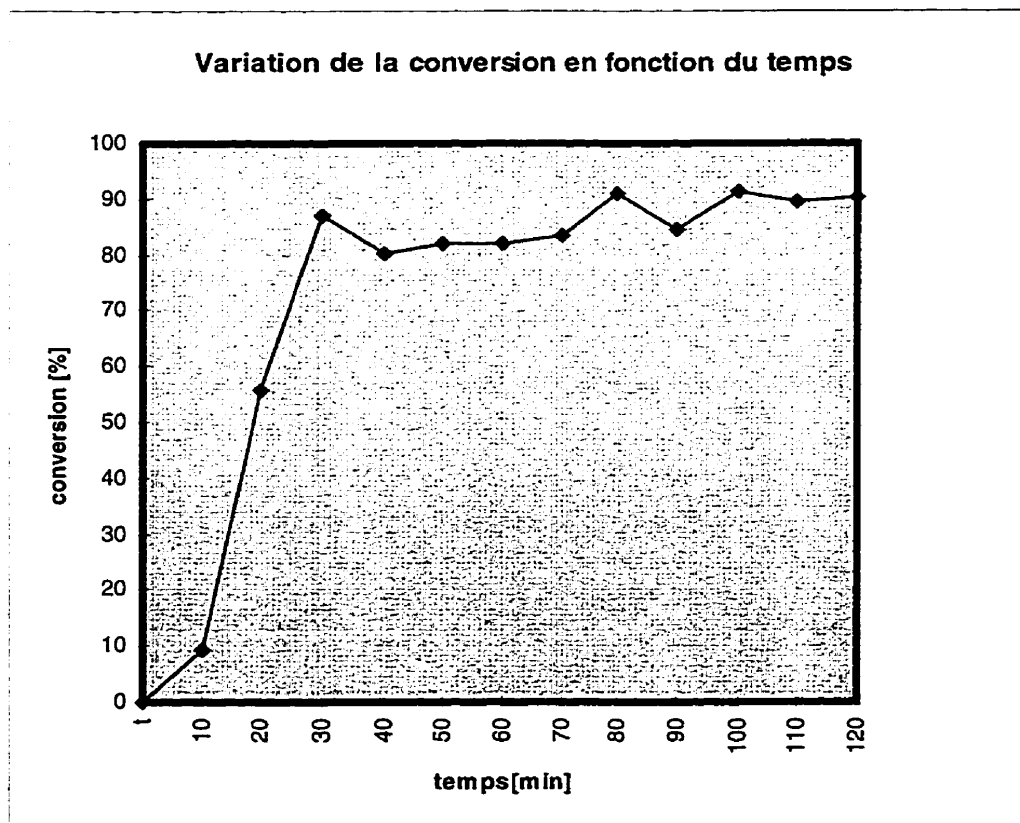


Figure A-6

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.4 - AV:AB = 75:25; débit d'AB = 7.5ml/12min, tout l'acétate présent dans le réacteur dès le début.

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9299	49.5279	51.4021	48.957	0.41445998	0.00636218	1.9
20	49.3747	50.3857	51.6951	49.7672	0.42066524	0.00629476	69.7
30	47.3998	48.0432	49.1407	47.7702	0.42674036	0.00622875	77.6
40	54.435	55.5078	57.2991	55.0197	0.43268939	0.00616411	74.0
50	55.7815	57.4455	59.2766	56.4297	0.43851622	0.0061008	79.3
60	55.8022	57.0008	58.8862	56.4519	0.44422456	0.00603877	76.2
70	54.1586	55.7348	57.734	54.8678	0.44981801	0.005978	77.5
80	57.5875	60.2634	62.7439	58.5336	0.45529999	0.00591843	82.4
90	50.2989	51.8597	52.9634	50.7278	0.46067381	0.00586004	83.0
100	57.8246	59.1576	60.4556	58.3208	0.46594263	0.0058028	80.7
110	55.0594	56.3702	58.1743	55.8085	0.4711095	0.00574666	86.9
120	48.4052	49.8253	51.457	49.1291	0.47617735	0.00569159	91.9

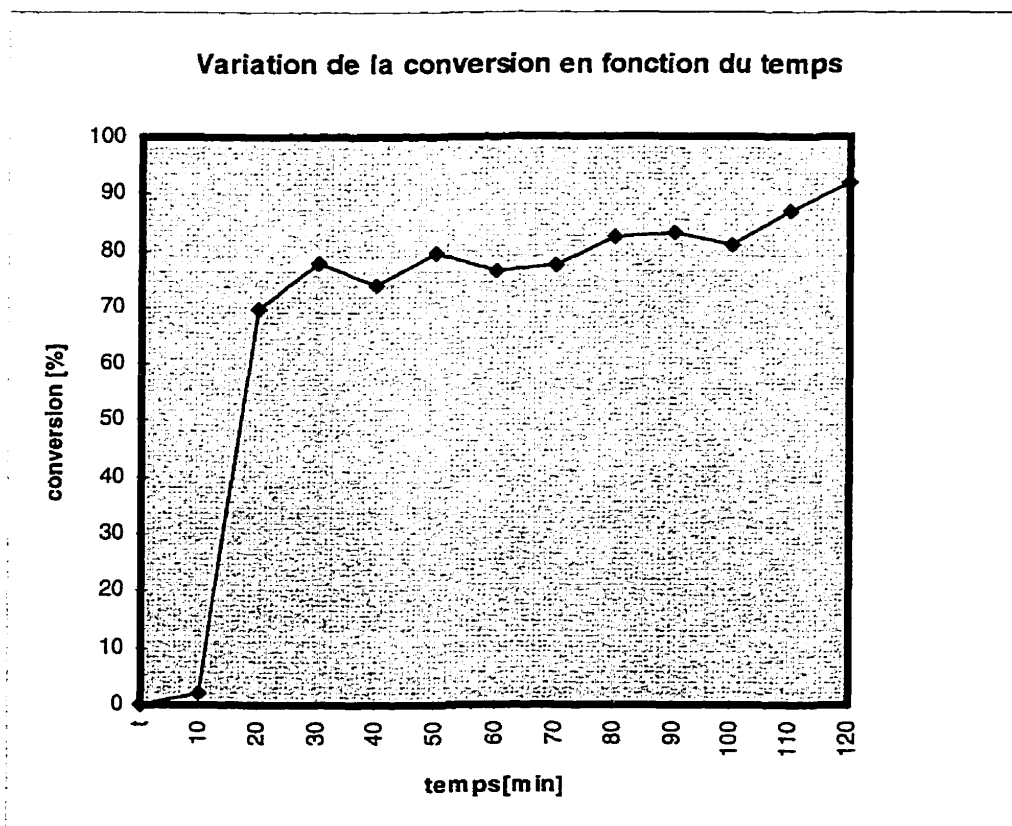


Figure A-7

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.33 - AV:AB = 75:25; débit d'AB = 9.375ml/15min, tout l'acétate (225ml) présent dans le réacteur dès le début.

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9299	49.6586	51.8741	49.0267	0.41445998	0.00636218	9.0
20	49.3747	50.0353	53.1602	50.092	0.42066524	0.00629476	53.0
30	47.3998	48.2822	50.541	48.0826	0.42674036	0.00622875	69.3
40	54.435	54.8318	56.754	55.1659	0.43268939	0.00616411	86.4
50	55.7815	56.3824	59.1846	56.8571	0.43851622	0.0061008	86.1
60	55.8022	56.6904	60.0745	57.1168	0.44422456	0.00603877	86.0
70	54.1586	55.5481	57.9653	55.1997	0.44981801	0.005978	94.4
80	57.5875	58.6783	60.9436	58.5856	0.45529999	0.00591843	95.4
90	50.2989	51.609	54.5518	51.6133	0.46067381	0.00586004	95.6
100	50.2674	51.5317	54.003	51.3927	0.46594263	0.0058028	96.4
110	55.0594	56.5196	60.2212	56.7809	0.4711095	0.00574666	97.4
120	48.4052	49.8612	53.5507	50.1259	0.47617735	0.00569159	96.7

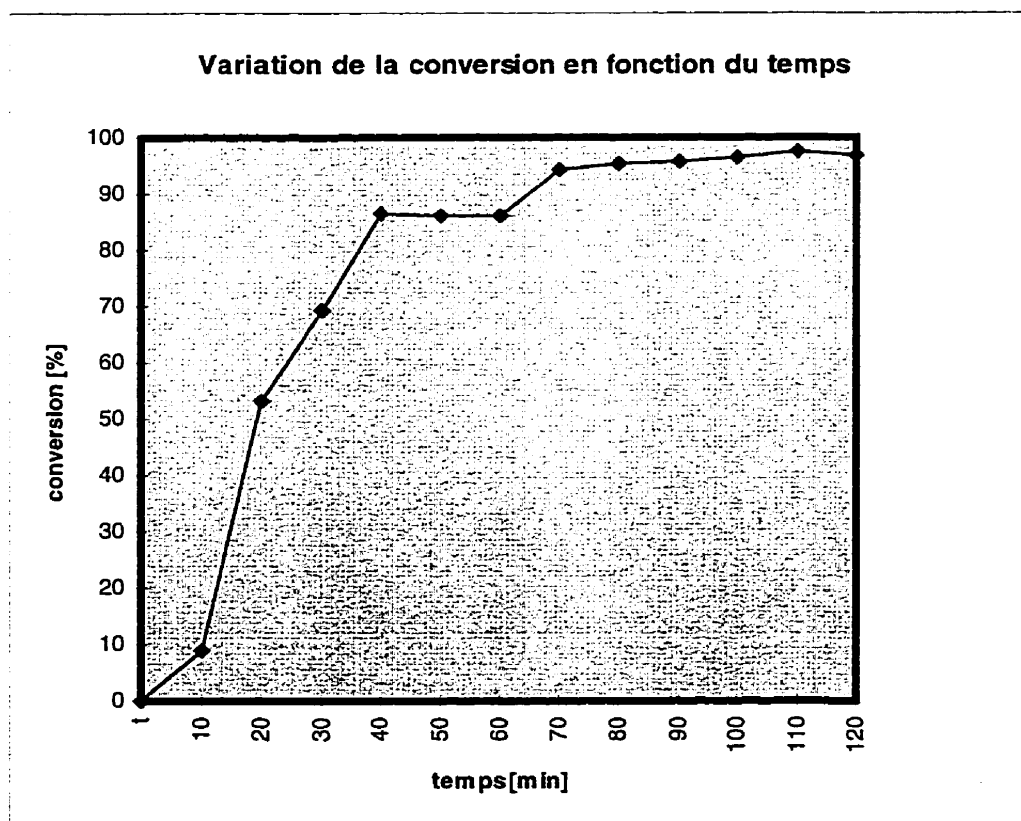


Figure A-8

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.9 - AV:AB = 75:25; débit d'AB: 12.5ml/20min; tout l'acétate présent dans le réacteur dès le début

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9276	49.9235	53.5394	49.1146	0.41445998	0.00636218	10.9
20	49.384	50.5812	54.6081	50.4807	0.42066524	0.00629476	63.2
30	47.4056	48.4721	50.3377	48.06	0.42674036	0.00622875	80.7
40	54.402	55.4698	57.8797	55.262	0.43268939	0.00616411	81.0
50	55.8022	56.628	58.7972	56.6234	0.43851622	0.0061008	84.9
60	55.7375	56.7235	58.9052	56.5718	0.44422456	0.00603877	84.7
70	54.1708	53.3447	58.2043	55.9539	0.44981801	0.005978	80.2
80	57.5936	58.6298	61.5714	58.7624	0.45529999	0.00591843	85.9
90	50.2984	51.1236	54.5598	51.7215	0.46067381	0.00586004	88.6
100	57.8128	58.7343	61.7229	59.035	0.46594263	0.0058028	86.5
110	55.0852	56.1662	58.3077	55.9874	0.4711095	0.00574666	88.2
120	51.4354	52.4724	55.8018	52.8664	0.47617735	0.00569159	89.0

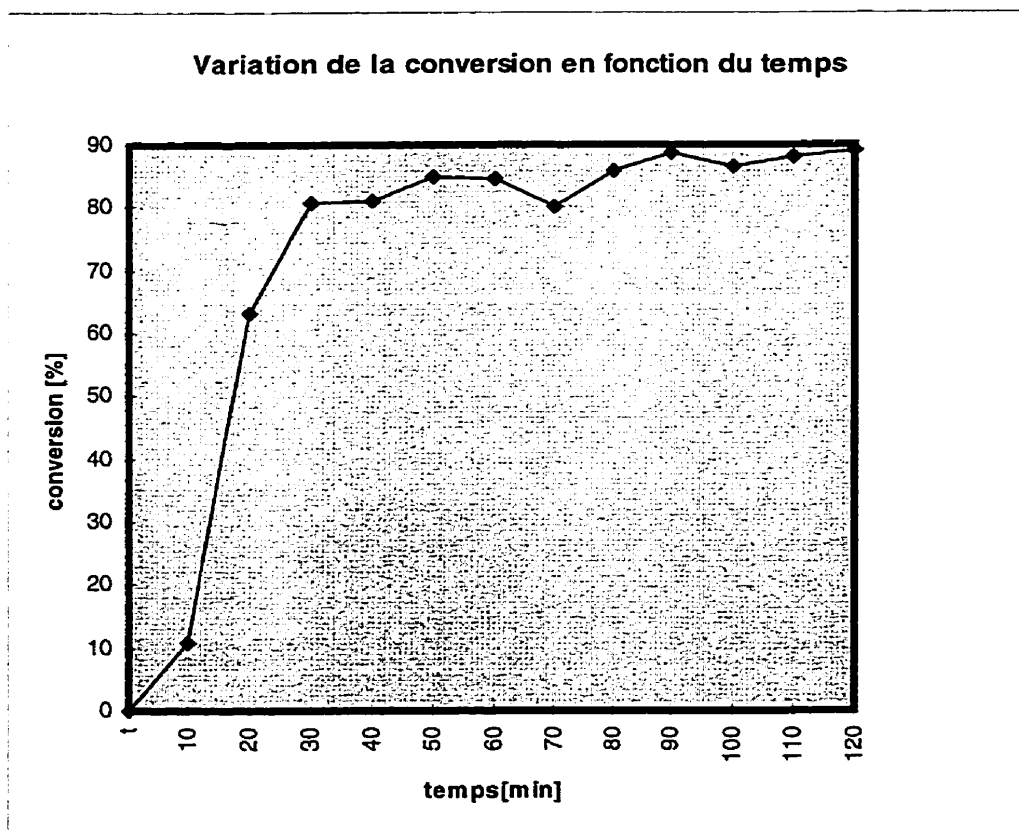


Figure A-9

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.14 - AV:AB = 95:5; débit d'AB: 2.5ml/20min; 142.5ml d'acétate présents dès le début dans le réacteur, 142.5ml AV ajoutés avec la pompe, en 2h

