



HAL
open science

Modélisation de l'équilibre de sorption et du transfert de matière dans des membranes à base de polydiméthylsiloxane : application à l'extraction d'alcanols de solutions aqueuses par pervaporation

Éric Favre

► **To cite this version:**

Éric Favre. Modélisation de l'équilibre de sorption et du transfert de matière dans des membranes à base de polydiméthylsiloxane : application à l'extraction d'alcanols de solutions aqueuses par pervaporation. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994. Français. NNT : 1994INPL008N . tel-01751283

HAL Id: tel-01751283

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751283>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

9u INPL 008N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES INDUSTRIES CHIMIQUES

[M] 1994 FAVRE, E

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité: Génie des Procédés

par

Eric FAVRE

**MODELISATION DE L'EQUILIBRE DE SORPTION ET DU
TRANSFERT DE MATIERE DANS DES MEMBRANES A BASE DE
POLYDIMETHYLSILOXANE**

**Application à l'extraction d'alcanols de solutions aqueuses par
pervaporation.**

Soutenue publiquement le 25 Janvier 1994

MEMBRES DU JURY

Président:

Mr J. NEEL

Rapporteurs:

Mme M. ESCOUBES

Mr P. APTEL

Mr Q.T. NGUYEN

Mr P. SCHAEZEL

Mr A. STORCK

Mr D. TONDEUR



D 136 001294 2

*" Ce qui est simple est toujours faux,
ce qui ne l'est pas est inutilisable"*

Paul Valéry

Mauvaises Pensées et Autres

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, dirigé par Monsieur Michel Marraud.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur Jean Néel qui, après m'avoir chaleureusement accueilli dans son équipe de recherche, m'a permis de mener à bien ce travail; son aide, ses remarques judicieuses et ses encouragements m'ont été très précieux.

Messieurs P. Schaetzel, Q.T. Nguyen et R. Clément (dans le désordre alphabétique) ont été pour moi une source constante d'aide, d'encouragements et de conseils. Leur compétence, qui n'a d'égale que l'atmosphère de travail studieuse et agréable qu'ils entretiennent "sous la verrière de Grandville", a été le moteur de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements sincères.

Madame S. Bruneau et Monsieur C. Martin d' EDF, ainsi que Messieurs J.M. Bauer de la société Le Carbone Lorraine et H.E.A. Brüscke de la société GFT ont financé les recherches menées dans le cadre de ce travail; que tous soient remerciés pour la confiance et la liberté avec laquelle les travaux ont pu être menés.

Je tiens enfin à remercier sincèrement Madame M. Escoubes et Monsieur P. Aptel qui ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi que Messieurs A. Storck et D. Tondeur qui ont bien voulu participer au jury.

RESUME

La pervaporation est une nouvelle technique de séparation des mélanges liquides, par vaporisation partielle à travers une membrane dense, dont les applications à l'échelle industrielle se limitent encore à la déshydratation (emploi de membranes hydrophiles); le but du présent travail est d'étudier *l'extraction de composés organiques de solutions aqueuses* à l'aide de membranes hydrophobes. Le polydiméthylsiloxane (PDMS) a été retenu comme matériau membranaire, et une série d'alcanols étudiée en sorption, perméation de vapeur et pervaporation. Les travaux ont été entrepris délibérément sous l'angle du *mécanisme de transfert des composés dans la membrane*, dont la compréhension est encore insuffisante.

La description des isothermes de sorption des alcanols et de l'eau dans le PDMS n'a pas été possible avec la théorie de Flory-Huggins; une analyse basée sur l'efficacité des différents modèles d'équilibre pour décrire les résultats expérimentaux, ainsi que sur le critère thermodynamique de Zimm et Lundberg, a conduit à supposer la formation hypothétique d'agrégats de molécules de solvants dans la matrice polymère. Une nouvelle approche des équilibres de sorption, de type mécanistique, et prenant en compte cette particularité, a été développée et permet une description satisfaisante des résultats expérimentaux, ainsi que de nombreux autres systèmes binaires (sorption de gaz, vapeurs, liquides dans des polymères vitreux, semi-cristallins ou élastomères). Aucune théorie n'ayant permis un ajustement correct de l'isotherme de sorption de l'eau dans le PDMS, la description des équilibres ternaires eau/alcanol/PDMS n'a pu aboutir.

La diffusion d'une série de solvants dans le PDMS a été étudiée dans un deuxième temps à l'aide de la technique de perméation de vapeur. La décroissance des coefficients de diffusion des alcanols avec la concentration dans le PDMS suggère à nouveau la formation d'agrégats (*clusters*), selon une tendance identique à celle déduite des équilibres de sorption. L'analyse des flux d'eau et d'alcanol obtenus en pervaporation avec des mélanges binaires montre une constance du flux d'eau dans le domaine dilué, ainsi qu'une variation linéaire du flux d'alcool avec la concentration dans la charge; ces caractéristiques reflètent les particularités des activités thermodynamiques des espèces dans le mélange à séparer. La comparaison des flux de pervaporation, avec ceux obtenus en perméation de vapeur, suggère l'absence de phénomène de couplage de flux dans le domaine dilué, ainsi qu'une prédominance de l'activité de l'organique dans la solution à extraire sur le flux résultant. D'autre part, la variation des flux d'eau et d'alcool avec la température semble étroitement liée à la pression partielle des constituants dans le mélange; ce résultat pourrait être mis à profit pour dimensionner de manière simplifiée une unité de pervaporation dans le cas de l'extraction d'alcools de solutions aqueuses.

ABSTRACT

The extraction of organic compounds from aqueous streams by pervaporation through dense polydimethylsiloxane (PDMS) membranes has been investigated in this thesis, with particular reference to alcohols (ethanol to pentanol).

Sorption isotherms of alcohols in PDMS, determined by swelling the membrane in a mixture and desorption, failed to be correctly described by Flory-Huggins and related theories, unless at least three adjustable parameters, as expressed in Koningsveld and Kleinjens formulation, were used. A new approach, based on a lattice description of the polymer solvent matrix is proposed; differential elementary affinity between solvent molecule and either a polymer or a previously sorbed molecule cell leads to a two unknown equation, which fits precisely the experimental data. The extension of the new proposed equation to other reported data, shows its ability to describe sorption isotherms of gases into glassy polymers, water and organic solvents into various polymeric materials (glassy, rubbery, amorphous, containing crystals or inert fillers, hydrophilic, hydrophobic), as well as hydrocarbon vapors in zeolites. The new sorption equation failed however to describe sorption isotherms of water in PDMS which have been determined at different temperatures by immersing large PDMS samples into aqueous LiCl solutions.

Diffusion into PDMS has been studied in a second step by measuring vapor permeation fluxes of alcohols and analysing the variation of permeated flux with solvent volume fraction at the upstream interface, obtained from equilibrium data. It is shown that although constant Fickian diffusion coefficients are obtained for a good PDMS solvent (e.g. chloroform), a decrease of diffusion coefficient with solvent concentration is observed for poor solvents (e.g. water, alcohols). Such a behavior is supposed to result from a clustering phenomena of solvent molecules in the polymer matrix at high concentrations, leading to a smaller diffusion coefficient. Despite the theoretical difficulties associated with transport phenomena of clusters in matrices, a simple exponential diffusion law is shown to give a correct representation of the diffusion coefficient variation.

Pervaporation fluxes are analysed in the last part of this thesis, according to various transport models already reported in the literature. No difference is observed between alcohol flux in pervaporation and vapor permeation, while significant differences are obtained for water flux, resulting from coupling phenomena. Sorption is shown to dominate pervaporation performances.

SOMMAIRE

Liste de symboles Avant propos	1
-----------------------------------	---

INTRODUCTION

1. Procédés de séparation par membranes	5
2. Pervaporation	
2.a Historique et définition	6
2.b Caractéristiques et mise en oeuvre d'une unité	7
3. Transfert de matière dans les membranes denses	
3.a Transfert d'une espèce dans le cas idéal	9
3.b Transfert d'une espèce dans le cas non idéal	10
3.c Transfert simultané de plus d'une espèce	11
3.d Particularités du transfert pervaporatif	12
4. Conclusion: Objectifs et structure de ce travail	13

CHAPITRE I: EXTRACTION D'ORGANIQUES PAR PERVAPORATION: GENERALITES ET ESSAIS PRELIMINAIRES

I.1 Types d'applications de l'extraction d'organiques	16
1.a Potabilisation de l'eau	16
1.b Recyclage de solvants industriels	17
1.c Récupération de vapeurs d'organiques (VOC)	18
1.d Extraction de composés de procédés biotechnologiques	18
I.2 Etat de la technique	20
2.a Généralités	20
2.b Phase de développement d'une membrane de pervaporation	23
2.c Matériaux membranaires testés pour l'extraction d'organiques	26
I.3 Choix et caractérisation d'un matériau adapté à l'extraction d'organiques	29
3.a Efficacité comparée de différents matériaux pour le n-butanol	29
3.b Caractéristiques des élastomères silicones	32
I.4 Etude du gonflement d'un élastomère PDMS par des liquides purs	35
4.a Gonflement du PDMS RTV 141 par des solvants purs	35
4.b Influence de la température sur le gonflement	40

