

Avis de Soutenance

Madame Micheli NOLASCO ARAUJO

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés
Polymérisation en émulsion du fluorure de vinylidène – étude du transfert de masse et de la cinétique de polymérisation

Travaux dirigés par Monsieur Timothy MCKENNA et Madame Nida SHEIBAT-OTHMAN

Soutenance prévue le **jeudi 19 février 2026** à 10h00

Lieu : Université Lyon 1, bâtiment Irène Joliot-Curie - amphithéâtre I au 3 rue Enrico Fermi à
Villeurbanne

Composition du jury proposé

M. Timothy MCKENNA	Directeur de recherche	CNRS Lyon	Directeur de thèse
Mme Nida SHEIBAT-OTHMAN	Directrice de recherche	CNRS Lyon	Co-directrice de thèse
M. José Ramon LEIZA	Professeur	Université du Pays Basque - Biscay (Espagne)	Rapporteur
M. Giuseppe STORTI	Professeur émérite	Ecole polytechnique fédérale de Zurich (Suisse)	Rapporteur
Mme Claire BORDES	Professeure des universités	Université Lyon 1	Examinatrice
Mme Rita FERREIRA ALVES	Chef de Projet	Processium - Villeurbanne	Examinatrice
Mme Estela Kamile GELINSKI	Arkema S.A. - Pierre Bénite	Invitée	

Mots-clés : Fluorure de vinylidène, Polymérisation en émulsion, La modélisation

Résumé :

La polymérisation en émulsion du fluorure de vinylidène (VDF) présente des défis rarement rencontrés dans les polymérisations en émulsion liquide-liquide. Dans les conditions opératoires usuelles, le VDF se trouve à l'état gazeux ou supercritique, donc beaucoup plus léger que la phase continue. De plus, le monomère est faiblement soluble. Ainsi, la vitesse de polymérisation et les propriétés du polymère sont influencées par la résistance au transfert de matière gaz-liquide. Ce travail doctoral étudie les effets combinés de l'agitation, de la géométrie du réacteur et de l'évolution du volume liquide sur la dynamique du transfert de masse du VDF, et donc sur la cinétique de polymérisation. Pour ce faire, nous avons développé un nouveau protocole expérimental permettant d'évaluer le coefficient de transfert de matière, kLa , ainsi que des solubilités clés en conditions non isothermes. Étant donné que la polymérisation a lieu en semi-

batch avec un agitateur multibras, les niveaux de liquide et l'intensité d'agitation évoluent au cours du temps. Il a été montré expérimentalement que ces variations entraînent des changements dynamiques dans l'efficacité du transfert de matière et dans la vitesse de polymérisation. Les modèles existants de kLa reposent sur des grandeurs moyennes en volume et supposent un réacteur homogène, ce qui ne permet pas de décrire notre système. Il a donc été nécessaire de développer une approche permettant de prédire kLa en fonction de l'avancement de la polymérisation. Des expériences réalisées dans deux autoclaves de géométries différentes ont confirmé que la vitesse de polymérisation dépend de caractéristiques hydrodynamiques corrélées à la formation d'un vortex et à la vitesse d'agitation. Nous avons ainsi recours à des simulations de dynamique des fluides (CFD) afin de prédire la forme du vortex et de corrélérer avec succès l'évolution de sa surface avec celle de kLa . Le deuxième objectif majeur de ce travail de thèse est de développer un modèle capable de prendre en compte l'impact d'un agent de transfert de chaîne (CTA) sur la cinétique de polymérisation. Les CTA sont généralement considérés comme des modulateurs de la masse molaire du polymère, et on suppose souvent qu'ils ont une influence minimale sur la réaction. Cependant, la réactivité du radical fluoré est telle que l'ajout de CTA provoque à la fois une diminution de la masse molaire et de la vitesse de polymérisation. Ce comportement est attribué à un mécanisme de transfert dégradatif, dans lequel les radicaux formés par transfert présentent une faible capacité à réinitier des chaînes polymères, réduisant ainsi le nombre moyen de radicaux par particule. Afin de consolider les observations expérimentales, nous avons développé un modèle prédisant la vitesse de réaction, la distribution de taille des particules (via un modèle de bilans de population) et la masse molaire du polymère (via la méthode des moments), intégrant à la fois la dynamique de kLa et l'effet du CTA. Le modèle inclut un terme de nucléation coagulante, où l'agrégation est décrite par un modèle semi-empirique. Les résultats montrent que l'industrialisation de la polymérisation en émulsion du VDF nécessite une compréhension fine du comportement géométriquement dépendant du vortex. Ce travail apporte un nouvel éclairage sur le couplage entre cinétique de réaction et hydrodynamique dans les systèmes en émulsion de VDF, en intégrant les effets de transfert de matière et de transfert dégradatif dans une étude unifiée, à la fois expérimentale et modélisante.

Summary:

The emulsion polymerization of vinylidene fluoride (VDF) presents challenges not often encountered with liquid-liquid emulsion polymerizations. Under typical operating conditions VDF is in a gaseous or supercritical state, hence much lighter than the continuous phase. Furthermore the monomer is only sparingly soluble. This means that the polymerization rate and polymer properties are influenced by gas-liquid mass transfer resistance. This doctoral work investigates the combined effects of agitation, reactor geometry, and changing liquid volume on the dynamics of VDF mass transfer, and so on the polymerization kinetics. To do so, we developed a new experimental protocol to evaluate the mass transfer coefficient, kLa , and important solubilities under non-isothermal conditions. As the polymerization takes place in a semi-batch with a multi-blade agitator, both the liquid levels and agitation intensity change with time. And it was shown experimentally that these changes lead to dynamic changes in the efficiency of mass transfer and the polymerization rate. Existing models for kLa rely on volume average quantities and suppose that the reactor is homogeneous, so cannot be used to describe our system. It was therefore necessary to develop a means of predicting kLa as a function of the progression of the polymerization. Polymerization experiments performed in two autoclaves of distinct geometries confirmed that the polymerization rate depends on hydrodynamic features correlated with vortex formation and agitation speed. We therefore used Computation Fluid Dynamic (CFD) simulations to predict the vortex shape and to successfully correlate changes in its surface area with changes in kLa . The second main objective of this PhD is to develop a model that can account for the impact of chain transfer agent (CTA) on the polymerization kinetics. CTAs are typically assumed to polymer modulate molecular weight, and can

usually be assumed to have minimal influence on reaction. However, the reactivity of the fluorine based radical is such that CTA addition causes a reduction in both molecular weight and polymerization rate. This is attributed to a degradative transfer mechanism, where the radicals formed via transfer reactions show limited ability to reinitiate polymer chains, thus reducing the average number of radicals per particle. To consolidate experimental findings, we developed a model to predict the reaction rate, particle size distribution (using population balance model) and polymer molecular weight (using the method of moments) that incorporates both the dynamics of changes in kLa , and the effect of the CTA. The model includes a coagulative nucleation term, where aggregation is modelled using a semi-empirical model. The results show that the scale-up of VDF emulsion polymerization processes requires understanding the geometry-dependent behavior of the vortex. This work provides a new insight into the coupling of reaction kinetics and hydrodynamics for VDF emulsion systems, by integrating mass transfer and degradative transfer effects into a unified experimental and modeling study.