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9286	50.2057	53.1872	48.983	0.32283099	0.00735778	3.3
20	49.4134	50.1991	55.3447	50.326	0.34071166	0.00716349	49.9
30	47.423	48.4398	50.8118	48.124	0.35767235	0.00697921	80.6
40	54.4291	55.3398	58.3358	55.3401	0.37378227	0.00680416	79.5
50	55.8089	57.2674	59.6304	56.6284	0.38910387	0.00663769	87.4
60	55.7547	56.702	59.7433	56.8229	0.40369363	0.00647916	85.3
70	54.1938	55.1847	58.621	55.5099	0.41760277	0.00632803	90.1
80	57.6453	59.0068	62.0475	58.8289	0.43087782	0.00618379	88.9
90	50.3208	51.3666	54.8259	51.7283	0.44356118	0.00604598	90.3
100	57.8371	59.077	61.5476	58.8426	0.45569155	0.00591418	88.0
110	55.0992	56.2495	59.0214	56.342	0.46730431	0.005788	94.7
120	51.4686	52.6222	59.0275	54.345	0.47843191	0.00566709	92.6

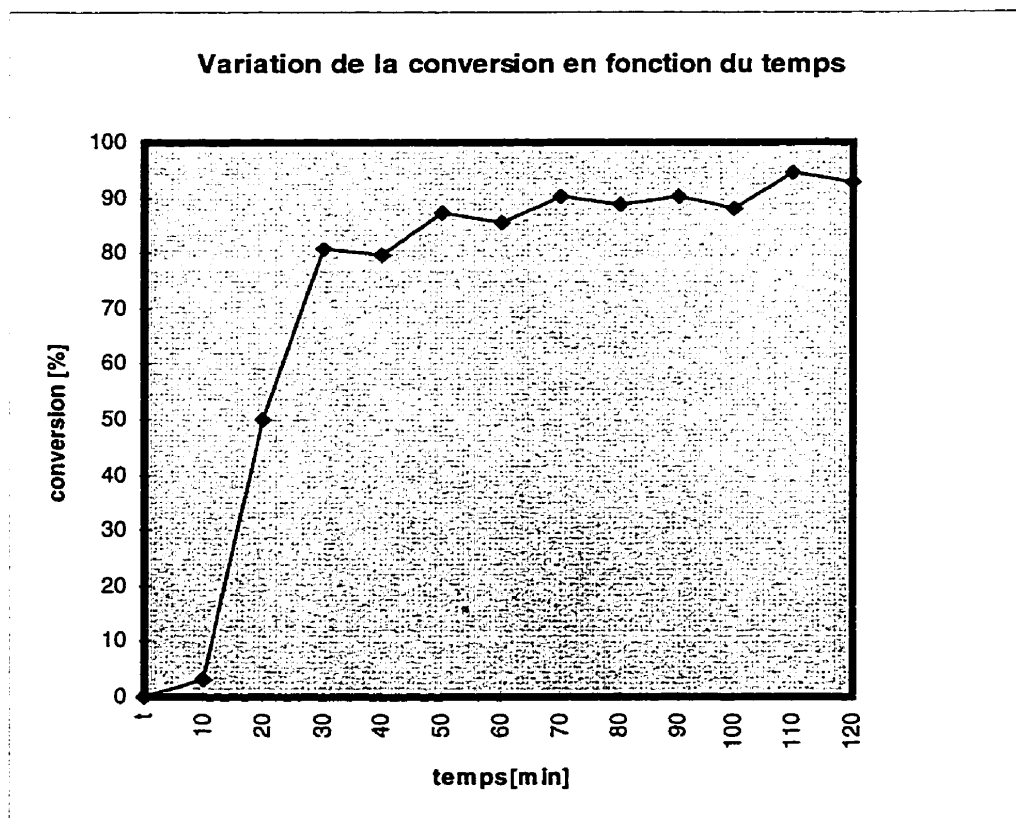


Figure A-10

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.11 - AV:AB = 95:5; débit d'AB: 3ml/24min; 142.5ml d'AV présents dès le début dans le réacteur, 142.5ml AV ajoutés avec la pompe, en 2 h

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9276	49.4658	53.1238	49.1109	0.32283099	0.00735778	13.2
20	49.384	49.9032	53.0595	50.2767	0.34071166	0.00716349	80.9
30	47.4056	47.9503	50.1568	48.0678	0.35767235	0.00697921	81.9
40	54.402	55.2394	58.5534	55.4658	0.37378227	0.00680416	84.0
50	55.8022	56.5037	60.4255	57.118	0.38910387	0.00663769	84.5
60	55.7375	56.3787	58.6287	56.5267	0.40369363	0.00647916	85.2
70	54.1708	54.6842	56.951	55.0162	0.41760277	0.00632803	87.7
80	57.5936	58.0839	61.4742	58.8836	0.43087782	0.00618379	86.8
90	50.2984	51.0079	55.0401	51.9065	0.44356118	0.00604598	88.5
100	57.8128	58.528	61.6702	59.1516	0.45569155	0.00591418	92.2
110	55.0852	55.7409	58.2178	56.1522	0.46730431	0.005788	90.9
120	51.4354	51.9992	60.7992	55.4679	0.47843191	0.00566709	94.5

Variation de la conversion en fonction du temps

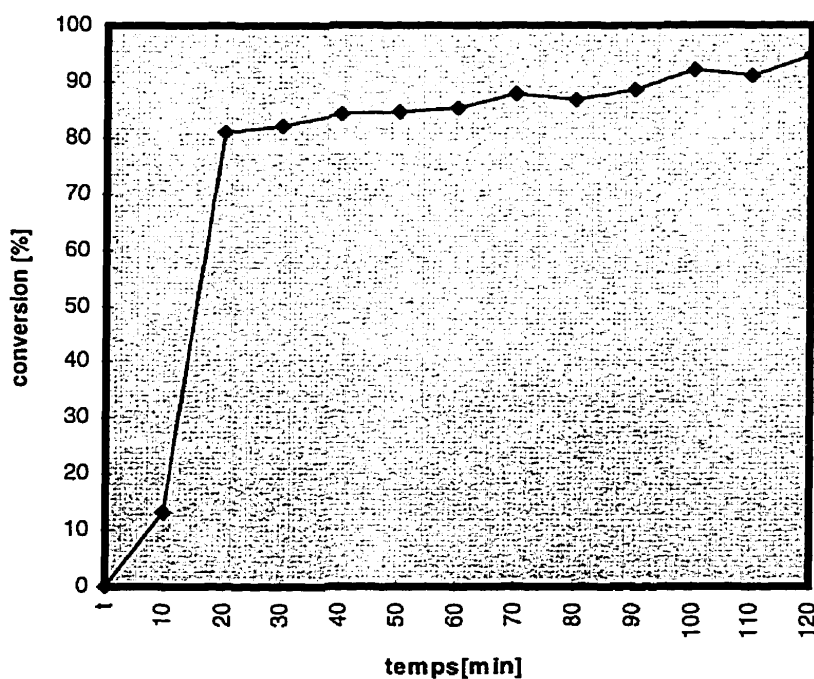


Figure A-11

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.15 - AV:AB = 95:5; débit d'AB: 2ml/16min; 142.5ml d'AV présents dès le début dans le réacteur, 142.5ml VAV ajoutés avec la pompe, en 2 h

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9299	49.6396	52.1741	48.9562	0.32283099	0.00735778	0.9
20	49.3747	50.278	53.712	49.9986	0.34071166	0.00716349	51.2
30	47.3998	48.6028	50.6514	48.0272	0.35767235	0.00697921	83.6
40	54.435	55.3507	57.325	55.0825	0.37378227	0.00680416	85.9
50	55.7815	56.7373	58.4278	56.3601	0.38910387	0.00663769	86.2
60	55.8022	56.8312	58.1339	56.2775	0.40369363	0.00647916	88.7
70	54.1586	55.412	57.5938	54.9717	0.41760277	0.00632803	87.7
80	57.5875	58.5852	61.7826	58.8045	0.43087782	0.00618379	86.9
90	50.2989	51.3593	54.0287	51.3524	0.44356118	0.00604598	87.6
100	57.8246	58.7846	61.4629	58.9338	0.45569155	0.00591418	89.5
110	55.0594	55.9578	58.6547	56.2457	0.46730431	0.005788	92.8
120	51.4948	53.454	59.647	54.2468	0.47843191	0.00566709	91.6

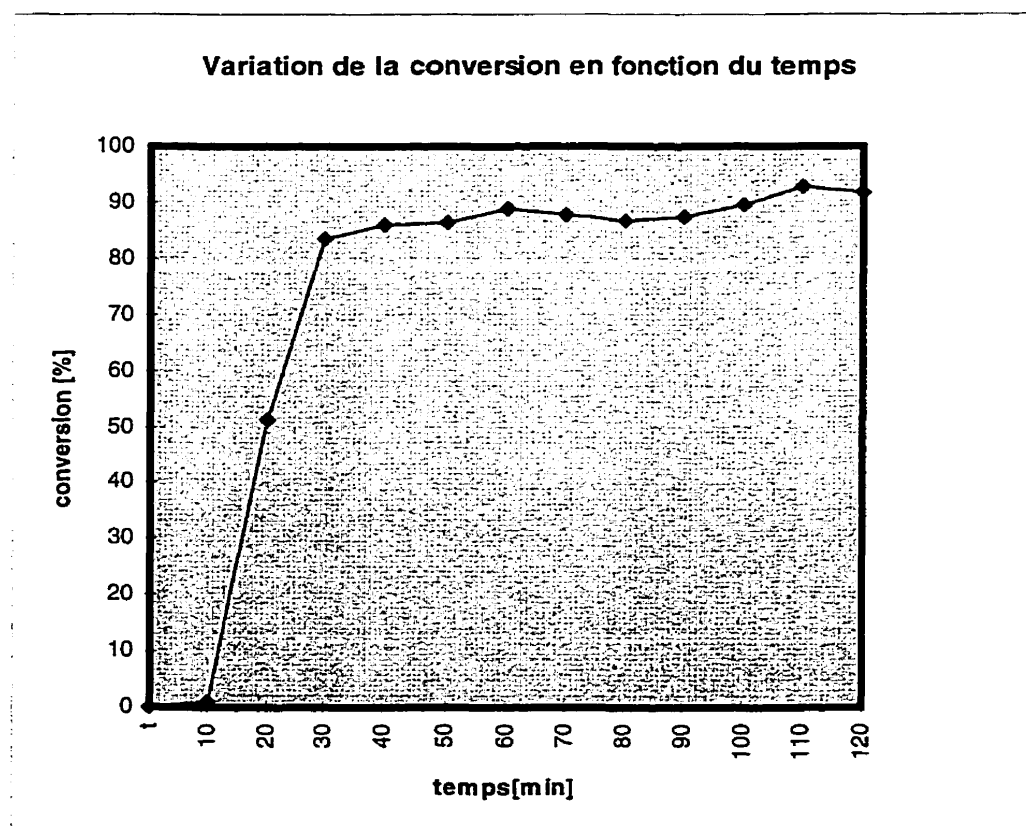


Figure A-12

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.16 - AV:AB = 85:15; débit d'AB: 3ml/8min; 127.5ml d'AV présents dès le début dans le réacteur, 127.5ml AV ajoutés avec la pompe, en 2 h

t (min)	A	B	C	D	A	b	conv(%)
10	48.9299	49.9824	53.3058	49.1362	0.2946152	0.00766435	18.4
20	49.3747	50.4265	53.0074	49.8801	0.31503369	0.0074425	59.7
30	47.3998	48.1397	50.5848	47.9259	0.33430336	0.00723312	62.1
40	54.435	55.3292	58.3576	55.2127	0.35251848	0.00703521	70.8
50	55.7815	56.7997	59.904	56.6138	0.36976334	0.00684783	70.6
60	55.8022	56.3623	59.4668	56.7074	0.38611343	0.00667018	73.7
70	54.1586	55.0925	57.5207	54.896	0.40163665	0.00650151	73.9
80	57.5875	58.3235	60.9059	58.4664	0.41639416	0.00634117	80.2
90	50.2989	51.0678	54.4889	51.5139	0.43044126	0.00618854	81.0
100	57.8246	58.6741	62.1315	59.1587	0.44382804	0.00604308	85.5
110	55.0594	56.763	60.2342	56.5106	0.45659999	0.00590431	90.2
120	51.4948	52.9634	58.5648	53.9418	0.46879851	0.00577177	91.9

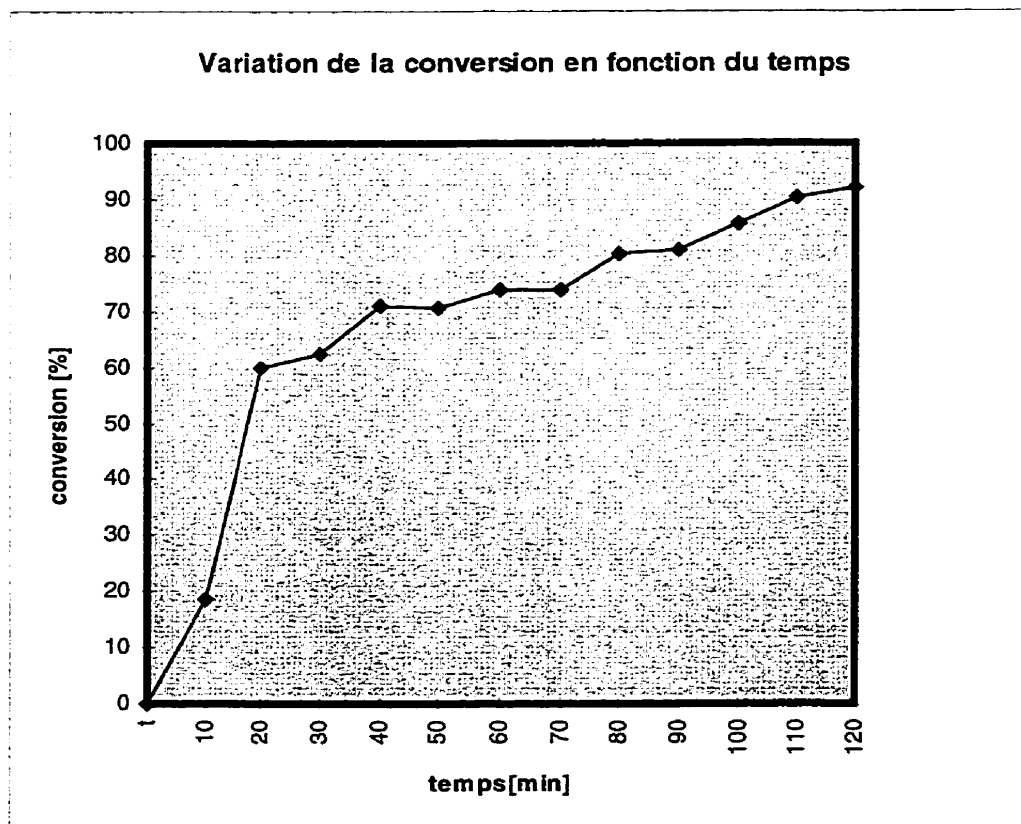


Figure A-13

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.17 - VA:BA = 85:15; débit de BA: 4.5ml/12min; 127.5ml VA présents dès le début dans le réacteur, 127.5ml VA ajoutés avec la pompe, en 2 h

t (min)	A	B	C	D	A	b	conv(%)
10	48.9299	49.8958	52.2751	49.0589	0.2946152	0.00766435	15.8
20	49.3747	49.9802	52.8915	49.8943	0.31503369	0.0074425	54.2
30	47.3998	48.1569	50.409	47.8331	0.33430336	0.00723312	55.3
40	54.435	54.0009	57.0774	55.1555	0.35251848	0.00703521	64.4
50	55.7815	56.6794	58.958	56.386	0.36976334	0.00684783	69.8
60	55.8022	56.4614	58.6064	56.4454	0.38611343	0.00667018	75.9
70	54.1586	54.9847	58.4542	55.2455	0.40163665	0.00650151	76.3
80	57.5875	58.2814	61.9635	58.8371	0.41639416	0.00634117	79.9
90	50.2989	50.8685	53.8545	51.4342	0.43044126	0.00618854	86.8
100	57.8246	58.7663	61.159	58.7828	0.44382804	0.00604308	88.8
110	55.0594	56.4788	59.442	56.2901	0.45659999	0.00590431	89.6
120	48.4052	49.8427	54.9031	50.6329	0.46879851	0.00577177	92.6