I.5 Essais préliminaires de pervaporation	44
5.a Influence de la nature du film silicone sur l'extraction	44
5.b Influence de la nature du composé organique à extraire	48
5.c Influence du co-soluté sur le transport	50
I.6 Conclusion et définition du sujet	51

CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES

II.1 Préparation des membranes	56
II.2 Spectroscopie infra-rouge	57
II.3 Calorimétrie	59
II.4 Gonflement et détermination des isothermes de sorption	60
II.5 Pervaporation	61
II.6 Perméabilité en régime transitoire	65
II.7 Perméation de vapeur	68
II.8 Régression non linéaire de données expérimentales	70
II.9 Calcul des propriétés thermodynamiques des espèces en solution	70
9.a Généralités	70
9.b Calcul de l'activité des espèces dans un mélange aqueux	73
9.c Calcul de l'activité de l'eau dans les solutions salines	77
9.d Calcul des pressions de vapeur des constituants	77

PREMIERE PARTIE: EQUILIBRE DE SORPTION ENTRE UN SOLVANT ET UN POLYMERE

CHAPITRE III: EQUILIBRE DE SORPTION ENTRE UN SOLVANT ET UN POLYMERE: APPROCHE CLASSIQUE

III.1 Généralités	79
1.a Typologie des modèles d'équilibre polymère / solvant	80
1.b Types d'isothermes rencontrés	81
III.2 Résultats expérimentaux	83
2.a Cas des alcanols	83
2.b Cas de l'eau	84
2.c Comparaison entre systèmes binaires et systèmes ternaires	85
III.3 Modèles prédictifs	87
3.a Théorie de Prigogine-Flory-Patterson	87
3.b Modèle Unifac-FV	87
3.c Réseau avec lacunes	88
3.d Modèle GCLF-EOS	89
3.e Conclusion sur les modèles prédictifs	89

III.4 Modèles corrélatifs de type solution	90
4.a Généralités	90
4.b Modèle de Flory-Huggins	92
<i>Calcul du terme entropique</i>	94
<i>Calcul du terme enthalpique</i>	96
<i>Equation de Flory-Huggins classique</i>	97
<i>Calcul du paramètre d'interaction χ</i>	98
<i>Application aux données expérimentales</i>	101
<i>Application à des données de la littérature</i>	102
4.c Extensions du modèle de Flory-Huggins	104
<i>Prise en compte des forces élastiques</i>	104
<i>Contributions entropiques modifiées</i>	107
<i>Prise en compte du volume d'excès</i>	108
<i>Contributions enthalpiques modifiées</i>	110
4.d Conclusions sur les modèles de type Flory-Huggins	113
III.5 Modèles corrélatifs de type adsorption	114
III.6 Modèles corrélatifs de type réaction	117
6.a Modèle de Barrie	117
6.b Modèle de Renon	118
6.c Méthode Uniquac	118
III.7 Conclusion sur les modèles corrélatifs	119
III.8 Interprétation des résultats à l'aide du critère de Zimm & Lundberg	120
III.9 Conclusion	124
<u>CHAPITRE IV: EQUILIBRE DE SORPTION ENTRE UN SOLVANT ET UN POLYMERE: DEVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE APPROCHE</u>	
IV.1 Introduction	126
IV.2 Développement d'un nouveau modèle mécanistique de sorption	127
IV.3 Application de la nouvelle approche aux isothermes de sorption	130
3.a Cas des alcanols	130
3.b Cas de l'eau	132
IV.4 Applications à la description d'isothermes de solvants dans le PDMS et lien avec la théorie de Flory-Huggins	133
IV.5 Production d'images de la matrice polymère/solvant	136
IV.6 Applications de la nouvelle approche à des données d'équilibre pour différents systèmes	141
6.a Sorption de solvants dans le polyéthylène	141
6.b Sorption dans les polymères cellulosiques	142

6.c Influence de la température	143
6.d Influence du taux de cristallinité	144
6.e Sorption de l'eau dans des polymères hydrophiles	147
6.f Sorption de gaz dans les polymères vitreux	148
6.g Sorption d'hydrocarbures sur des surfaces minérales	150
IV.7 Description de l'équilibre dans des systèmes multicomposants	151
7.a Généralités	151
7.b Equation multicomposants pour le nouveau modèle proposé	151
7.c Comparaison avec les autres modèles multicomposants	153
IV.8 Conclusion	155

DEUXIEME PARTIE: TRANSFERT DE MATIERE DANS LES POLYMERES

CHAPITRE V: DIFFUSION ISOTHERME DE SOLVANTS DANS LE PDMS

V.1 Introduction	157
V.2 Aspects théoriques	158
V.3 Principaux types de modèles de diffusion dans les polymères	160
3.a Modèles de type zone activée	161
3.b Modèles de volume libre	162
<i>Théorie de Fujita</i>	162
<i>Modèle de Long</i>	162
<i>Modèle de Vrentas & Duda</i>	164
3.c Modèles de friction (Stefan-Maxwell)	165
3.d Approches diverses	165
V.4 Détermination de coefficients de diffusion dans le PDMS en régime stationnaire par la méthode de perméation de vapeur	166
4.a Résultats obtenus	166
4.b Interprétation avec le modèle de Long	168
<i>Coefficients de plastification</i>	171
<i>Coefficients de diffusion limite</i>	173
4.c Interprétation avec le modèle de Stefan-Maxwell	174
4.d Analyse par des modèles de diffusion avec formation d'agrégats	176
4.e Implications des résultats sur le transfert de matière	177
4.f Recherche de liens entre les résultats de sorption et ceux de diffusion	178
V.5 Etude de la diffusion de deux espèces par la méthode de perméabilité en régime transitoire	180
V.6 Conclusion	184

CHAPITRE VI: TRANSFERT DE MATIERE EN PERVAPORATION

VI.1 Introduction	186
VI.2 Influence de la concentration des espèces dans le mélange à séparer	187
2.a Comparaison entre les flux de pervaporation et de perméation	188
<i>cas des alcanols</i>	188
<i>cas de l'eau</i>	189
2.b Efficacité de la pervaporation et rôle respectif des étapes	193
2.c Recherche de corrélations dans le domaine dilué	195
VI.3 Influence de la température du mélange à séparer	197
3.a Influence de la température sur le flux d'un composé pur	197
3.b Influence de la température sur le flux pour des mélanges	199
VI.4 Application au dimensionnement d'une unité de pervaporation	205
VI.5 Conclusion	208
CONCLUSION GENERALE	209
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	213
ANNEXES	229
Liste des travaux effectués dans le cadre de ce travail	229

LISTE DE SYMBOLES

a	activité thermodynamique
c	fraction massique de composé organique dans la charge
c'	fraction massique de composé organique dans le perméat
C_p	capacité calorifique ($J.g^{-1}.K^{-1}$)
D	coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)
D^*	coefficient de diffusion extrapolé à concentration nulle ($m^2.s^{-1}$)
E_a	énergie d'activation ($J.mole^{-1}$)
G	gonflement total du polymère (% massique)
H	constante de Henry ($Pa.atm^{-1}.K^{-1}$)
ΔH_m	enthalpie de mélange ($J.g^{-1}$)
ΔH_v	enthalpie de vaporisation ($J.mole^{-1}$)
ΔH_s	enthalpie de mélange partielle molaire ($J.mole^{-1}$)
J	flux de pervaporation ($g.m^{-2}.h^{-1}$)
k	constante de Boltzmann
k_T	conductibilité thermique
K	coefficient de transfert de masse global ($m.s^{-1}$)
L_{ij}	coefficients phénoménologiques de couplage entre i et j
m	masse de membrane (g)
M	masse molaire (g)
M_c	masse moléculaire moyenne entre deux centres de réticulation (g)
MCS	taille moyenne de cluster (<i>mean cluster size</i>) (-)
P	pression (Pa)
P^*	pression de vapeur (mm Hg)
Q	débit ($m^3.s^{-1}$)
R	constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
Re	nombre de Reynolds
S	coefficient de solubilité dans la membrane ($g.g^{-1}$)
t	temps (s)
T	température (K)
T_{eb}	température d'ébullition (K)
T_g	température de transition vitreuse (K)
U_i	énergie de vaporisation du corps pur "i" ($J.mole^{-1}$)
v_f	volume libre ($m^3.mole^{-1}$)
V	volume molaire ($m^3.mole^{-1}$)
x_i	fraction molaire de "i"
x	ordonnée dans l'épaisseur de la membrane
z	épaisseur de la membrane (m)
α	coefficient d'expansion thermique (K^{-1})
β	sélectivité (ou facteur d'enrichissement)
ϵ	module d'élasticité (Pa)
χ_{ij}	paramètre d'interaction binaire (théorie de Flory-Huggins)
δ_i	paramètre de solubilité global de l'espèce "i" ($cal.cm^{-3}$) ^{1/2}

δ_d	paramètre de solubilité des forces de dispersion (cal.cm ⁻³) ^{1/2}
δ_p	paramètre de solubilité des forces de type dipôle (cal.cm ⁻³) ^{1/2}
δ_h	paramètre de solubilité de liaison hydrogène (cal.cm ⁻³) ^{1/2}
ϵ_{sp}	énergie d'interaction moyenne entre solvant et polymère
ϕ_i	fraction volumique du composé "i" dans la membrane
γ_i	coefficient d'activité de l'espèce "i"
γ	coefficient de plastification (-)
$\mu_{i,0}$	potentiel chimique de référence de l'espèce "i" (J.mole ⁻¹)
μ_i	potentiel chimique de l'espèce "i" (J.mole ⁻¹)
η	viscosité (Pa.s)
ρ	masse volumique (kg.m ⁻³)

Indices

f	charge (filler)
p	polymère
s	solvant
w	eau

Abbréviations

MeOH	méthanol	PDMS	polydiméthylsiloxane
EtOH	éthanol	PE	polyéthylène
PrOH	1-propanol	PUR	polyuréthane
nBuOH	1-butanol	PSf	polysulfone
iBuOH	1-méthyl-propanol	PS	polystyrène
sBuOH	2-butanol	PC	polycarbonate
tBuOH	2-méthyl-2-propanol	PTMSP	polytriméthylsilylpropyne
MEK	méthyléthylcétone	PMMA	polyméthylméthacrylate
HMDS	hexaméthylidisiloxane	PET	polyéthylènetéréphthalate
nPeOH	1-pentanol		
iPeOH	3-méthyl-1-butanol		
tPeOH	2,2 diméthyl-1-propanol		

...the first of these is the fact that the ...