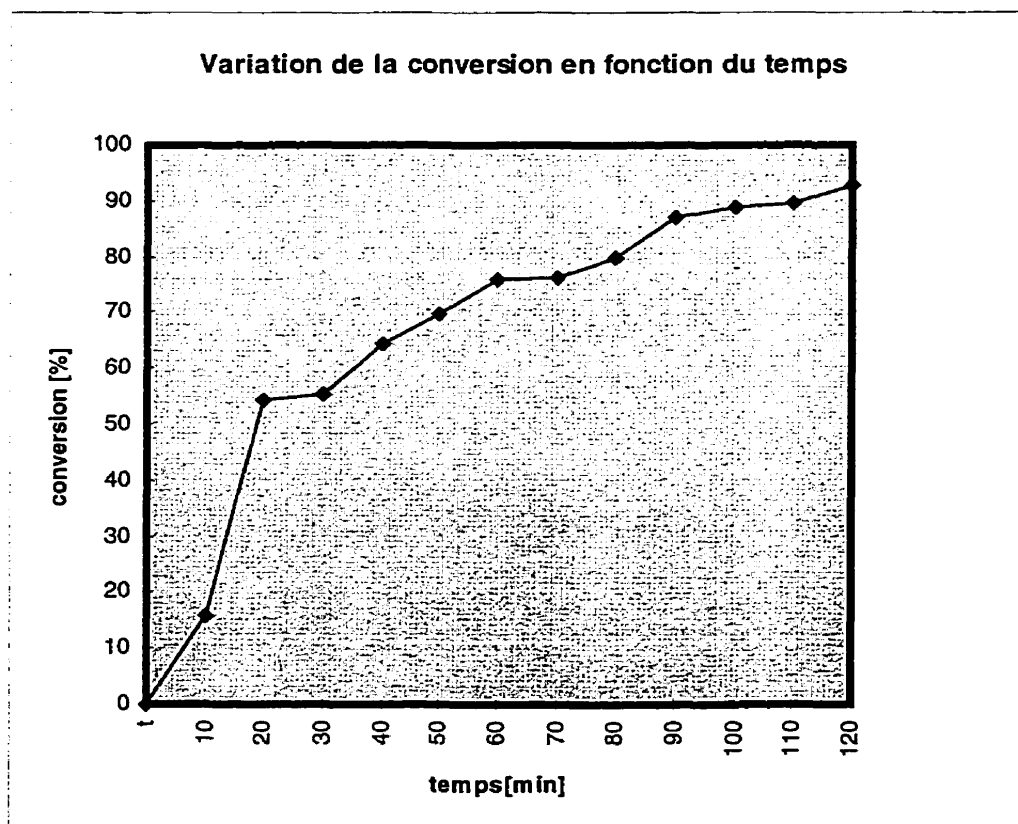


Figure A-14

VARIATON DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.12 - AV:AB = 85:15; débit d'AB: 5.6ml/15min;127.5ml AV présents dès le début dans le réacteur, 127.5ml AV ajoutés avec la pompe, en 2 h

t (min)	A	B	C	D	A	b	conv(%)
10	48.9286	49.5373	52.6174	48.973	0.2946152	0.00766435	2.2
20	49.4134	49.7637	52.7212	49.7314	0.31503369	0.0074425	31.7
30	47.423	48.0604	50.224	47.8778	0.33430336	0.00723312	60.7
40	54.4291	54.765	57.5889	55.1446	0.35251848	0.00703521	69.8
50	55.8089	56.5231	59.3024	56.5707	0.36976334	0.00684783	72.2
60	55.7547	56.2546	58.646	56.4584	0.38611343	0.00667018	74.4
70	54.1938	55.04	58.65	55.3046	0.40163665	0.00650151	74.9
80	57.6453	58.0536	59.9056	58.2876	0.41639416	0.00634117	81.7
90	50.3208	51.1126	53.8396	51.3365	0.43044126	0.00618854	85.0
100	57.8371	58.3938	61.7612	59.1446	0.44382804	0.00604308	86.1
110	55.0992	55.8014	58.2945	56.1316	0.45659999	0.00590431	89.3
120	51.4686	52.0369	55.7026	53.0409	0.46879851	0.00577177	90.2

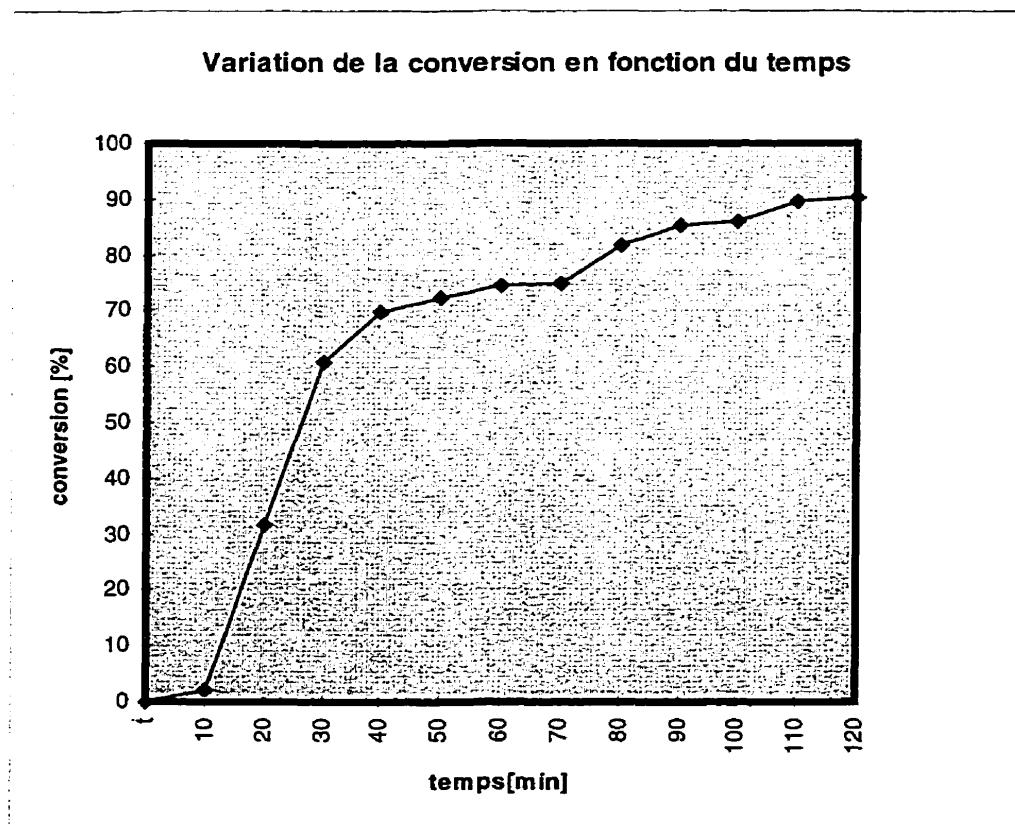


Figure A-15

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.18 - AV:AB = 75:25; débit d'AB: 7.5ml/12min; 112.5ml AV présents dès le début dans le réacteur, 112.5ml AV ajoutés avec la pompe, en 2 h

t (min)	A	B	C	D	A	b	conv(%)
10	48.9299	49.8129	52.2772	49.0368	0.28149101	0.00780695	12.6
20	49.3747	49.9119	52.1474	49.6516	0.30497259	0.00755182	38.1
30	47.3998	48.1383	50.098	47.7851	0.32696794	0.00731283	57.8
40	54.435	55.1658	57.7932	55.0755	0.34761383	0.0070885	68.0
50	55.7815	56.9398	58.3206	56.1309	0.36703076	0.00687752	67.0
60	55.8022	56.3062	59.0619	56.5549	0.38532528	0.00667874	69.1
70	54.1586	55.0809	57.6065	54.9258	0.40259199	0.00649113	73.8
80	57.5875	58.3318	61.9098	58.7544	0.41891513	0.00631377	76.3
90	50.2989	51.9858	54.6829	51.2788	0.43437	0.00614585	82.2
100	57.8246	59.0345	61.0108	58.5683	0.44902407	0.00598663	82.4
110	55.0594	57.4786	59.3718	55.8467	0.46293801	0.00583544	88.5
120	48.4052	50.8655	56.3256	50.7996	0.47616652	0.00569171	90.8

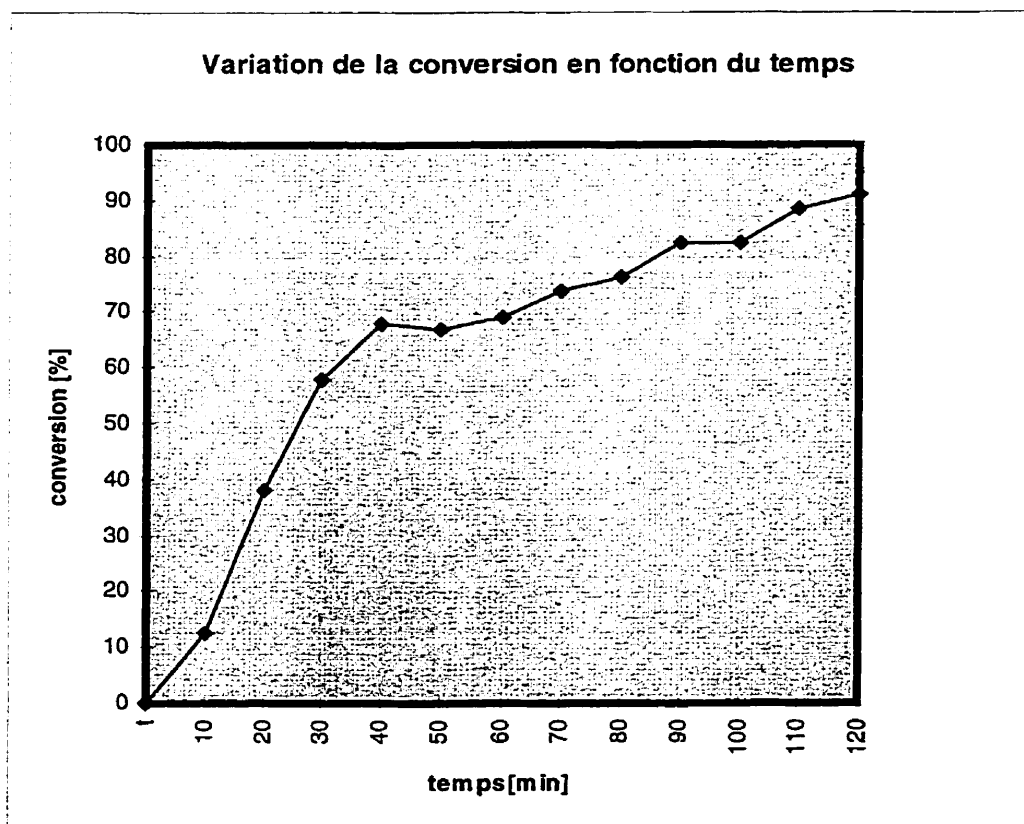


Figure A-16

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.13 - VA:BA = 75:25; débit de BA: 9.375ml/15min; 112.5mlVA présent dès le début dans le réacteur, 112.5 ml ajoutés avec la pompe, en 2 heures

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9286	49.7082	51.7568	49.0598	0.28149101	0.00780695	19.9
20	49.4134	50.0725	52.075	49.7605	0.30497259	0.00755182	54.3
30	47.423	48.354	50.1038	47.7829	0.32696794	0.00731283	60.6
40	54.4291	55.1154	57.0209	54.8673	0.34761383	0.0070885	64.1
50	55.8089	56.5803	59.238	56.4784	0.36703076	0.00687752	66.7
60	55.7547	56.5098	59.0864	56.4822	0.38532528	0.00667874	71.5
70	54.1938	54.9986	57.4812	54.9387	0.40259199	0.00649113	72.9
80	57.6453	58.239	62.5069	59.047	0.41891513	0.00631377	76.8
90	50.3208	51.0564	52.679	50.8757	0.43437	0.00614585	77.3
100	57.8371	58.6148	61.5938	58.901	0.44902407	0.00598663	78.2
110	55.0992	55.8837	57.8906	55.881	0.46293801	0.00583544	82.8
120	51.4686	52.246	56.3748	53.2982	0.47616652	0.00569171	91.8

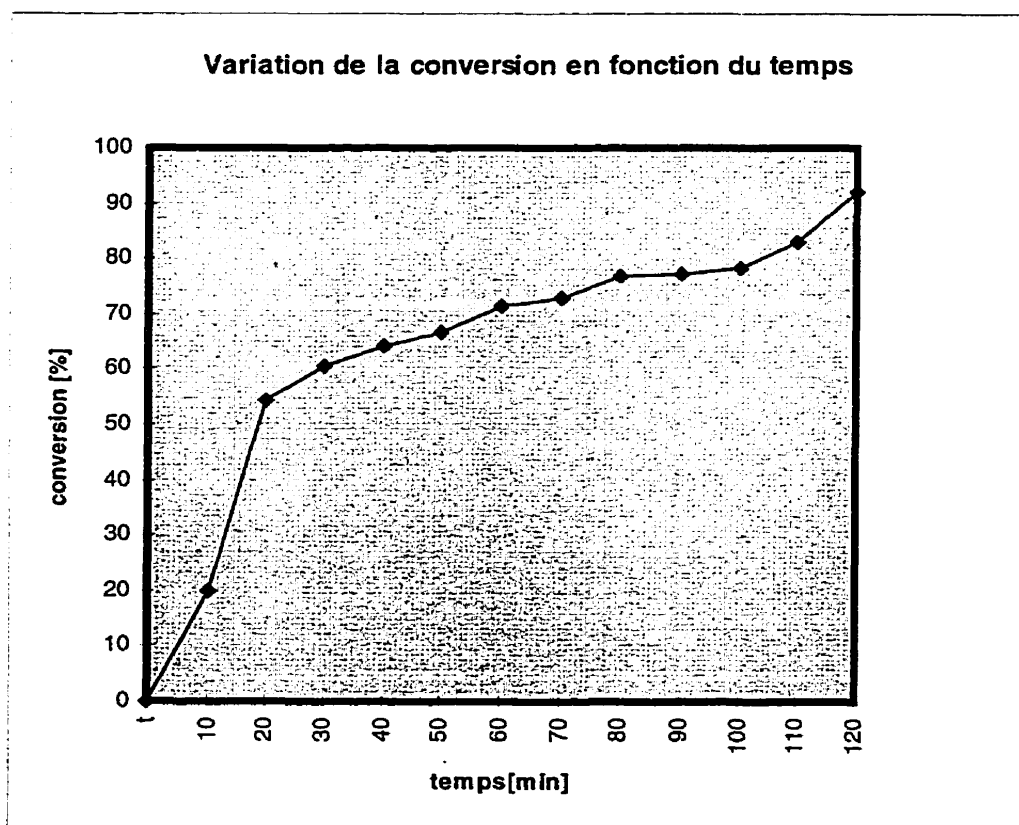


Figure A-17

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.19 - AV:AB = 75:25; débit d'AB:12.5ml/20min; 112.5ml AV
présents dans le réacteur, 112.5ml AV ajoutés avec la pompe, en 2 h

t (min)	A	B	C	D	A	b	conv(%)
10	48.9299	49.5083	51.4992	48.9983	0.28149101	0.00780695	9.4
20	49.3747	50.339	52.733	49.6371	0.30497259	0.00755182	33.4
30	47.3998	47.9953	50.6881	47.8814	0.32696794	0.00731283	52.4
40	54.435	55.4278	58.2925	55.0516	0.34761383	0.0070885	59.8
50	55.7815	56.4865	58.082	56.1761	0.36703076	0.00687752	65.5
60	55.8022	56.6839	58.7724	56.3804	0.38532528	0.00667874	70.1
70	54.1586	54.8161	56.5971	54.6917	0.40259199	0.00649113	72.7
80	57.5875	58.5707	61.6875	58.5581	0.41891513	0.00631377	72.8
90	50.2989	51.4561	53.5938	51.0455	0.43437	0.00614585	78.9
100	57.8246	59.2486	61.27	58.5642	0.44902407	0.00598663	80.1
110	55.0594	56.7456	58.4739	55.7416	0.46293801	0.00583544	84.0
120	48.4052	50.1399	54.8512	50.4608	0.47616652	0.00569171	90.4

Variation de la conversion en fonction du temps

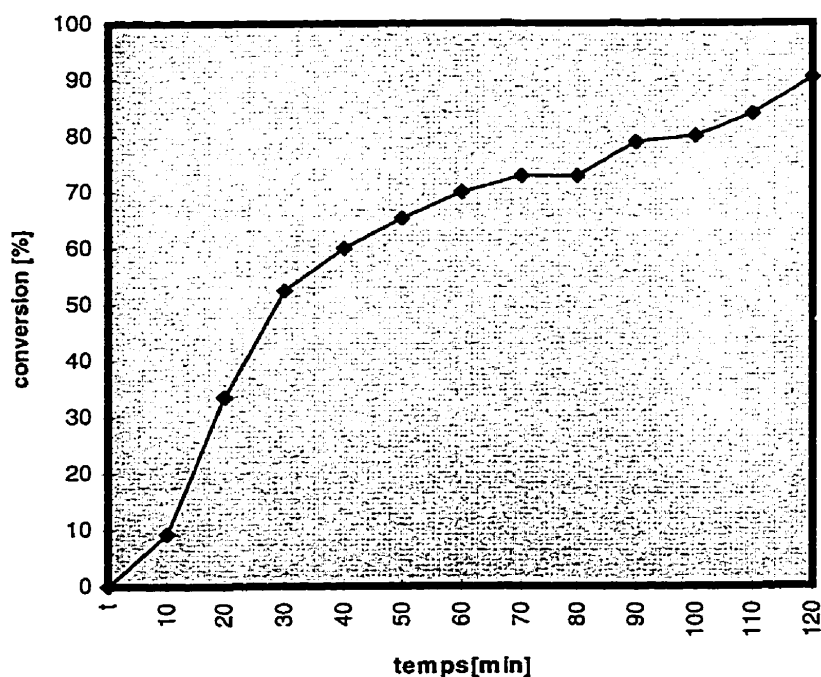


Figure A-18

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.20 - AV:AB = 95:5; débit d'AB: 2.5ml/20min; tout l'acétate
ajouté avec la pompe, en 2 heures
Course = 2.2.Débit d'AV = 0.0395ml/s

t (min)	A	B	C	D	A	b	conv(%)
10	48.9299	49.8478	51.7919	48.9565	0.07101371	0.01009389	5.0
20	49.3747	50.0936	52.0936	49.4284	0.13261026	0.00942462	13.1
30	47.3998	48.2336	49.799	47.4881	0.18654641	0.00883857	25.4
40	54.435	55.3374	57.0295	54.5752	0.23416751	0.00832115	31.8
50	55.7815	56.7263	58.6025	56.0061	0.27652131	0.00786095	40.4
60	55.8022	56.3869	59.7188	56.4294	0.31443593	0.00744899	57.4
70	54.1586	55.0612	57.7776	54.8897	0.34857453	0.00707806	75.1
80	57.5875	58.2417	60.0328	58.1508	0.37947444	0.00674232	81.1
90	48.4052	49.6776	53.702	49.9156	0.40757568	0.00643698	90.5

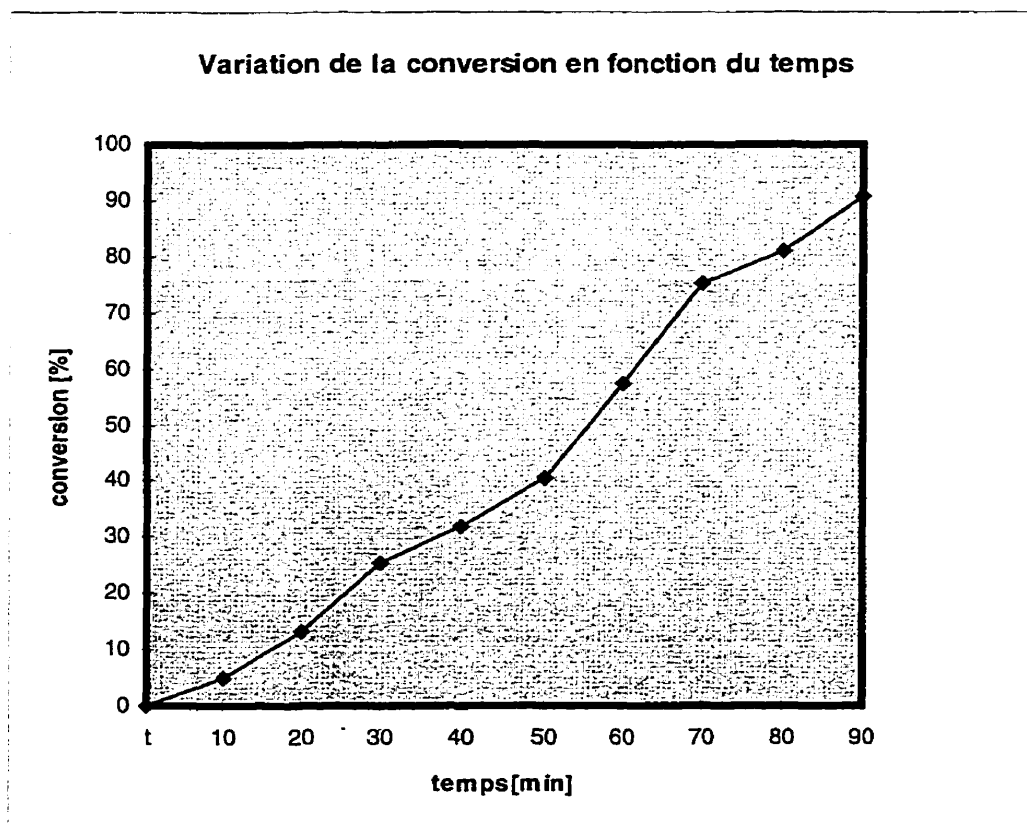


Figure A-19

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.21 - AV:AB = 95:5; débit d'AB = 3ml/24min; tout l'AV avec la pompe, en 2 heures. Course = 2.2; débit d'AV = 0.0395ml/s

t (min)	A	B	C	D	A	b	conv(%)
10	48.9299	49.7644	51.102	48.9508	0.07101371	0.01009389	7.7
20	49.3747	49.9846	51.9305	49.4273	0.13261026	0.00942462	13.2
30	47.3998	48.3134	49.7571	47.4983	0.18654641	0.00883857	31.8
40	54.435	54.9061	56.2386	54.5726	0.23416751	0.00832115	40.5
50	55.7815	57.2155	58.3978	55.9859	0.27652131	0.00786095	59.6
60	55.8022	57.172	58.9472	56.1953	0.31443593	0.00744899	68.0
70	54.1586	54.7687	56.3495	54.5739	0.34857453	0.00707806	73.3
80	57.5875	58.1914	60.4254	58.2559	0.37947444	0.00674232	77.0
90	50.2989	51.7933	53.6037	50.9038	0.40757568	0.00643698	80.3
100	57.8246	59.2034	60.2763	58.2278	0.43324199	0.00615811	85.3
110	55.0594	56.3824	58.2074	55.8279	0.4567767	0.00590239	90.8
120	48.4052	49.8318	52.03	49.3906	0.47843478	0.00566706	92.5

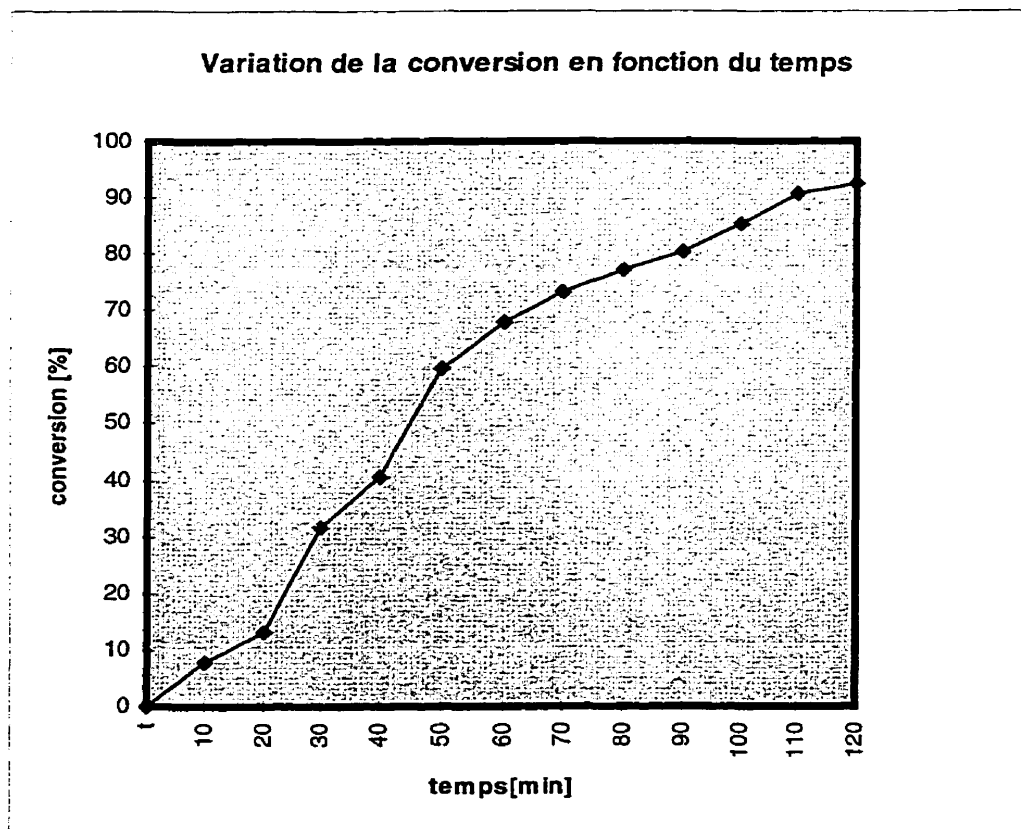


Figure A-20

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.23 - AV:AB = 95:5; débit d'AB = 2ml/16min, tout l'acétate ajouté avec la pompe, en 2 h. Course = 2.2; débit d'acétate = 0.0395ml/s

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9299	49.4547	50.6566	48.9455	0.07101371	0.01009389	4.0
20	49.3747	50.33	51.7705	49.4163	0.13261026	0.00942462	14.6
30	47.3998	48.1876	49.7189	47.4812	0.18654641	0.00883857	23.7
40	54.435	55.4291	56.9016	54.5595	0.23416751	0.00832115	32.5
50	55.7815	57.0779	58.1783	55.9199	0.27652131	0.00786095	42.6
60	55.8022	56.6826	58.1748	56.0507	0.31443593	0.00744899	50.5
70	54.1586	55.054	56.2698	54.4234	0.34857453	0.00707806	60.4
80	57.5875	59.1284	61.6653	58.3357	0.37947444	0.00674232	75.9
90	50.2989	51.4954	54.7605	51.4697	0.40757568	0.00643698	86.3
100	57.8246	59.1528	61.7363	58.8481	0.43324199	0.00615811	90.0
110	55.0594	57.5149	60.0896	56.1549	0.4567767	0.00590239	91.8
120	48.4052	50.7058	52.7265	49.3189	0.47843478	0.00566706	93.3

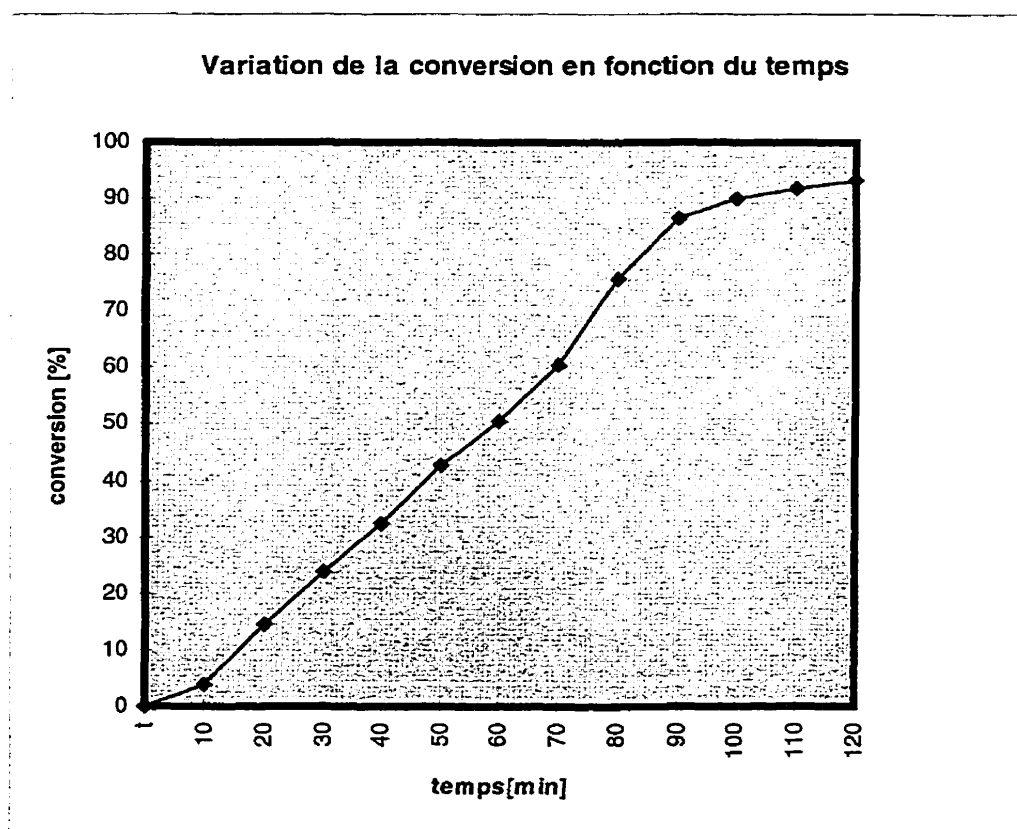


Figure A-21

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.25 - AV:AB = 85:15; débit d'AB = 3ml/8min, tout l'acétate (255ml) ajouté avec la pompe, en 2 h. Course = 2.0; débit d'acétate = 0.035ml/s