...the second of these is the fact that the ...

...the third of these is the fact that the ...

...the fourth of these is the fact that the ...

...the fifth of these is the fact that the ...

...the sixth of these is the fact that the ...

L'étude rationnelle des procédés de transformation de la matière et de l'énergie, englobée actuellement sous le vocable génie des procédés, passe nécessairement par une compréhension détaillée des opérations permettant de mettre en contact, de faire réagir, puis de séparer plusieurs constituants. Cette dernière fonction est regroupée dans une discipline qui englobe l'ensemble des *procédés de séparation* et repose, à l'instar de l'ensemble des sciences de l'ingénieur, sur trois principes fondamentaux:

- le principe de conservation de la matière (équations de *bilans*),
- le principe d'*équilibre* entre les espèces concernées (thermodynamique des équilibres de phase),
- la *cinétique du système*, c'est à dire la vitesse à laquelle il va évoluer vers l'état d'équilibre, à partir de conditions initiales données (transfert de matière).

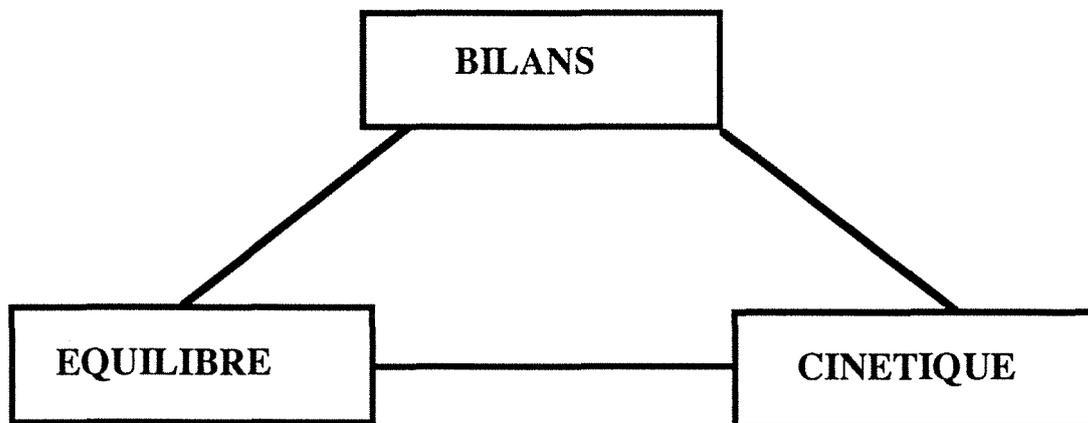


Figure 1: Principes fondamentaux des sciences de l'ingénieur.

Le développement des équations de bilan d'un système donné ne pose, la plupart du temps, pas de problème particulier; les principes de base des équilibres et du

transport dans les systèmes fluides (gaz, liquides) sont pour leur part assez bien établis aujourd'hui. Par conséquent, l'étude des *procédés de séparation classiques*, faisant appel à un agent séparatif gazeux ou liquide (absorption, distillation, extraction), est possible rationnellement à l'aide d'outils théoriques fruits d'un long développement scientifique.

Il n'en va pas de même pour les procédés de séparation faisant appel à une phase auxiliaire aux propriétés physico-chimiques moins bien établies, et pour laquelle les théories d'équilibre et de transfert de matière en sont encore à leurs débuts; les *procédés de séparation à membranes*, qui suscitent un intérêt croissant depuis une trentaine d'années, sont un exemple typique de cette nouvelle classe de procédés. La phase auxiliaire étant dans ce cas un matériau polymère, le développement rigoureux d'un procédé membranaire passera donc par la *description quantitative des propriétés d'équilibre et de transport dans un mélange, ou une phase condensée, contenant une espèce polymère*. Force est de constater que dans ces deux domaines les données expérimentales sont encore rares et les outils théoriques à disposition peu nombreux et limités. Ainsi, on ne trouve que deux pages sur les propriétés d'équilibre et de transport dans les polymères, dans deux ouvrages de synthèse récents dans ces domaines, alors que chacun compte plus de 600 pages*!

La pervaporation est une technique de séparation récente, basée sur la vaporisation sélective d'un mélange à travers une membrane dense; elle offre déjà une solution pratique au fractionnement de certains mélanges liquides. La principale application à l'heure actuelle étant la déshydratation de solvants, diverses études ont déjà été réalisées sur le transfert de matière dans des matériaux plastomères ou semi-cristallins, qui constituent les membranes de pervaporation employées à cet effet. Par contre, peu d'études équivalentes ont été effectuées dans les matériaux élastomères; ces derniers présentent pourtant un intérêt certain, en particulier pour extraire des composés organiques de solutions aqueuses.

*: Walas, S.M. (1985) *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth.

Cussler, E.L. (1989) *Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge Press.

Le but général du travail présenté dans les chapitres qui suivent sera de faire une mise au point actualisée sur les possibilités de description de données expérimentales d'équilibre et de transfert dans un matériau élastomère; le polydiméthylsiloxane (PDMS), largement utilisé dans des secteurs industriels variés, a été retenu comme sujet d'étude à la suite d'essais préliminaires, en raison des applications potentielles intéressantes qu'il offre pour extraire des composés organiques d'une solution aqueuse par pervaporation.

L'exploitation des résultats obtenus sera volontairement poursuivie sous deux aspects:

- un aspect *fondamental*, visant à faire l'état des possibilités de compréhension et de description quantitative de l'équilibre et du transport d'espèces dans un *système binaire* (polymère / solvant). L'eau et une série d'alcanols ont été retenus comme perméants modèles dans le PDMS.

- les difficultés expérimentales et théoriques associées à l'étude des systèmes multicomposants, rencontrés dans la pratique de la pervaporation (du type polymère / eau / alcool), amènent à employer des approches simplifiées et souvent empiriques qui constitueront la *partie appliquée* de ce travail; on cherchera alors à établir des relations simples liant les principales variables opératoires d'une unité de séparation membranaire (flux des espèces en fonction de leurs concentrations dans le mélange à séparer, et en fonction de la température du système). Ce travail est simplifié, dans la mesure où les plages de concentration concernées par les applications pratiques de la pervaporation correspondent le plus souvent à des systèmes dilués. Le but des travaux abordés sous cet angle sera donc de dégager des éléments simples nécessaires au dimensionnement d'une unité de pervaporation.

Introduction

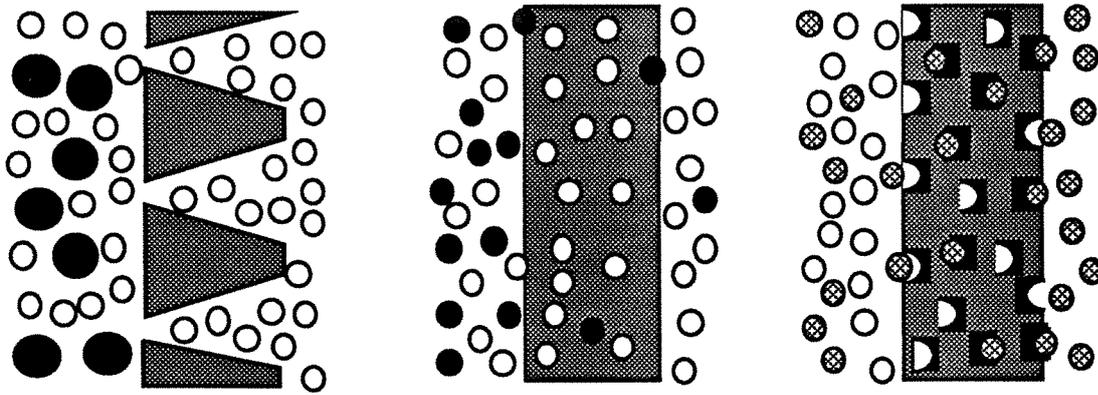
1 Procédés de séparation par membranes

Le domaine des procédés de séparation membranaires, basé sur les propriétés perméatives d'un film (organique ou minéral) intercalé entre deux phases, connaît un développement spectaculaire depuis une vingtaine d'années. Différentes techniques ont vu progressivement le jour et peuvent être classées, en première approche, en trois catégories, d'après la structure et la fonction de la membrane (Figure 1). Un premier type d'application fait appel à un *matériau microporeux* au travers duquel les petites molécules pourront plus facilement passer que les grosses. La structure de la membrane (taille des pores) est alors plus importante que le matériau membranaire lui-même, qui devra néanmoins satisfaire plusieurs critères (stabilité mécanique, thermique, faible encrassement). De nombreuses applications de ce type existent à l'échelle industrielle pour séparer des mélanges gazeux [340] (enrichissement isotopique de l'hexafluorure d'uranium par diffusion gazeuse), concentrer des protéines [284] (ultrafiltration), ou séparer des suspensions de microorganismes [55] (microfiltration), par exemple.