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9299	49.9934	51.122	48.9435	0.06850492	0.01012115	2.8
20	49.3747	50.1083	52.4888	49.4425	0.12822574	0.00947226	14.8
30	47.3998	48.3087	50.751	47.5257	0.18075019	0.00890155	23.5
40	54.435	55.0851	56.9808	54.5894	0.22730511	0.00839571	32.1
50	55.7815	56.6035	58.5171	56.0486	0.26885345	0.00794427	48.9
60	55.8022	56.5785	58.9216	56.2568	0.30616161	0.0075389	60.9
70	54.1586	54.9998	57.2559	54.7013	0.33984719	0.00717289	68.6
80	57.5875	58.5173	61.2497	58.3472	0.37041337	0.00684077	73.2
90	50.2989	51.9129	53.9491	50.9398	0.39827427	0.00653805	77.3
100	57.8246	59.3188	61.5822	58.6321	0.42377384	0.00626098	82.7
110	55.0594	56.5519	58.4512	55.8059	0.44720005	0.00600644	86.5
120	48.4052	49.8845	53.3442	49.8799	0.46879592	0.00577179	89.9

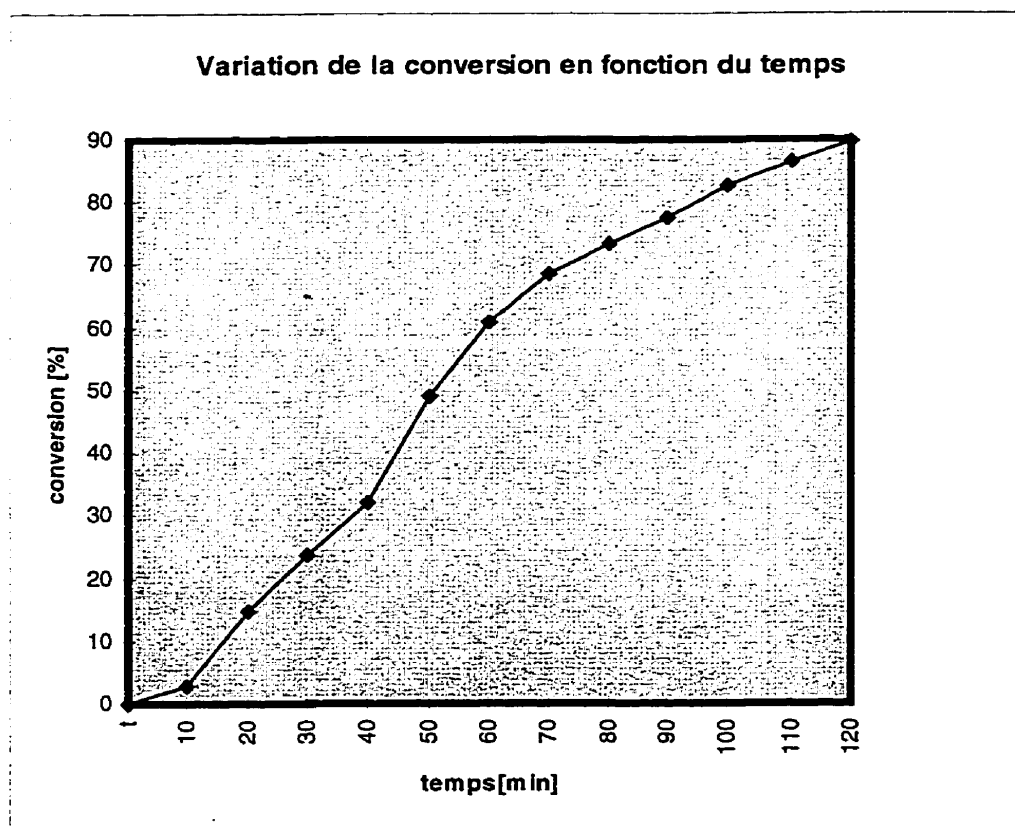


Figure A-22

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.24 - AV:AB = 85:15; débit d'AB = 4.5ml/12min, tout l'acétate ajouté avec la pompe, en 2 h. Course = 2.0; débit d'acétate 0.035ml/s

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9299	49.6529	51.191	48.9468	0.06850492	0.01012115	1.2
20	49.3747	50.1436	51.7501	49.4158	0.12822574	0.00947226	12.5
30	47.3998	48.3654	49.8171	47.4639	0.18075019	0.00890155	19.5
40	54.435	55.0112	56.6075	54.5328	0.22730511	0.00839571	23.2
50	55.7815	56.558	57.759	55.9124	0.26885345	0.00794427	37.5
60	55.8022	56.3809	58.2409	56.0576	0.30616161	0.0075389	42.3
70	54.1586	54.9891	56.6263	54.4633	0.33984719	0.00717289	52.6
80	57.5875	56.2172	60.0273	58.4933	0.37041337	0.00684077	62.3
90	50.2989	51.6021	53.748	50.9016	0.39827427	0.00653805	68.8
100	57.8246	59.0199	60.9191	58.5023	0.42377384	0.00626098	82.7
110	55.0594	56.3139	58.095	55.8012	0.44720005	0.00600644	91.7
120	48.4052	49.7871	51.847	49.3157	0.46879592	0.00577179	93.0

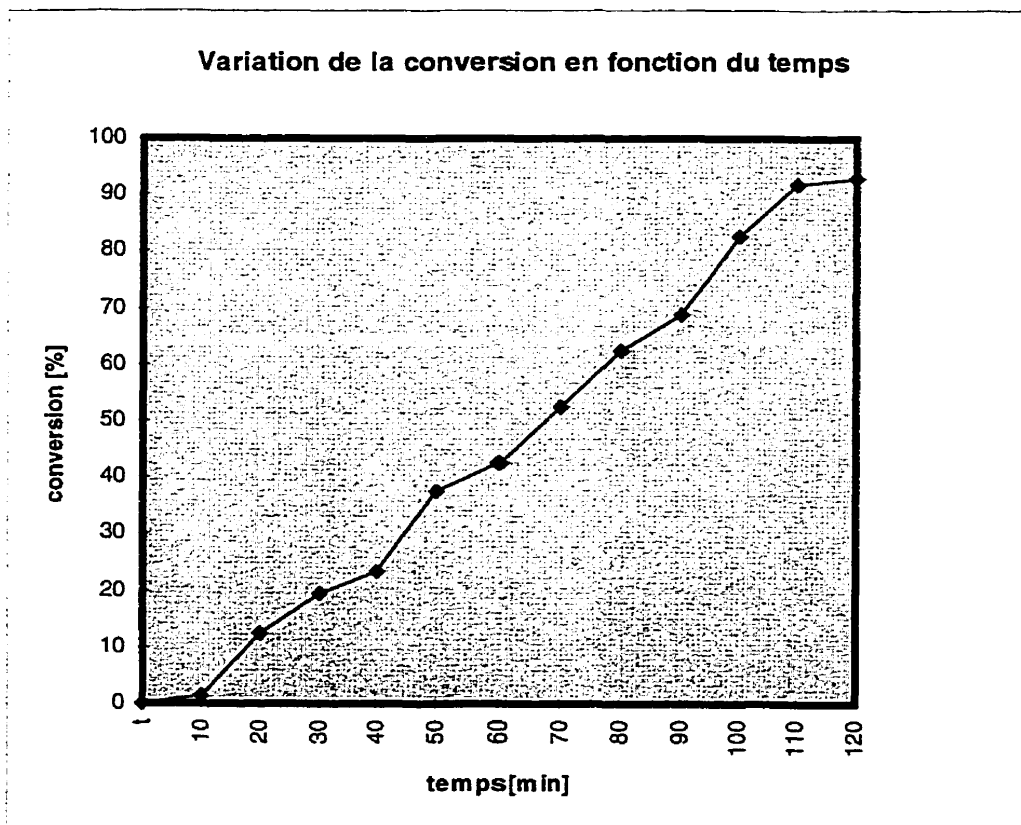


Figure A-23

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.22 - AV:AB = 85:15; débit d'AB = 5.6 ml/min; tout l'acétate ajouté avec la pompe, en 2 heures. Course = 2.0; débit d'acétate = 0.035ml/s

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9299	49.9518	51.5604	48.9474	0.06850492	0.01012115	1.1
20	49.3747	50.1331	52.1894	49.4208	0.12822574	0.00947226	10.0
30	47.3998	48.2249	50.1428	47.4825	0.18075019	0.00890155	18.9
40	54.435	54.9583	56.5541	54.5295	0.22730511	0.00839571	22.3
50	55.7815	56.4883	58.2926	55.9488	0.26885345	0.00794427	31.5
60	55.8022	57.0265	59.1552	56.0894	0.30616161	0.0075389	41.6
70	54.1586	55.4543	56.9433	54.4418	0.33984719	0.00717289	53.8
80	57.5875	58.419	60.2236	58.0266	0.37041337	0.00684077	63.8
90	50.2989	51.8213	54.3618	51.0207	0.39827427	0.00653805	69.6
100	57.8246	59.2308	61.7712	58.6865	0.42377384	0.00626098	78.5
110	55.0594	56.5062	58.2672	55.742	0.44720005	0.00600644	85.3
120	48.4052	50.3312	52.8894	49.4956	0.46879592	0.00577179	89.6

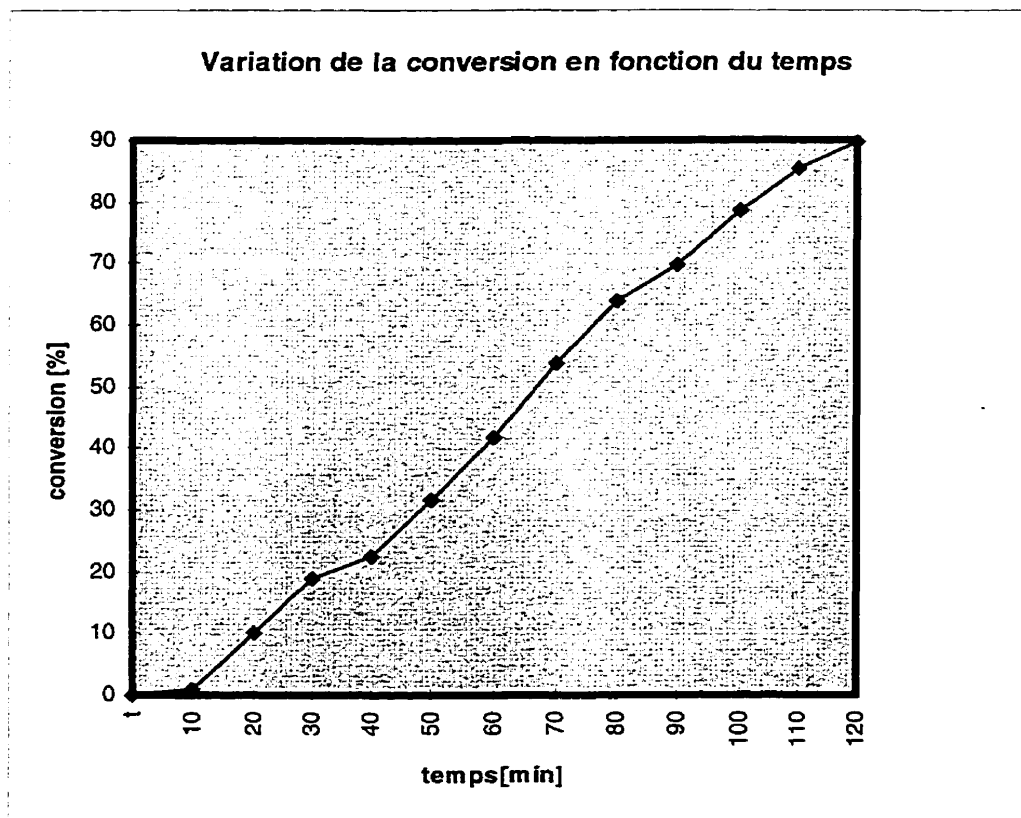


Figure A-24

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.28 - AV:AB = 75:25; AB = 7.5ml/12min, tout l'acétate de vinyle ajouté avec la pompe, en 2 h. Course = 1.75; débit d'acétate = 0.031ml/s

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9299	49.4516	50.5028	48.9429	0.07041862	0.01010036	3.2
20	49.3747	50.158	52.2	49.4306	0.13157211	0.0094359	13.6
30	47.3998	48.0772	49.6474	47.4678	0.18517615	0.00885346	18.6
40	54.435	55.3039	56.7634	54.5612	0.23254745	0.00833875	33.5
50	55.7815	55.0045	56.4099	55.9409	0.27471335	0.0078806	38.4
60	55.8022	58.1771	59.6237	56.0195	0.31248714	0.00747017	45.6
70	54.1586	54.8772	56.515	54.4685	0.3465211	0.00710037	52.5
80	57.5875	58.4079	60.0249	57.9296	0.37734442	0.00676546	54.2
90	50.2989	51.7804	53.093	50.6302	0.40539097	0.00646072	60.6
100	57.8246	59.2881	60.8988	58.3058	0.4310198	0.00618225	67.8
110	55.0594	56.4848	57.8049	55.5314	0.45453061	0.00592679	77.3
120	48.4052	49.9339	51.522	49.0901	0.47617554	0.00569161	89.3

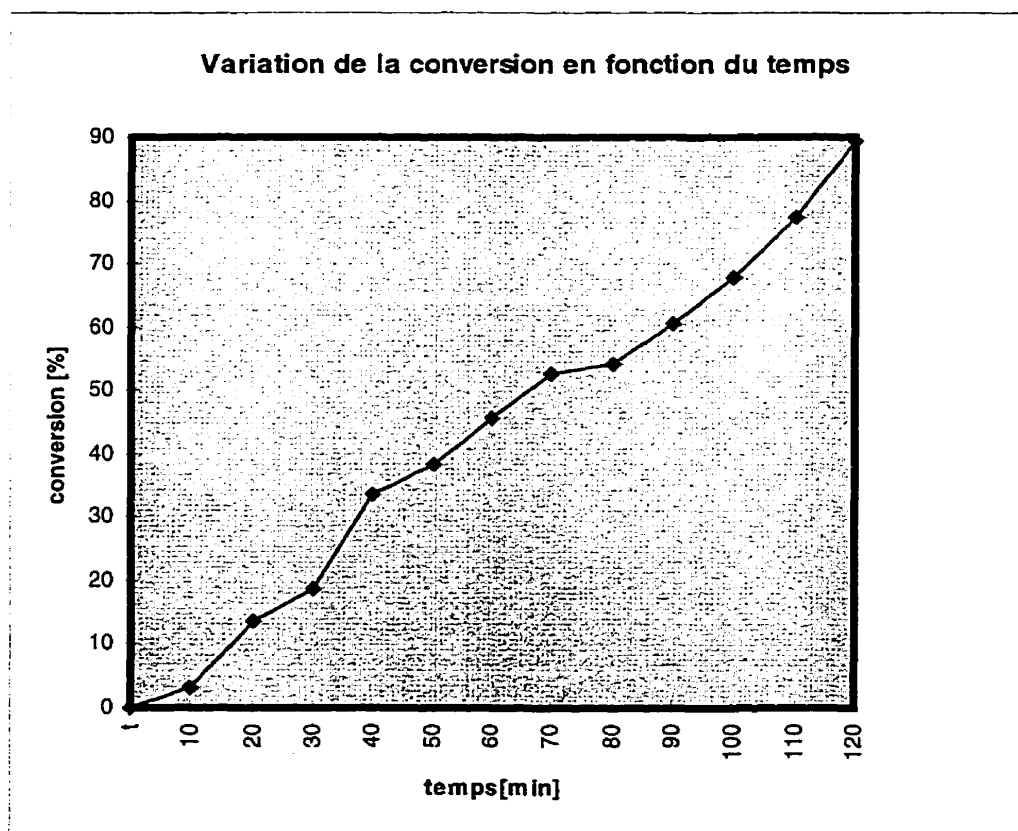


Figure A-25

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.27 - AV:AB = 75:25; débit d'AB = 9.375ml/15min, tout l'acétate ajouté avec la pompe, en 2 h. Course = 1.75; débit d'acétate = 0.031ml/s

t (min)	A	B	C	D	a	b	conv(%)
10	48.9299	49.5799	51.191	48.9484	0.07041862	0.01010036	1.9
20	49.3747	50.149	51.2722	49.3896	0.13157211	0.0094359	2.9
30	47.3998	48.0392	49.8054	47.4449	0.18517615	0.00885346	9.0
40	54.435	55.4726	57.1477	54.5276	0.23254745	0.00833875	20.1
50	55.7815	56.6608	58.7522	55.9595	0.27471335	0.0078806	28.1
60	55.8022	56.6466	58.6877	56.0461	0.31248714	0.00747017	35.8
70	54.1586	54.963	56.6429	54.4084	0.3465211	0.00710037	40.8
80	57.5875	58.5466	60.2663	57.8992	0.37734442	0.00676546	46.2
90	50.2989	54.3309	56.7769	50.9081	0.40539097	0.00646072	59.8
100	57.8246	59.0723	61.2126	58.4474	0.4310198	0.00618225	66.0
110	55.0594	54.2638	56.875	55.982	0.45453061	0.00592679	76.4
120	48.4052	49.982	53.4172	49.8734	0.47617554	0.00569161	88.5

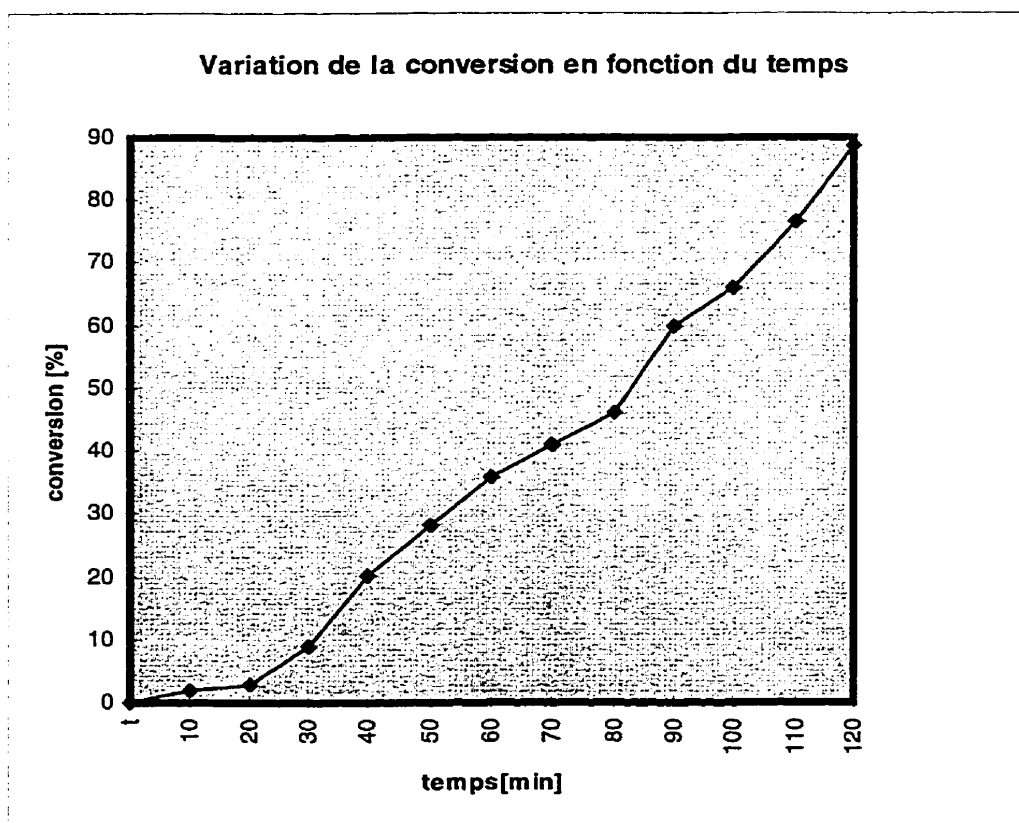


Figure A-26

VARIATION DE LA CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS

Série no.26 - AV:AB = 75:25; débit d'AB = 12.5ml/20min, tout l'acétate ajouté avec la pompe, en 2 h. Course = 1.75; débit d'acétate = 0.031ml/s

t (min)	A	B	C	D	A	b	conv(%)
10	48.9299	49.7369	51.0668	48.9445	0.07041862	0.01010036	1.2
20	49.3747	50.2348	51.8078	49.4174	0.13157211	0.0094359	13.4
30	47.3998	48.249	50.1332	47.4908	0.18517615	0.00885346	21.3
40	54.435	55.2781	56.6654	54.5454	0.23254745	0.00833875	30.6
50	55.7815	56.6758	58.6644	56.0443	0.27471335	0.0078806	45.2
60	55.8022	56.658	58.5191	56.1238	0.31248714	0.00747017	52.9
70	54.1586	54.9506	56.4246	54.4541	0.3465211	0.00710037	55.8
80	57.5875	58.5837	60.8905	58.1289	0.37734442	0.00676546	60.4
90	50.2989	52.0671	54.2416	50.9327	0.40539097	0.00646072	70.3
100	57.8246	59.4675	61.9024	58.6626	0.4310198	0.00618225	78.4
110	55.0594	56.6302	59.8748	56.2695	0.45453061	0.00592679	80.7
120	48.4052	50.0582	52.6514	49.5138	0.47617554	0.00569161	88.5

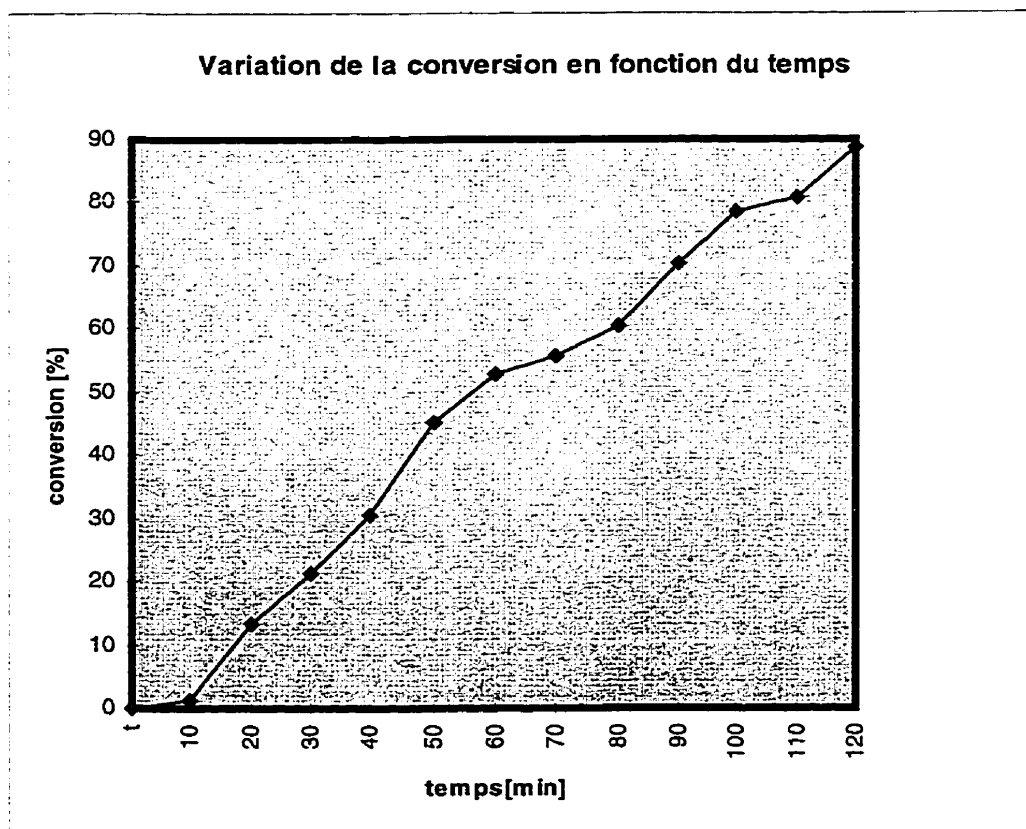


Figure A-27

Tableau A-1: VARIATION DE LA CONVERSION EN TEMPS, POUR UNE COMPOSITION DE BASE ACÉTATE DE VINYLE: ACRYLATE DE BUTYLE = 95: 5, QUAND TOUT L'ACÉTATE EST PRÉSENT EN DÉBUT DE LA RÉACTION

t(min)	CONVERSION (%)		
	exp.1*	Exp.7**	exp.10***
10	1.2	6.9	0.9
20	72.7	78.2	55.2
30	80.9	87.1	80.7
40	77.4	84.2	84.5
50	80.5	79.5	82.1
60	75.1	86.8	82.6
70	78.7	81.0	83.1
80	81.2	82.1	83.8
90	85.9	84.5	84.8
100	79.3	86.2	80.7
110	85.5	82.2	84.2
120	91.3	86.4	85.9

*expérience no.1: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 2.5ml/20min

**expérience no.7: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 3ml/24min

***expérience no.10: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 2ml/16min

Tableau A-2: VARIATION DE LA CONVERSION EN TEMPS, POUR UNE COMPOSITION DE BASE ACÉTATE DE VINYLE: ACRYLATE DE BUTYLE = 85: 15, QUAND TOUT L'ACÉTATE EST PRÉSENT EN DÉBUT DE LA RÉACTION

t(min)	CONVERSION (%)		
	exp.2*	Exp.3**	exp.8***
10	7.4	5.4	9.3
20	65.3	45.4	55.8
30	74.6	69.6	87.1
40	78.4	72.8	80.2
50	85.0	74.2	81.9
60	80.2	79.6	82.1
70	85.6	82.0	83.5
80	91.2	82.6	91.1
90	91.7	83.1	84.4
100	87.5	85.5	91.2
110	89.9	87.3	89.4
120	93.1	92.6	90.2

*expérience no.2: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 3ml/8min

**expérience no.3: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 4.5ml/12min

***expérience no.8: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 5.6ml/15min

Tableau A-3: VARIATION DE LA CONVERSION EN TEMPS, POUR UNE COMPOSITION DE BASE ACÉTATE DE VINYLE: ACRYLATE DE BUTYLE = 75: 25, QUAND TOUT L'ACÉTATE EST PRÉSENT EN DÉBUT DE LA RÉACTION

t(min)	CONVERSION (%)		
	exp.4*	Exp.5**	exp.9***
10	1.9	9.0	10.9
20	69.7	53.0	63.2
30	77.6	69.3	80.7
40	74.0	86.4	81.0
50	79.3	86.1	84.9
60	76.2	86.0	84.7
70	77.5	94.4	80.2
80	82.4	95.4	85.9
90	83.0	95.6	88.6
100	80.7	96.4	86.5
110	86.9	97.4	88.2
120	91.9	96.7	89.0

*expérience no.4: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 7.5ml/12min

**expérience no.5: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 9.375ml/15min

***expérience no.9: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 12.5ml/20min

Tableau A-4: VARIATION DE LA CONVERSION EN TEMPS, POUR UNE COMPOSITION DE BASE ACÉTATE DE VINYLE: ACRYLATE DE BUTYLE = 95: 5, QUAND LA MOITIÉ DE LA QUANTITÉ D'ACÉTATE EST PRÉSENTE EN DÉBUT DE LA RÉACTION ET LE RESTANT EST AJOUTÉ EN TEMPS

t(min)	CONVERSION (%)		
	exp.14*	Exp.11**	exp.15***
10	3.3	13.2	0.9
20	49.9	80.9	51.2
30	80.6	81.9	83.6
40	79.5	84.0	85.9
50	87.4	84.5	86.2
60	85.3	85.2	88.7
70	90.1	87.7	87.7
80	88.9	86.8	86.9
90	90.3	88.5	87.6
100	88.0	92.2	89.5
110	94.7	90.9	92.8
120	92.6	94.5	91.6

*expérience no.14: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 2.5ml/20min

**expérience no.11: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 3ml/24min

***expérience no.15: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 2ml/16min

Tableau A-5: VARIATION DE LA CONVERSION EN TEMPS, POUR UNE COMPOSITION DE BASE ACÉTATE DE VINYLE: ACRYLATE DE BUTYLE = 85: 15, QUAND LA MOITIÉ DE LA QUANTITÉ D'ACÉTATE EST PRÉSENTE EN DÉBUT DE LA RÉACTION ET LE RESTE EST AJOUTÉ EN TEMPS

t(min)	CONVERSION (%)		
	exp.16*	Exp.17**	exp.12***
10	18.4	15.8	2.2
20	59.7	54.2	31.7
30	62.1	55.3	60.7
40	70.8	64.4	69.8
50	70.6	69.8	72.2
60	73.7	75.9	74.4
70	73.9	76.3	74.9
80	80.2	79.9	81.7
90	81.0	86.8	85.0
100	85.5	88.8	86.1
110	90.2	89.6	89.3
120	91.9	92.6	90.2

*expérience no.16: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 3ml/8min

**expérience no.17: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 4.5ml/12min

***expérience no.12: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 5.6ml/15min

Tableau A-6: VARIATION DE LA CONVERSION EN TEMPS, POUR UNE COMPOSITION DE BASE ACÉTATE DE VINYLE: ACRYLATE DE BUTYLE = 75: 25, QUAND LA MOITIÉ DE LA QUANTITÉ D'ACÉTATE EST PRÉSENTE EN DÉBUT DE LA RÉACTION, LE RESTE ÉTANT AJOUTÉ EN TEMPS

t(min)	CONVERSION (%)		
	exp.18*	Exp.13**	exp.19***
10	12.6	19.9	9.4
20	38.1	54.3	33.4
30	57.8	60.6	52.4
40	68.0	64.1	59.
50	67.0	66.7	65.5
60	69.1	71.5	70.1
70	73.8	72.9	72.7
80	76.3	76.8	72.8
90	82.2	77.3	78.9
100	82.4	78.2	80.1
110	88.5	82.8	84.0
120	90.8	91.8	90.4