Une deuxième catégorie de procédés, d'application plus récente, utilise des *membranes denses* pour séparer des mélanges gazeux ou liquides; ce qualificatif sous-entend que le matériau ne présente pas de cavités supérieures à 2 nm [85]. Cette deuxième génération fait l'objet de nombreuses recherches à l'heure actuelle, et constitue un nouveau type d'application des films polymères, dont les utilisations principales reposaient jusqu'à présent sur leurs propriétés d'imperméabilité (*barrier polymers*), mises à profit dans le domaine de l'emballage par exemple. L'extension à l'échelle industrielle des applications de cette famille de procédés se heurte souvent aux faibles flux de transfert de matière obtenus; la technique membranaire devra alors impérativement présenter un avantage déterminant (sélectivité, gain d'énergie ...) pour pouvoir être compétitive face aux procédés classiques de séparation (distillation, adsorption, extraction ...).

Un troisième type de séparation membranaire, encore largement prospectif à l'heure actuelle, cherche à mimer les propriétés de reconnaissance spécifique et de "tri à l'échelle moléculaire" développés par les membranes biologiques; la membrane n'est plus un solide, mais un liquide, contenant un (ou des) transporteurs spécifiques des molécules à séparer, et peut de ce fait présenter une efficacité de séparation (sélectivité) extrêmement élevée [196].

Les avantages des procédés de séparation par membranes sont donc essentiellement liés au fait qu'ils permettent d'offrir une sélectivité importante et ne font pas subir, *la plupart du temps*, de changement de phase aux composés à séparer [272]. Ce dernier point permet le plus souvent des gains énergétiques appréciables et constitue un avantage pour la séparation de molécules thermolabiles. Les inconvénients majeurs des procédés membranaires, comparativement aux procédés de séparation classique, tiennent essentiellement aux faibles flux de transfert de matière qu'ils offrent ainsi qu'à la difficulté de les mettre en oeuvre dans des dispositifs multiétages [172].



a)

b)

c)

Figure 1: Principe de séparation des trois classes principales de procédés membranaires: a) membrane poreuse b) membrane dense c) membrane à transporteur spécifique.

2 Pervaporation

2.a Historique et définition

La pervaporation peut être considérée comme une des dernières nées des opérations de séparation par membranes. Un historique succinct en a été donné par Koops [181]. Le phénomène est observé pour la première fois en 1906 par Kahlenberg, qui étudie le fractionnement d'un mélange hydrocarbure - alcool à travers une pellicule de caoutchouc [165]. Le terme *pervaporation* est proposé par Kober en 1917, pour décrire le transfert de vapeur d'eau à travers une membrane dense de nitrate de cellulose (collodion), employée jusqu'alors en dialyse [178]. En 1956, Heisler étudie ponctuellement la séparation de mélanges eau / éthanol par des membranes d'acétate de cellulose [145]. Il faut ensuite attendre 1961 pour voir apparaître les premiers travaux conséquents, menés par Binning et Lee pour le compte d'Exxon-American Oil Company [36]; l'objectif visé (et breveté) est la séparation de mélanges organiques par des membranes d'éthylcellulose, suivi une année plus tard de la séparation de xylènes à travers des films polyéthylène par Michaels. La technique de greffage par plasma de polyvinylpyrrolidone sur support Téflon, expérimentée avec succès par Aptel et Néel en 1976 [11], ouvre la voie à la réalisation d'unités de déshydratation par pervaporation; fondée en 1982, la compagnie allemande GFT a déjà installé 100 unités basées sur ce principe de par le monde.

La pervaporation (PV), a été récemment définie comme un *transfert de matière d'une phase liquide à une phase gazeuse à travers une membrane dense* [43]; elle constitue une des applications des techniques de séparation par membrane de deuxième génération, résumées dans le Tableau 1, et présente, avec la distillation transmembranaire, la particularité de faire subir un changement de phase aux composés à séparer. La différence entre les deux techniques provient du fait que la distillation transmembranaire fait appel à une membrane microporeuse, qui, dans les conditions opératoires, empêche le passage du liquide mais laisse passer les vapeurs. Pour ces deux techniques, un transfert thermique, lié au changement

d'état des composés transférés, va donc se superposer au transfert de matière, et compliquer singulièrement l'analyse du processus.

Procédé	Phase amont	Phase aval	Force motrice
Dialyse (D)	Liquide	Liquide	Δc
Pertraction (-)			Δc
Osmose inverse (RO)			ΔP
Perméation gazeuse (GS)	Gaz	Gaz	ΔP
Perméation de vapeur (VP)	Vapeur	Vapeur	ΔP^V
Pervaporation (PV)	Liquide	Vapeur	ΔP^V
Distillation transmembranaire*	Liquide	Vapeur	ΔT

Tableau 1: Procédés de séparation utilisant des membranes denses.

*: membrane hydrophobe microporeuse.

Les autres techniques membranaires présentées dans le Tableau 1 s'appliquent toutes à des mélanges dans le même état physique de part et d'autre de la membrane. On parlera de perméation de vapeur (VP) pour un mélange de vapeurs condensables, de pertraction lorsque le compartiment aval contient un liquide absorbant le perméant pour maintenir une concentration en aval faible. Les autres techniques de séparation faisant appel à des membranes denses sont la séparation de gaz (GS), l'osmose inverse (RO), et la dialyse (D).

2.b Caractéristiques globales et mise en oeuvre d'une unité de pervaporation

Pratiquement, une opération de pervaporation peut être mise en oeuvre de plusieurs façons (Figure 2):

- en maintenant la face aval de la membrane sous pression réduite (de l'ordre du mm de Hg) par pompage continu (solution généralement retenue au laboratoire),

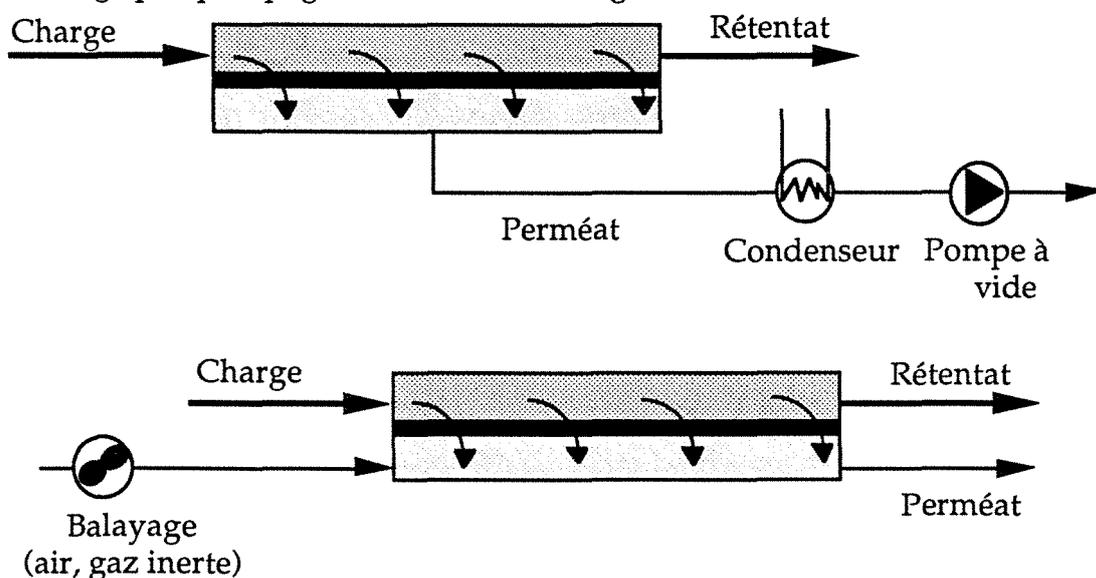


Figure 2: Principales variantes de mise en oeuvre de la pervaporation:

- a) compartiment aval sous pression réduite
- b) balayage par un inerte

- en balayant la face aval avec un gaz inerte pour entraîner les vapeurs de perméat vers un condenseur,
- en condensant directement les vapeurs de perméat sur une paroi froide sans faire appel au préalable à un pompage ou à un balayage (procédé parfois appelé thermopervaporation [113], mais ce terme est déconseillé [43]).