*expérience no.18: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 7.5ml/12min

**expérience no.13: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 9.375ml/15min

***expérience no.19: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 12.5ml/20min

Tableau A-7: VARIATION DE LA CONVERSION EN TEMPS, POUR UNE COMPOSITION DE BASE ACÉTATE DE VINYLE: ACRYLATE DE BUTYLE = 95: 5, QUAND TOUT L'ACÉTATE DE VINYLE EST AJOUTÉ CONTINUUELLEMENT EN TEMPS

t(min)	CONVERSION (%)		
	exp.20*	Exp.21**	exp.23***
10	5.0	7.7	4.0
20	13.1	13.2	14.6
30	25.4	31.8	23.7
40	31.8	40.5	32.5
50	40.4	59.6	42.6
60	57.4	68.0	50.5
70	75.1	73.3	60.4
80	81.1	77.0	75.9
90	90.5	80.3	86.3
100		85.3	90.0
110		90.8	91.8
120		92.5	93.3

*expérience no.20: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 2.5ml/20min

**expérience no.21: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 3ml/24min

***expérience no.23: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 2ml/16min

Tableau A-8: VARIATION DE LA CONVERSION EN TEMPS, POUR UNE COMPOSITION DE BASE ACÉTATE DE VINYLE: ACRYLATE DE BUTYLE = 85: 15, QUAND TOUT L'ACÉTATE DE VINYLE EST AJOUTÉ GRADUELLEMENT EN TEMPS

t(min)	CONVERSION (%)		
	exp.25*	Exp.24**	exp.22***
10	2.8	1.2	1.1
20	14.8	12.5	10.0
30	23.5	19.5	18.9
40	32.1	23.2	22.3
50	48.9	37.5	31.5
60	60.9	42.3	41.6
70	68.6	52.6	53.8
80	73.2	62.3	63.8
90	77.3	68.8	69.6
100	82.7	82.7	78.5
110	86.5	91.7	85.3
120	89.6	93.0	89.6

*expérience no.25: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 3ml/8min

**expérience no.24: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 4.5ml/12min

***expérience no.22: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 5.6ml/15min

**Tableau A-9: VARIATION DE LA CONVERSION EN TEMPS, POUR UNE COMPOSITION
DE BASE ACÉTATE DE VINYLE: ACRYLATE DE BUTYLE = 75: 25,
QUAND TOUTE LA QUANTITÉ D'ACÉTATE DE VINYLE EST AJOUTÉE
EN TEMPS**

t(min)	CONVERSION (%)		
	exp.28*	Exp.27**	exp.26***
10	3.2	1.9	1.2
20	13.6	2.9	13.4
30	18.6	9.0	21.3
40	33.5	20.1	30.6
50	38.4	28.1	45.2
60	45.6	35.8	52.9
70	52.5	40.8	55.8
80	54.2	46.2	60.4
90	60.6	59.8	70.3
100	67.8	66.0	78.4
110	77.3	76.4	80.7
120	89.3	88.5	88.5

*expérience no.28: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 7.5ml/12min

**expérience no.27: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 9.375ml/15min

***expérience no.26: débit d'ajout d'acrylate de butyle = 12.5ml/20min

ANNEXE B

RÉSULTATS POUR LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE

Figure B 1 : Variation de la T_v en fonction de la composition molaire du latex**Série 1. Tout l'acétate de vinyle présent dès le début dans le réacteur**

acrylate de butyle (%mol)	$T_v(^{\circ}\text{C})$
7.7	25.2
8.1	24.5
9.8	24
15.8	20.2
15.9	20.2
17.4	19.8
23	17
23.6	17
24	14

Série2. La moitié de la quantité d'acétate de vinyle présente dès le début dans le réacteur, le reste est ajouté continuellement en temps

acrylate de butyle (%mol)	$T_v(^{\circ}\text{C})$
6.7	25
7.7	24
9.9	24
14.4	23.7
17.9	22
19	19.2
23.8	14.5
28.5	10
31.5	8.2

Série 3. Tout l'acétate de vinyle est ajouté en temps dans le réacteur

acrylate de butyle (%mol)	$T_v(^{\circ}\text{C})$
5.7	25.4
8.6	24.6
11.7	23
13.4	23
14.2	20.5
20.1	19.1
30.7	8.2
43.2	0
68.6	-15

**Figure no.B 2: VARIATION DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE
(T_v) EN FONCTION
DE LA COMPOSITION MOLAIRE DU LATEX**

AB(%mol)	T _{v1} (° C)*	AB(%mol)	T _{v2} (° C)**	AB(%mol)	T _{v3} (° C)***
7.7	25.2	6.7	25	5.7	25.4
8.1	24.5	7.7	24	8.6	24.6
9.8	24	9.9	24	11.7	23
15.8	20.2	14.4	23.7	13.4	23
15.9	20.2	17.9	22	14.2	20.5
17.4	19.6	19	19.2	20.1	19.1
23	17	23.8	14.5	30.7	8.2
23.6	17	28.5	10	43.2	0
24	14	31.5	8.2	68.6	-15

*Série 1. Tout l'acétate de vinyle est présent dès le début dans le réacteur;

**Série2. La moitié de la quantité d'acétate de vinyle est présente dès le début dans le réacteur, le restant étant ajouté en temps;

***Série 3. Tout l'acétate de vinyle est ajouté en temps dans le réacteur.

ANNEXE C

RÉSULTATS POUR LA COMPOSITION MOLAIRE DU LATEX

Tableau C 1
COMPOSITION MOLAIRE DU LATEX DÉTERMINÉE PAR ANALYSE RMN, POUR UN
RAPPORT MOLAIRE ACÉTATE DE VINYLE : ACRYLATE DE BUTYLE DANS LA RECETTE DE BASE
95 : 5
POUR TROIS DÉBITS D'ACRYLATE DE BUTYLE: 2ml/16min, 2.5ml/20min et 3ml/24min

1. Tout l'acétate de vinyle présent dès le début dans le réacteur				2. 1/2 de l'AV dans le réacteur, le restant ajouté en temps				3. Tout l'acétate de vinyle ajouté en temps dans le réacteur			
t (min)	Composition molaire du latex (%mol)		Composition instantanée du latex	t (min)	Composition molaire du latex (%mol)		Composition instantanée du latex	t (min)	Composition molaire du latex (%mol)		Composition instantanée du latex
	AV	AB	m		AV	AB	m		AV	AB	m
20	94.11	5.88	0.83	20	93.26	6.73	0.75	20	70.27	29.72	0.19
40	95.1	4.87	0.94	40	92.66	7.33	0.7	40	89.83	10.16	0.54
120	92.3	7.69	0.68	120	90	9.98	0.55	120	91.38	8.61	0.62
20	95	4.6	0.98	20	95.5	4.48	1	20	90.68	9.31	0.58
40	94.4	5.58	0.86	40	94.3	5.67	0.85	40	87.76	12.23	0.47
120	89	9.8	0.56	120	93.28	6.71	0.75	120	94.28	5.71	0.84
20	96.1	3.89	1.11	20	94.26	5.73	0.84	20	88.26	11.73	0.48
40	88.1	10.6	0.52	40	92.95	7.04	0.72	40	93.19	6.8	0.74
120	91.89	8.1	0.65	120	92.22	7.77	0.67	120	88.26	11.73	0.48

Tableau C 2
COMPOSITION MOLAIRE DU LATEX DÉTERMINÉE PAR ANALYSE RMN, POUR UN
RAPPORT MOLAIRE ACÉTATE DE VINYLE : ACRYLATE DE BUTYLE DANS LA RECETTE DE
BASE

85 : 15

POUR TROIS DÉBITS D'ACRYLATE DE BUTYLE: 3ml/10min, 4.5ml/12min et 5.6ml/15min

1. Tout l'acétate de vinyle présent dès le début dans le réacteur				2. 1/2 de l'AV dans le réacteur, le restant ajouté en temps				3. Tout l'acétate de vinyle ajouté en temps dans le réacteur			
t (min)	Composition molaire du latex (%mol)		Composition instantanée du latex	t (min)	Composition molaire du latex (%mol)		Composition instantanée du latex	t (min)	Composition molaire du latex (%mol)		Composition instantanée du latex
	AV	AB	m		AV	AB	m		AV	AB	m
20	92.5	7.49	0.69	20				20	60.88	39.11	0.13
40	88.8	11.19	0.5	40	89.48	10.5	0.53	40	84.37	15.62	0.37
120	82.6	17.37	0.34	120	85.6	14.37	0.4	120	85.75	14.24	0.41
20	91.9	8.06	0.65	20	93.06	6.93	0.73	20	51.02	48.97	0.09
40	90.4	9.56	0.57	40	87.25	12.74	0.45	40	72.9	27.49	0.21
120	84.17	15.8	0.37	120	82.1	17.89	0.33	120	86.6	13.39	0.43
20	92.5	7.45	0.69	20	75.65	24.34	0.24	20			
40	92.8	7.15	0.71	40	88.69	11.3	0.5	40	82.26	17.73	0.33
120	84	15.9	0.37	120	80.9	19.07	0.31	120	79.8	20.12	0.29

Tableau C 3
COMPOSITION MOLAIRE DU LATEX DÉTERMINÉE PAR ANALYSE RMN, POUR UN
RAPPORT MOLAIRE ACÉTATE DE VINYLE : ACRYLATE DE BUTYLE DANS LA RECETTE DE
BASE

75 : 25
POUR TROIS DEBITS D'ACRYLATE DE BUTYLE: 7.5ml/12min, 9.375ml/15min et 12.5ml/20min

1. Tout l'acétate de vinyle présent dès le début dans le réacteur				2. 1/2 de l'AV dans le réacteur, le restant ajouté en temps				3. Tout l'acétate de vinyle ajouté en temps dans le réacteur			
t (min)	Composition molaire du latex (%mol)		Composition instantanée du latex	t (min)	Composition molaire du latex (%mol)		Composition instantanée du latex	t (min)	Composition molaire du latex (%mol)		Composition instantanée du latex
	AV	AB	m		AV	AB	m		AV	AB	m
20	80.5	19.4	0.3	20	82.43	17.56	0.33	20	29.2	70.77	0.03
40	88	12	0.47	40	80.9	19.09	0.31	40	41.8	58.19	0.06
120	76.4	23.59	0.25	120	68.48	31.51	0.17	120	31.36	68.63	0.04
20	84	15.9	0.37	20	86.44	13.55	0.43	20	41.9	58.02	0.06
40	87.5	12.5	0.46	40	81.77	18.22	0.32	40	51.46	48.53	0.09
120	76	24	0.24	120	71.51	28.48	0.2	120	56.8	43.18	0.11
20	91.78	8.21	0.64	20	85.79	14.2	0.41	20	39.46	60.53	0.05
40	92.4	7.57	0.68	40	85.6	14.37	0.4	40	48.7	51.27	0.08
120	76.85	23.14	0.25	120	76.12	23.87	0.24	120	69.28	30.71	0.18

Tableau C 4:
VARIATION DE LA COMPOSITION MOLAIRES INSTANTANÉE DU
LATEX (m) EN TEMPS,
POUR LES TROIS FAÇONS D'AJOUT D'ACÉTATE DE VINYLE

Série 1: tout l'acétate est dans le réacteur en début de la réaction

t(min)	m ₁ (AV:AB=95:5)	m ₂ (AV:AB=85:15)	m ₃ (AV:AB=75:25)
20	0.98	0.65	0.68
40	0.86	0.57	0.64
120	0.56	0.37	0.25

**Série 2: la moitié de la quantité d'acétate est dans le réacteur,
le reste est ajouté en temps**

t(min)	m ₁ (AV:AB=95:5)	m ₂ (AV:AB=85:15)	m ₃ (AV:AB=75:25)
20	1	0.73	0.33
40	0.85	0.45	0.31
120	0.75	0.33	0.17

Série 3: tout l'acétate de vinyle est ajouté en temps

t(min)	m ₁ (AV:AB=95:5)	m ₂ (AV:AB=85:15)	m ₃ (AV:AB=75:25)
20	0.19	0.09	0.06
40	0.54	0.21	0.09
120	0.62	0.43	0.11

ANNEXE D

RÉSULTATS POUR LA TAILLE DE PARTICULES

Tableau D1: DISTRIBUTION DE LA TAILLE MOYENNE DES PARTICULES EN TEMPS

	1.Tout l'acétate présent dès le début dans le réacteur		2.1/2 d'acétate est présent dans le réacteur, le reste est ajouté en temps		3.Tout l'acétate ajouté en temps dans le réacteur	
	t (min)	Taille moyenne des particules (nm)	t (min)	Taille moyenne Des particules (nm)	t (min)	Taille moyenne des particules (nm)
Composition molaire de base 95% AV 5% AB; différents débits d'AB	20	509.9	20	587.1	20	287.6
	40	422.4	40	509.9	40	237.2
	100	329.5	100	453.6	60	230.8
	120	276	120	440.6	80	443.3
	20	588.2	20	442.1	20	239.5
	40	252.9	40	370	60	404.8
	100	332.4	100	326.5	100	252.3
	120	295	120	316.4	120	244.9
	20	506.4	20	422.4	20	112.8
	40	477.7	40	366.7	60	258.5
	100	382.3	100	274.5	100	275.5
	120	329.5	120	265.8	120	293
Composition molaire de base 85% AV 15% AB; différents débits d'AB	20	490.9	20	291.6	20	96.4
	40	249.3	40	256.3	60	206
	100	210.3	100	223.8	100	210.2
	120	195.4	120	211.4	120	212.6
	20	295.6	20	398.6	20	93.2
	40	249.3	40	288.1	60	120
	100	209.5	100	176	100	188.4
	120	203.4	120	168	120	220.5
	20	351.4	20	122.2	20	104.4
	40	306.5	40	245.3	60	176.8
	100	214.4	100	162.8	100	129.7
	120	199.6	120	157.5	120	145.2
Composition molaire de base 75% AV 25% AB; différents débits d'AB	20	154.7	20	187	20	76.5
	40	232.1	40	157.1	60	92.4
	100	141.3	100	110.8	100	87.7
	120	125.1	120	103.8	120	86.2
	20	197.4	20	216	20	87.8
	40	181.5	40	159.3	60	95
	100	142.2	100	126.4	100	93.7
	120	123.8	120	118.7	120	95.2
	20	406.7	20	212.5	20	92.1
	40	332.4	40	212.5	60	92.8
	100	161.2	100	133.1	100	108.8
	120	129.7	120	124.3	120	111.5

Tableau D2:
VARIATION DE LA TAILLE DES PARTICULES EN TEMPS
POUR DIFFÉRENTES EXPÉRIENCES

Tout l'acétate de vinyle est ajouté dans le réacteur dès le début de l'expérience			
	exp.1	exp.2	exp.5
t(min)	Composition molaire de base		
	5% AB	15% AB	25% AB
20	509.9	490.9	197.4
40	422.4	249.3	181.5
80	350.6	220	150
100	329.5	210.3	142.2
120	276	195.4	123.8

1/2 de la quantité d'acétate est présente dans le réacteur dès le début, le restant est ajouté graduellement en temps			
	exp.15	exp.17	exp.18
t(min)	Composition molaire de base		
	5% AB	15% AB	25% AB
20	422.4	398.6	187
40	366.7	288.1	157.1
80	288.2	184.8	147.4
100	274.5	176	110.8
120	265.8	168	103.8

Tout l'acétate de vinyle est ajouté graduellement en temps			
	exp.23	exp.24	exp.26
t(min)	Composition molaire de base		
	5% AB	15% AB	25% AB
20	112.8	93.2	92.1
60	258.5	120	92.8
80	266.6	165.1	103.4
100	275.5	188.4	108.8
120	293	220.5	111.5

ANNEXE E

CALIBRATION DE LA POMPE

La pompe (MiltenRoy) utilisée pour l'ajout de l'acétate de vinyle dans le réacteur a trois têtes. Alors, la calibration a été faite pour toutes les trois têtes.