Une unité de pervaporation peut donc, comme l'ensemble des opérations de séparation, être schématisée comme le montre la Figure 3. Le calcul de dimensionnement d'une telle unité ainsi que l'appréciation de son efficacité peuvent être ramenés à deux variables clés, facilement déterminables expérimentalement [229]:

Le flux J de matière traversant la membrane par unité de temps; l'unité la plus couramment employée est $\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$; les unités SI sont $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ou $\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. La sélectivité, ou facteur d'enrichissement β (sans unités), obtenu en divisant la concentration de l'espèce la plus perméable en aval par sa concentration en

amont :

$$\beta_i = \frac{c_i''}{c_i'} \quad (1)$$

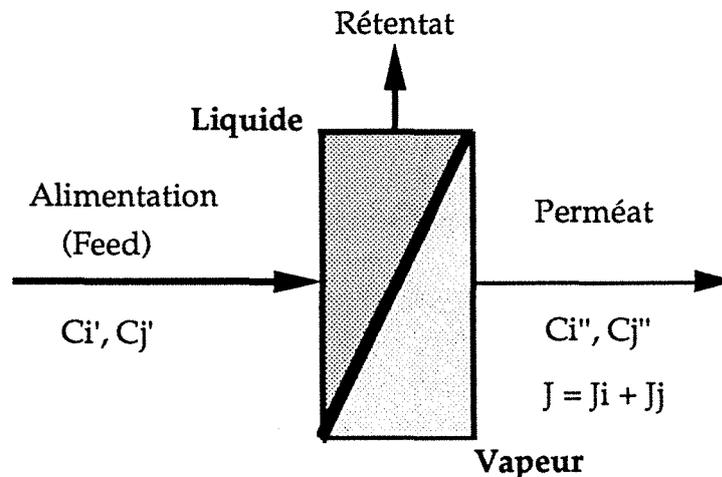


Figure 3: Représentation schématique d'une unité de pervaporation.

Une expression différente, notée α_i analogue à la volatilité relative des constituants d'un mélange et issue des calculs effectués en perméation gazeuse [229], est parfois employée:

$$\alpha_i = \frac{c_i''/c_j''}{c_i'/c_j'} \quad (2)$$

Les valeurs prises par ces deux variables peuvent différer notablement pour une même opération et deviennent toutes deux des formes indéterminées si c_i' tend vers zéro (extraction de traces). Les principales variables opératoires d'une unité de pervaporation sont la température, la concentration de la charge à l'entrée du module, le débit de recirculation, ainsi que la pression maintenue en aval de la membrane. Toute la problématique de l'étude du transfert pervaporatif réside dans un premier temps, dans la détermination de la nature des relations entre flux et concentration dans la charge d'une part et sélectivité et concentration dans la charge d'autre part, soit prédire les fonctions $J = f(c)$ et $\beta = f(c)$. Pour atteindre cet objectif, une formalisation du transfert de matière dans une membrane dense est nécessaire.

3 Transfert de matière dans les membranes denses

3.a Transfert d'une espèce dans le cas idéal : théorie de la solution-diffusion

Bien que d'un intérêt pratique limité, l'étude du transfert d'un composé unique dans une membrane dense permet d'en simplifier utilement l'analyse. Une des particularités du transfert membranaire est d'impliquer trois phases et d'introduire deux discontinuités sur le trajet des molécules transférées. Le transfert de matière s'accompagne donc nécessairement du franchissement des deux interfaces; ceci amène à décomposer le processus en trois étapes successives, détaillées ci-après dans le cas de la pervaporation [230]:

- sorption (dissolution) à l'interface amont (liquide / membrane),
- diffusion au sein de la membrane inégalement gonflée,
- désorption à l'interface aval maintenue sous basse pression.

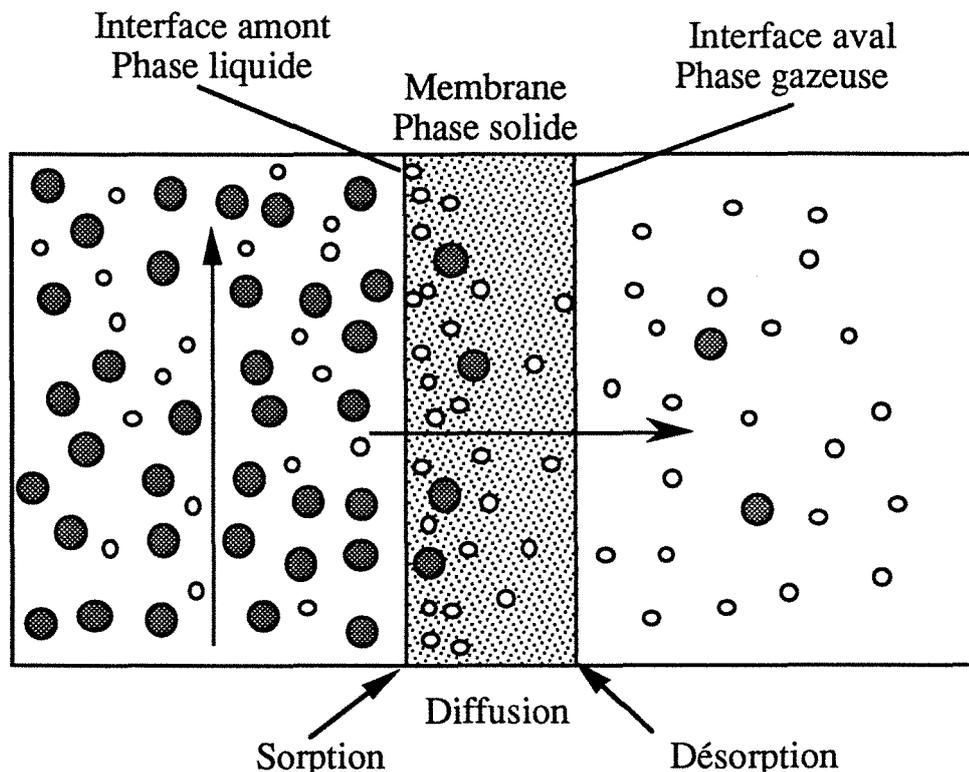


Figure 4: Représentation schématique du transfert de matière de deux espèces en pervaporation.

Alors que l'ensemble du processus est irréversible, on considère cependant qu'il existe un *équilibre thermodynamique de partage* à chaque interface, dont la durée de mise en place, en régime permanent, est négligeable devant celle de l'étape de diffusion. Ce raisonnement s'appuie sur la lenteur relative de l'étape diffusionnelle à travers les membranes denses, comparativement à celle de sorption et semble justifié pour une épaisseur supérieure à $1\mu\text{m}$ [123]. De même, la désorption peut être considérée comme quasi instantanée, étant donné le niveau de vide partiel maintenu en aval de la membrane.

L'étape de diffusion apparaît dans ces conditions comme le facteur *cinétique* limitant le transfert. En régime permanent, la loi de Fick unidirectionnelle est

alors généralement retenue, en première approche, pour exprimer le flux de matière:

$$J_i = - D_i \frac{d\phi_i}{dz} \quad (\text{flux volumique}) \quad (3)$$

D_i étant le coefficient de diffusion de Fick du pénétrant dans la membrane et ϕ_i la fraction volumique de pénétrant dans la membrane à l'interface amont. En supposant que l'équilibre de sorption est décrit par une loi de Henry ($\phi = S.c$) et que le coefficient de diffusion est constant, il vient:

$$J = \frac{S \cdot D \cdot (\Delta c)}{z} \quad (4)$$

Le produit $P = S.D$, englobant la contribution de l'étape de sorption et celle de diffusion dans le transport de l'espèce, est appelé *perméabilité* du matériau. L'équation (4) montre que, dans les conditions idéales, le flux de matière (J) du composé transféré sera directement proportionnel à la concentration de l'espèce dans la charge (c), et inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane (z); on peut également aisément montrer qu'elle suppose implicitement un profil de concentration linéaire du pénétrant dans la membrane [38].

Le mécanisme de solution-diffusion, facile à appréhender, se révèle précieux en pratique pour interpréter le transport pervaporatif, et reste la base de développement des approches plus élaborées. Cette description avait déjà été pressentie par Graham en 1829 puis par Wroblewski [38]; sa formalisation n'a cependant été établie qu'en 1976 par Lonsdale et Riley dans le cas de l'osmose inverse [198], puis étendue par Lee à l'ensemble des opérations de séparation utilisant des membranes denses [187].

3.b Transfert d'une espèce dans le cas non idéal

La formalisation présentée auparavant, s'applique à la description de systèmes idéaux: la loi de Fick utilisée décrit correctement l'interdiffusion "idéale" en milieu gazeux ou liquide (c'est à dire avec contrediffusion équimoléculaire), mais n'est guère adaptée au cas d'un pénétrant quelconque dans un matériau polymère [80]. De même, l'hypothèse d'une relation d'équilibre de type loi de Henry est rarement observée et se limite essentiellement au cas de sorption de gaz dans des matériaux élastomères; enfin l'hypothèse d'un coefficient de diffusion constant du perméant dans la matrice polymère va à l'encontre de nombreuses observations expérimentales.

Une loi de Fick dite généralisée, applicable aux systèmes non idéaux et multicomposants (incluant des équilibres entre phases), est donc préférable pour décrire le transfert de matière d'un composé dans une membrane dense [37]; cette approche prend en compte, à la place du gradient de concentration (dc_i / dz), le gradient de potentiel chimique du pénétrant ($d\mu_i / dz$). L'expression du flux de matière J_i d'une espèce unique i dans la membrane devient alors [55]:

$$J_i = - \phi_i \cdot D_i \cdot \frac{d \ln a_i}{dz} \quad (5)$$

ϕ correspond à la fraction volumique occupée par le pénétrant dans la membrane, a à son activité thermodynamique. Le coefficient de diffusion D est alors appelé coefficient de diffusion thermodynamique et est lié au coefficient de diffusion de Fick selon [220]:

$$D = \frac{D}{(d \ln a / dc)} \quad (6)$$

3.c Transport simultané de plus d'une espèce

Le transport de plusieurs espèces, tel qu'il se présente lors de la séparation de mélanges liquides par pervaporation, pourrait être envisagé en première approche comme une simple extension de l'équation décrite auparavant. En considérant une seule espèce à la fois, on aboutit à autant d'équations que de composés séparés, identiques à (5); ce cas de figure, qui traduirait une indépendance totale des diverses espèces transférées entre elles selon un cheminement propre est théoriquement possible et correspond à une situation idéale [225].

Cependant, le cas du transport simultané de plusieurs composés à travers une membrane dense est souvent compliqué par le fait que chaque espèce migrante est tributaire non seulement des interactions avec le film polymère, mais également des interactions mutuelles avec les autres pénétrants. La compréhension de l'étape de sorption passe alors par la description de l'équilibre ternaire polymère-composé 1- composé 2. De plus, le coefficient de diffusion de chaque espèce pourra être affecté non seulement par la concentration locale en molécules congénères, mais aussi par la concentration locale de l'autre espèce transférée. Les flux de chaque espèce, résultant toujours des mécanismes élémentaires de sorption et de diffusion, vont être mutuellement dépendants ; on parle alors de phénomène de *couplage* [38]. Les théories de transfert de matière fondées sur la thermodynamique des processus irréversibles linéaires, permettent d'aborder d'une manière cohérente les phénomènes de couplage.

Dans le cas des membranes denses, l'approche entreprise dans ce sens par Kedem et Katchalsky [38] reste la plus adaptée: elle prend en compte toutes les espèces qui traversent le système et permet de justifier les expressions issues de la théorie de solution-diffusion; cependant, elle n'a été que rarement appliquée à la pervaporation jusqu'à présent [169].

Le phénomène de couplage de flux est décrit par cette théorie à l'aide de relations phénoménologiques linéaires. Celles-ci relient le flux partiel d'une des espèces aux gradients de potentiel chimique des deux perméants par l'intermédiaire de coefficients de couplage (L).

$$J_i = L_{ii} \frac{d \mu_i}{dz} + L_{ij} \frac{d \mu_j}{dz}$$

$$J_j = L_{jj} \frac{d \mu_j}{dz} + L_{ji} \frac{d \mu_i}{dz} \quad (7)$$

L'égalité des coefficients L_{ij} et L_{ji} est démontrée par les relations de réciprocité d'Onsager [38].

On remarquera que le premier terme du membre droit de la relation (8) décrit le flux du composé "i" (ou "j") résultant de son propre gradient de potentiel, tandis que le second terme traduit le phénomène de couplage.

Malgré leur aspect généralisateur, ces relations linéaires ne sont cependant pas toujours adaptées au transport dans les membranes. Leur application reste limitée au transport de solutions dont la composition ne varie que modérément dans la zone de transport.

3.d Particularités du transport pervaporatif

La pervaporation présente l'originalité de réaliser une séparation à travers une membrane dense, séparant deux compartiments contenant des phases dans des états physiques différents; cette particularité a deux conséquences principales sur l'étude du transport:

- la première est la forte anisotropie du milieu traversé par les espèces transférées, à la différence d'autres procédés de séparation par membranes denses, pour lesquels l'état de la membrane varie peu entre l'amont et l'aval (dialyse, osmose inverse, perméation gazeuse); une molécule extraite passera progressivement d'une zone gonflée (où elle subira principalement des interactions avec les constituants du mélange liquide), à une zone sèche (où les interactions avec le matériau membranaire prédomineront) [230]. L'analyse du transport pervaporatif concerne donc une *plage complète d'états physiques du mélange polymère / pénétrant* (traduite par le gonflement de la membrane).

- la seconde conséquence a trait au changement de phase subi par le composé transféré, qui implique l'existence d'un transfert thermique simultané au transfert de matière, et dont l'influence sur les caractéristiques globales de transport n'est pas encore clairement défini [270, 332]. Il est possible cependant d'estimer l'importance de ce flux de chaleur associé selon la composante transversale et longitudinale de la membrane.

La chute thermique transmembranaire (ΔT) peut être estimée par un bilan thermique accompagnant le transport:

$$\frac{\Delta T \cdot k_T}{z} = J \cdot \Delta H_v \quad (8)$$

L'application numérique, compte tenu de la conductivité thermique de la membrane k_T et de l'enthalpie de vaporisation du composé transféré ΔH_v montre que cette différence reste relativement modérée (au plus quelques degrés) dans la gamme de flux (J) et d'épaisseurs de membranes (z) couramment utilisés. La mesure de cette différence de température entre l'amont et l'aval de la membrane est délicate, étant donné la faible conductivité thermique de l'atmosphère raréfiée côté aval. Rauntentbach rapporte des mesures à l'aide de thermocouples adaptés faisant état, au maximum, d'environ 5 degrés de différence entre l'interface amont et l'interface aval d'une membrane de pervaporation [272]; de plus, une relation linéaire entre le flux de chaleur et la différence de température (conformément à l'équation) est bien obtenue avec les

résultats expérimentaux [272]. Cette dernière observation tend à prouver que le profil de température dans la membrane, lorsqu'il existe, est linéaire (première loi de Fourier).

Etant donné la faiblesse des valeurs de différence de température transmembranaire, le flux de matière dû au gradient thermique peut la plupart du temps être raisonnablement négligé; Tasaka rapporte par exemple des valeurs de flux d'eau extrêmement faibles (10^{-5} g.m⁻².h⁻¹) à travers une membrane dense de 100µm pour une différence de température de 20°C [323]. La totalité des modèles de transport fait donc abstraction du transfert simultané de matière et de chaleur (avec les effets de couplage qu'il peut amener) et l'établissement des modèles de transport repose sur des lois d'équilibre et de diffusion *isothermes*. Meares fait remarquer que cette simplification reflète également la compréhension très approximative des phénomènes de diffusion thermique dans les polymères, encore rarement étudiés [213].

Une autre conséquence du changement de phase subi par le composé extrait est que la couche liquide recirculée en amont de la membrane va se refroidir au fur et à mesure de sa progression dans le pervaporateur; la chute de température axiale ainsi engendrée n'est par contre pas négligeable. Elle peut être estimée simplement par un bilan enthalpique local [55]:

$$Q \zeta \cdot dT + \Delta H_v \cdot dQ = 0 \quad (9)$$

Q exprimant le débit de recirculation de la charge et ζ la chaleur spécifique du liquide. L'application numérique conduit à des chutes de température tangentielle extrêmement importantes (jusqu'à 100°C lorsque le débit de pervaporat est supérieur à 10% du débit de recirculation). La connaissance et la prise en compte de l'influence de la température de la charge sur les flux de matière est donc impérative pour dimensionner correctement un pervaporateur. Pratiquement, il est alors nécessaire d'utiliser plusieurs pervaporateurs en série, en réchauffant la charge lors du passage de l'un à l'autre [232].

Le dimensionnement rationnel d'un pervaporateur nécessite donc la connaissance des relations liant les flux partiels avec la concentration dans la charge ($J_i = f(c_i)$) et la température ($J_i = f(T)$).

4 Conclusion: objectifs et structure de ce travail

La compréhension du transfert de matière en pervaporation constitue un passage obligé pour une description quantitative et cohérente d'une unité de pervaporation; les théories modernes de transfert de matière sont fondées sur le fait que la force motrice, responsable du transfert de matière, est le gradient de potentiel chimique. Ce postulat, associé à l'hypothèse communément acceptée d'existence d'un équilibre thermodynamique de part et d'autre de la membrane, permet d'aboutir à une formalisation simple du flux de matière, englobant trois composantes:

- l'activité du constituant dans le mélange liquide,
- la concentration en pénétrant à l'interface amont,
- le coefficient de diffusion du pénétrant dans la membrane.

$$J_i = - \phi_i \cdot D_i \cdot \frac{d \ln a_i}{dz} \quad (10)$$

L'expression (10) fait apparaître un produit de trois composantes, fréquemment employé dans les théories de transfert de matière: concentration (ϕ), mobilité (D) et force motrice ($d \ln a / dz$). Une description cohérente du flux de pervaporation d'une espèce suppose donc une connaissance approfondie des relations liant:

- l'activité thermodynamique d'un constituant dans la charge avec sa concentration (thermodynamique de l'équilibre de phase entre les deux constituants à séparer),

$$a = f(c) \quad (11)$$

- la concentration d'un constituant dans la membrane avec son activité dans la charge (thermodynamique des équilibres polymère / solvant),

$$\phi = f(a) \quad (12)$$

- le coefficient de diffusion d'un constituant dans la membrane avec sa concentration locale (loi de diffusion).