Pour la tête no. 1 ont été obtenus les résultats suivants:

Tableau E.1 - Calibration de la tête no.1
de la pompe

No.	Débit pompe 1 (ml / s)	Échelle sur la pompe
1	0.018	1
2	0.033	2
3	0.049	3
4	0.066	4
5	0.081	5
6	0.095	6
7	0.111	7
8	0.128	8
9	0.143	9
10	0.147	10

La variation du débit de la pompe en fonction de l'échelle de la pompe est représentée dans la figure E.1.

L'équation qui décrit la courbe de calibrage de la pompe est:

$$\text{Course} = -2.167319 + 277.3584 * Q_1 - 7536.435 * (Q_1)^2 + 116030.2 * (Q_1)^3 - 804521.1 * (Q_1)^4 + 2056796 * (Q_1)^5$$

Alors, la course de la pompe est choisie par calcul, à partir de l'équation précédente.

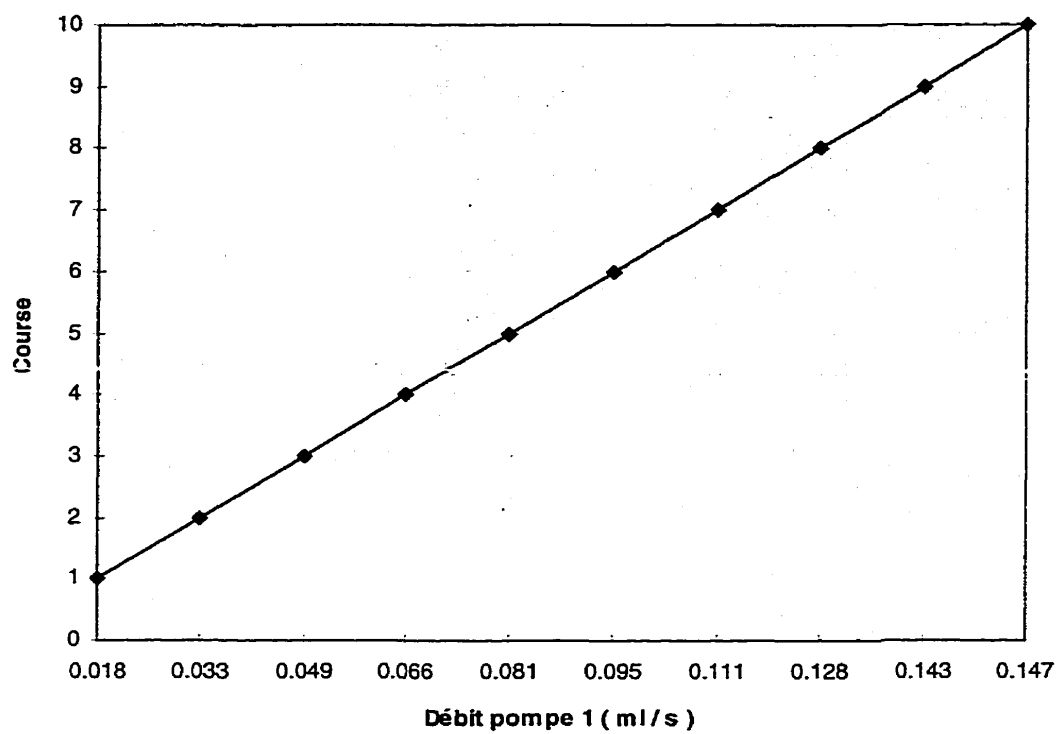


Figure E.1 - Calibration de la tête no.1 de la pompe

Pour la tête no. 2 ont été obtenus les résultats suivants:

Tableau E.2 - Calibration de la tête no.2
de la pompe

No.	Débit pompe 2 (ml / s)	Échelle sur la pompe
1	0.018	1
2	0.035	2
3	0.054	3
4	0.069	4
5	0.083	5
6	0.1	6
7	0.118	7
8	0.133	8
9	0.154	9
10	0.167	10

La variation du débit de la pompe en fonction de l'échelle de la pompe est représentée dans la figure E.2.

L'équation qui décrit la courbe de calibrage de la pompe est:

$$\text{Course} = -0.2643127 + 86.89295 * Q_2 - 1233.782 * (Q_2)^2 + 21029.64 * (Q_2)^3 - 146399.6 * (Q_2)^4 + 354715.1 * (Q_2)^5$$

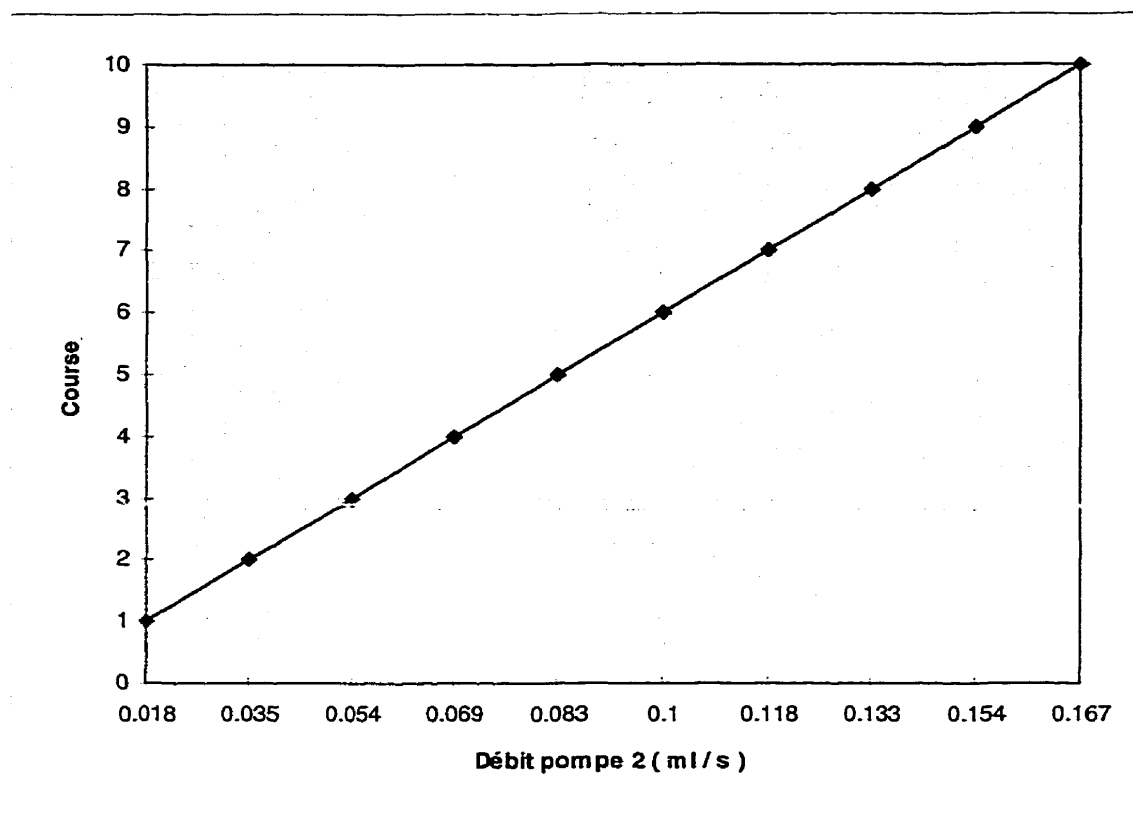


Figure E.2 - Calibration de la tête no.2 de la pompe

Pour la tête no. 3 ont été obtenus les résultats suivants:

Tableau E.3 - Calibration de la tête no.3
de la pompe

No.	Débit pompe 3 (ml / s)	Échelle sur la pompe
1	0.017	1
2	0.034	2
3	0.053	3
4	0.071	4
5	0.091	5
6	0.111	6
7	0.123	7
8	0.143	8
9	0.154	9
10	0.16	10

La variation du débit de la pompe en fonction de l'échelle de la pompe est représentée dans la figure E.3.

L'équation qui décrit la courbe de calibrage de la pompe est:

$$\text{Course} = -0.9303608 + 157.8156 * Q_3 - 3395.846 * (Q_3)^2 + 49103.65 * (Q_3)^3 - 324509 * (Q_3)^4 + 801828.3 * (Q_3)^5$$

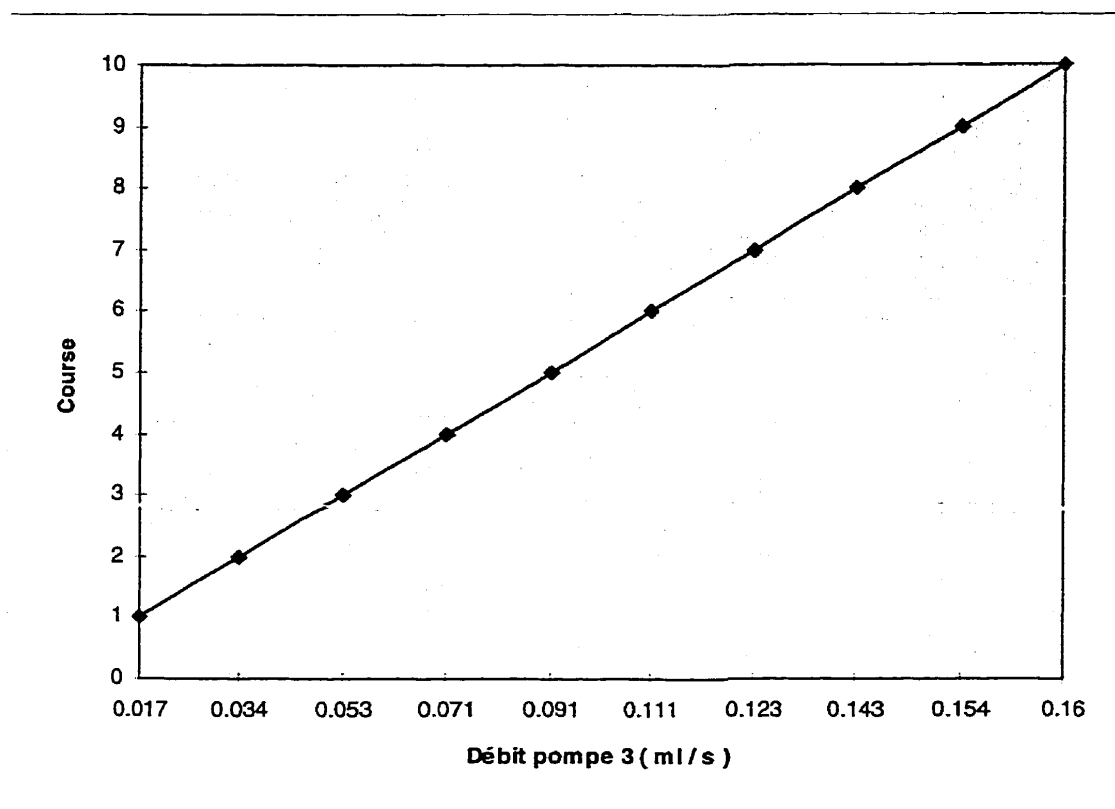


Figure E.3 - Calibration de la tête no.3 de la pompe

ANNEXE F

**PROTOCOLE POUR L'UTILISATION DE L'ACÉTATE DE VINYLE ET DE
L'ACRYLATE DE BUTYLE
DANS LE LABORATOIRE A-641**

Informations générales sur l'acétate de vinyle et sur l'acrylate de butyle [50]

	ACÉTATE DE VINYLE	ACRYLATE DE BUTYLE
DESCRIPTION	liquide incolore, monomère très réactif	liquide incolore qui peut polymériser sous influence de la lumière
FORMULE	C₇H₁₂O₂	CH₃COOCHCH₂
DONNÉES PHYSIQUES	masse molaire: 128.2; point d'ébullition: 69°C à 50 mm; point de congélation: -64.6°C; pression de vapeurs: 10 mm à 35.5°C	masse molaire: 86.05; point d'ébullition: 73°C; pression de vapeurs: 100 mm à 21.5°C

Degré de toxicité [50]

1. EXPOSITION DE COURTE DURÉE - matériaux qui sont inhalés ou absorbés par la peau ou par les membranes muqueuses suite à une exposition d'une durée des secondes, minutes ou heures et pour des matériaux qui sont ingérés dans une seule quantité ou dose.

	ACÉTATE DE VINYLE	ACRYLATE DE BUTYLE
IRRITABILITÉ (effets sur la peau ou sur les membranes muqueuses)	toxicité faible	toxicité modérée
INHALATION, INGESTION	toxicité faible	toxicité modérée

2. EXPOSITION DE LONGUE DURÉE - s'applique aux substances qui sont inhalés, absorbés par la peau ou ingérés de façon répétée (jours, mois ou ans).

	ACÉTATE DE VINYLE	ACRYLATE DE BUTYLE
IRRITABILITÉ (effets sur la peau ou sur les membranes muqueuses)	toxicité faible	toxicité inconnue
INHALATION, INGESTION	toxicité inconnue	toxicité inconnue

" Toxicité faible " - s'applique aux substances qui peuvent produire des changements dans le corps humain, changements qui sont réversibles et qui vont disparaître à la fin de l'exposition, avec ou sans traitement médical.

" Toxicité modérée " - s'applique aux substances qui peuvent produire des changements réversibles ou irréversibles dans le corps humain. Ces changements ne sont pas assez sévères pour menacer la vie ou pour produire des affections physiques importantes.

" Toxicité inconnue " - s'applique aux substances pour qu'il n'y ait pas un nombre suffisant des données concernant leur toxicité.

Informations sur l'utilisation de l'acétate de vinyle et l'acrylate de butyle

Objectif des expériences: copolymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de butyle.

Réacteur utilise: semi - continu, de capacité maximale de 1000 ml, installé sous une hotte.

Quantités des monomères utilisés au cours d'une expérience

- acétate de vinyle: 225 - 285 ml, ajoutés dès le début dans le réacteur ou avec une pompe, tout au long de la réaction de polymérisation;
- acrylate de butyle: 15-75 ml, ajoutés dans le réacteur.

Durée d'une réaction: 2 heures.

Nombre des expériences par jour: 1.

Manipulation des monomères et du produit final: sous la hotte.

Produit final:

- copolymère en émulsion (acétate de vinyle - acrylate de butyle).
- à la fin de chaque réaction, l'émulsion est déposée dans une bouteille vide qui est livrée au technicien responsable de la gestion des produits dangereux.