$$D = f(\phi) \quad (13)$$

Connaissant le transfert pervaporatif d'une espèce seule, conformément à l'équation (10), il sera alors possible d'apprécier l'importance des éventuels effets de couplage en comparant le flux obtenu dans le cas d'un seul perméant, avec celui obtenu en présence d'une deuxième espèce. Cette appréciation sera plutôt qualitative; les modèles de transport multicomposants sont complexes et conduisent à des paramètres soit difficilement accessibles expérimentalement, soit empiriques. *Il n'existe pas encore à l'heure actuelle de modèle universel de transport d'un mélange binaire en pervaporation.*

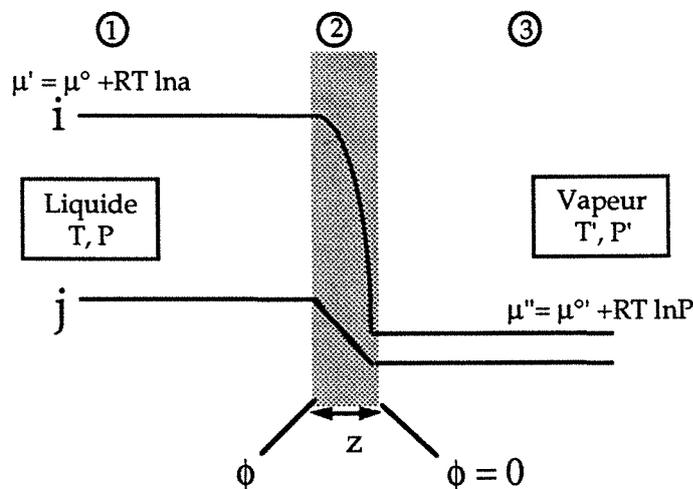


Figure 5: Représentation schématique du transfert de matière en pervaporation avec un mélange liquide contenant deux composés i et j .

1 : compartiment amont (liquide), 2: membrane (solide), 3: compartiment aval (vapeur).

La structure de cette thèse reprend les quatre points présentés ci-dessus dans le cadre général de l'*extraction d'un composé organique d'une solution aqueuse par pervaporation*:

Une revue bibliographique ainsi qu'une série d'essais préliminaires permettra dans un premier temps de retenir un matériau membranaire adapté à l'extraction d'organiques, ainsi qu'une série de perméants modèles (*Chapitre I*).

Le calcul des activités en solution aqueuse des deux espèces transférées (équation 11) sera ensuite présenté, à l'aide des méthodes de thermodynamique moléculaire des équilibres de phase (*Chapitre II*).

Une étude détaillée du gonflement d'une membrane polymère par un solvant, ainsi que l'analyse des isothermes de sorption de divers composés est proposée dans le *Chapitre III*; l'objectif sera alors de définir clairement les validités et limites des modèles d'équilibre polymère/solvant couramment proposés, et d'aboutir à une relation simple exprimant correctement la fraction volumique d'un composé dans la membrane en fonction de son activité dans le mélange liquide (relation $\phi = f(a)$).

Une approche probabiliste nouvelle, rendant compte correctement des résultats obtenus est développée dans le *Chapitre IV*, et sera étendue à divers cas de figure de sorption.

L'étude de la diffusion d'une seule espèce dans un matériau polymère à l'aide principalement de la technique de perméation de vapeur est abordée dans le *Chapitre V* (relation $\mathbf{D} = f(\phi)$). Quelques mesures de diffusivité en présence de deux pénétrants seront également présentées et commentées.

Enfin, les résultats obtenus en pervaporation pour divers mélanges alcanols / eau à travers une membrane silicone à différentes températures sont interprétés dans le *Chapitre VI*. La comparaison des flux obtenus en présence de deux perméants (eau + organique) avec ceux obtenus avec un seul perméant (dans le *Chapitre V*) permettra de dégager l'importance des effets de couplage; d'autre part, des relations simples liant les flux partiels à la température de la charge et à la concentration seront recherchées, afin de permettre le dimensionnement rationnel d'une unité de pervaporation.

Chapitre I

Extraction d'organiques
par pervaporation:

Généralités et essais
préliminaires

A l'heure actuelle, la principale application à large échelle de la pervaporation est la déshydratation de solvants (éthanol essentiellement) à l'aide de membranes hydrophiles (le plus souvent en alcool polyvinylique) [14]. Les deux autres types d'applications potentielles sont la séparation de mélanges organiques, intéressant essentiellement le secteur pétrolier, et l'extraction d'organiques de solutions aqueuses, que nous allons aborder dans ce travail; cette dernière se heurte encore à des difficultés techniques et ne compte que quelques unités opérationnelles à l'échelle industrielle. Un sondage récent fait pourtant ressortir ce type de séparation comme une des attentes principales des industriels dans le domaine des procédés à membrane pour les années à venir [19]; de fait, les applications potentielles concernant l'extraction d'un composé organique, présent minoritairement dans une solution aqueuse, sont nombreuses et d'actualité. Nous détaillons rapidement ci-après les principaux types d'applications.

I.1 Types d'application de l'extraction d'organiques de solutions aqueuses

1.a Potabilisation de l'eau

Un premier exemple concerne la *potabilisation* d'eau contenant des traces de composés organiques. Les principaux composés organiques concernés sont ceux présents occasionnellement dans les eaux de captage d'un site contaminé par infiltration, et dont la teneur doit être abaissée en dessous de la concentration maximale admissible. Dans ce cas, la séparation par pervaporation aura comme techniques concurrentielles:

- le stripping à l'air, inacceptable sur le plan environnemental (il ne fait que transférer la pollution de l'eau vers l'air), mais souvent plus économique [244],
- l'adsorption sur charbon actif, technique efficace et éprouvée, mais qui devient rapidement onéreuse lorsque la concentration à abattre est trop importante [143-144].
- le traitement par voie biologique (moyennant une certaine biodégradabilité du composé organique [309]).

A titre d'exemple, quelques valeurs de concentration maximale admissible (eau potable), ainsi que les principales propriétés physiques de quelques composés présents dans les eaux sont présentées dans le Tableau I.1.

Composé	Concentration maximale admissible (ppb = $\mu\text{g.l}^{-1}$)	Constante de Henry $\times 10^{-5}$ ($\text{atm.mol}^{-1}.\text{m}^{-3}$)	Pression de vapeur à 25°C (mm Hg)	Solubilité dans l'eau à 25°C (%)
Tétrachlorure de carbone	3	2941	113	0.0786
Trichloréthylène	30	1167	75	0.1100
Chloroforme	30	405	208	0.7500
Tétrachloroéthylène	10	2685	484	0.0150
1,1 dichloroéthylène	0.3	2286	630	0.0210
1,2 dichloroéthane	10	587	82	0.5030
Benzène	10	557	95	0.1760
Hexachlorobenzène	0.01	41210	11	0.5×10^{-6}

Tableau I.1: Principales caractéristiques physico-chimiques des composés organiques à extraire pour la potabilisation de l'eau par pervaporation [238, 264, 274].

Il ressort du Tableau I.1 que les principaux composés concernés par ce type d'application sont des hydrocarbures, qui présentent la particularité d'être très peu solubles dans l'eau. Les travaux récents effectués dans ce sens s'adressent donc à des composés du type chloroforme [54, 238], benzène [54], trichloréthylène [238, 264] ou toluène [238] à des concentrations dans l'eau situées dans le domaine des traces (entre 1000 et 1 ppm).

1.b Recyclage de solvants contenus dans des eaux de rejets industriels

Un autre type d'application concerne la récupération de composés nuisibles dans une eau résiduaire industrielle, afin de satisfaire les normes de rejet définies par l'agence de bassin. Quelques applications fonctionnent actuellement, pour lesquelles le ou les composés organiques sont soit recyclés, soit concentrés avant incinération ou transport. Un schéma complet de recyclage incluant un décanteur et deux unités de pervaporation (une première pour concentrer l'organique, une deuxième pour le deshydrater avant recyclage) est présenté à la Figure I.1.

Composé	Concentration	Devenir	Référence
Acétate d'éthyle	2%	Recyclage	[343]
Benzène	0.1%	Recyclage	[343]
Dioxane	2%	Réduction de volume avant incinération	[19]
Acétone	0.6%		
Méthanol	0.1%		
Méthyléthylcétone	2%	Recyclage après déshydratation	[19]
Diéthyléther	0.5%	Incinération des vapeurs	[132]

Tableau I.2: Principales applications industrielles faisant appel à la récupération d'organiques de solutions aqueuses par pervaporation.

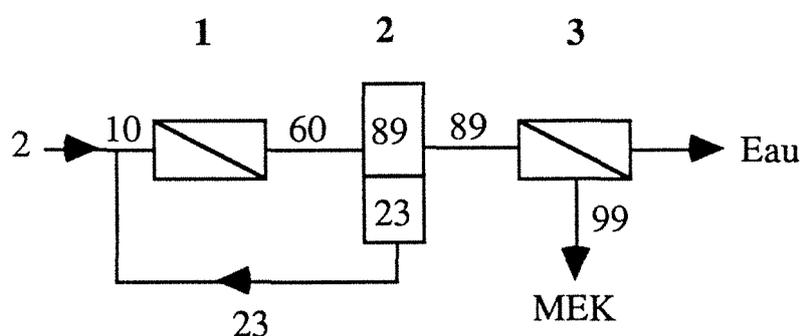


Figure I.1: Représentation schématique d'une unité de récupération de méthyléthylcétone (MEK) à 2% dans l'eau par pervaporation à 70°C (d'après [19]). Les chiffres indiquent la concentration massique en MEK.

- 1: pervaporateur équipé d'une membrane organophile
- 2: décanteur (phase organique légère, phase aqueuse lourde)
- 3: pervaporateur équipé d'une membrane hydrophile

1.c Récupération de vapeurs de composés organiques volatils (VOC) dans l'air

Un autre type d'application concerne la récupération de vapeurs, essentiellement de composés organiques volatils (VOC), pour éviter leur rejet dans l'air. Bien qu'étant formellement une perméation de vapeur, ce type d'application fait appel à une technologie similaire aux applications précédentes [253]. Il est l'oeuvre pour l'instant de la compagnie américaine MTR, qui l'offre comme solution à la récupération de vapeurs de chlorure de vinyle, d'hydrocarbures aromatiques (benzène), hydrocarbures halogénés (chloroforme), chlorofluorocarbones (CFC) ou d'autres composés organiques volatils [19]; la membrane utilisée est de type composite et est constituée d'une fine couche de polydiméthylsiloxane, déposée par enduction sur un support microporeux en polysulfone, le tout étant supporté par un non tissé en polyester pour offrir une bonne résistance mécanique [42]. La plage optimale de concentration dans l'air du composé à extraire se situe entre 0.1 et 20% en volume pour ce type d'application. Cette technique nouvelle d'épuration de l'air est prometteuse et suscite un regain d'intérêt à l'heure actuelle [196]. Kimmerle a présenté récemment une analyse économique montrant la compétitivité de la perméation de vapeur pour abattre de l'air contenant 12% d'acétone en volume, à 4% résiduels [174].

1.d Extraction d'arômes ou d'alcools de procédés biotechnologiques

La production d'alcool (éthanol, butanol) par conversion biologique de déchets végétaux est extrêmement séduisante sur le plan énergétique, mais manque encore de compétitivité sur le plan technico-économique. La clé du problème réside dans la mise au point d'une méthode de séparation continue, fiable, travaillant à la température de la réaction biologique (30°C), et permettant de ne pas dépasser la limite d'engorgement de la bioréaction par le produit final (alcool); celle ci se situe vers 1% dans le cas de la fermentation acétonobutylique [127]. Ces caractéristiques sont typiques d'un procédé de séparation par membrane et différents auteurs ont déjà tenté de coupler un module de pervaporation à un bioréacteur travaillant par charge ou en continu [125, 128, 185]. De nombreuses tentatives d'extraction, s'adressant à l'éthanol ou au n-butanol, ont été rapportées à ce jour, mais se limitent le plus souvent à une approche descriptive (flux d'eau et de butanol obtenus). Le but est toujours une étude sommaire de faisabilité technique en vue de l'application aux procédés de fermentation. Dans le cas du n-butanol par exemple, la concentration dans la charge est généralement de l'ordre de 1%, reflétant la limite maximale atteinte par la conversion biologique (effet inhibiteur du butanol sur la réaction au dessus de cette valeur); le matériau membranaire est le plus souvent le polydiméthylsiloxane, hormis quelques travaux effectués par Bøddeker avec une membrane polyéther bloc amide (PEBAX, Atochem) et un film polyuréthane (Tableau I.3).

D'autres types de molécules comme la méthyléthylcétone (1%) [176], le butanediol (0.5%), l'acétoïne (3-hydroxy-2-butanone) (2.5%) [87] ainsi que de nombreux composés constituants des arômes peuvent être produits en bioréacteur par des microorganismes et ont donné lieu à quelques études de faisabilité à l'échelle laboratoire [184]. Baker considère que l'extraction des composés de cette catégorie (alcools, cétones) constitue le type d'application le plus prometteur dans un proche avenir pour la pervaporation [19]. Par contre, des difficultés de développement restent à vaincre pour les composés moins volatils (*high boiling products*) comme les phénols ou glycols.

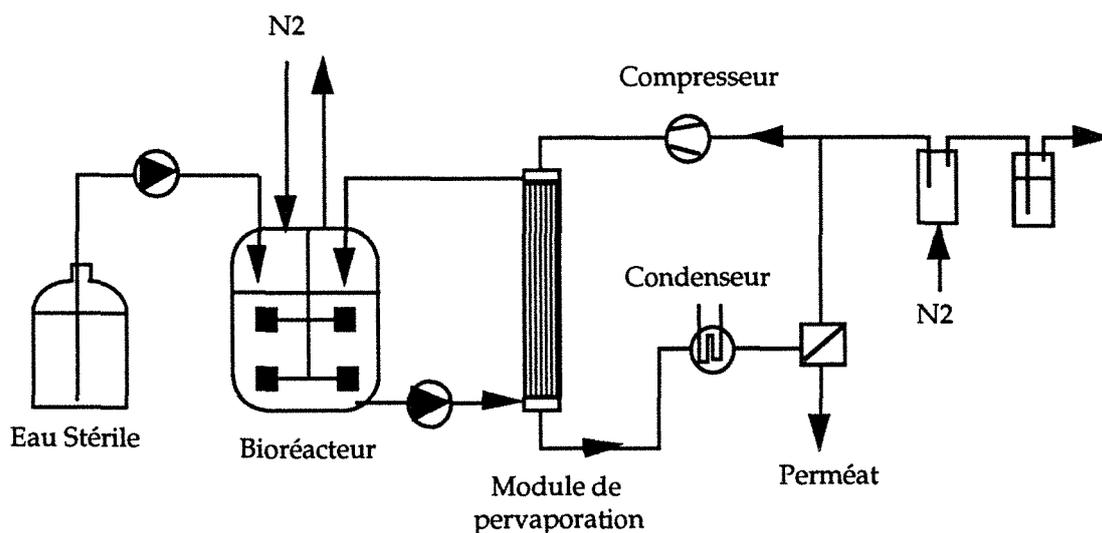


Figure I.2: Représentation schématique du couplage d'un module de pervaporation à un procédé de fermentation acétonobutylique en bioréacteur agité (d'après [126]).

Température	Membrane	BuOH (%)	J BuOH (g/m ² .h)	Sélectivité (β)	Référence
37C	Silicon rubber (PDMS)	0.94	4.4	37	[125]
50C	PEBA 50 μm	1	56	20	[46]
	PDMS 50μm	1	26	37	
	PUR 50μm	1	10	9	
50C	PDMS GE 25μm	1	30	15	[152]
50C	PDMS GFT	1	20	12	[152]
40C	PDMS GFT	1.3	83	18	[44]
25C	PDMS Esco	1	-	44	[338]
30C	PDMS Phycone 180μm	1	25	40	[175]
30 C	Silicone tubing PDMS 600 μm	1	3.81	60	[185]
37 C	Silicone tubing PDMS	1.1	6	60	[15]

Tableau I.3: Récapitulatif des principaux résultats rapportés dans la littérature sur l'extraction de n-butanol de solutions aqueuses.

I.2 Etat de la technique

2.a Généralités

Les applications potentielles de l'extraction d'organiques de solutions aqueuses par pervaporation sont donc nombreuses et concernent un nombre important de composés chimiques (hydrocarbures, hydrocarbures halogénés, esters, cétones, alcools), présentant un large spectre de propriétés physico-chimiques. Nous avons vu cependant que, si l'on excepte la récupération de vapeurs de solvants, les applications à l'échelle industrielle de l'extraction d'organiques par pervaporation sensu stricto sont encore rares (Tableau I.2); cet état de fait tient à plusieurs facteurs:

- ce domaine n'a retenu l'attention que récemment, tant sur le plan scientifique ([54, 236, 97]) que pratique.
- à la différence des opérations de déshydratation, l'extraction d'organiques se situe dans une plage de concentration qui ne comporte pas, la plupart du temps, de mélanges azéotropiques homogènes; les rares mélanges aqueux qui présentent une composition azéotropique à faible teneur en organique sont rassemblés dans le Tableau I.4. Hormis quelques acides organiques, ces compositions correspondent toutes à des hétéroazéotropes, qui peuvent facilement être traités par distillation, sans faire appel à un tiers corps. L'argument principal de la déshydratation par pervaporation (franchissement d'azéotrope sans tiers corps) qui explique en grande partie son succès actuel [14], n'est donc pas transposable au domaine de l'extraction d'organiques.

Composé	Concentration azéotropique (% organique)	Température azéotropique (°C)
Acide crotonique	2.2	99.9
Acide butyrique	3.0	99.4
Phénol	9.2	99.5
Alcool benzylique	9	99.9
Ethyl phtalate	2.0	99.98
n-dodécane	2	99.45

Tableau I.4: Principaux composés formant un azéotrope en milieu aqueux présentant une faible teneur en organique [138].

- les membranes hydrophobes disponibles actuellement donnent d'excellents résultats en terme de flux et sélectivité pour extraire des composés du type hydrocarbures ou hydrocarbures halogénés [54, 239]. Ces composés étant peu solubles à l'eau, la concentration dans la charge à l'interface amont diminue rapidement et la principale résistance au transfert devient la couche limite de diffusion du liquide à la membrane. Ce phénomène, appelé polarisation de concentration [124, 265], peut être décrit par les analogies classiques de transfert de matière. Une simulation effectuée par Côté montre clairement la nécessité d'avoir recours à des conditions hydrauliques turbulentes pour garder un flux de matière suffisant [77].
- des résultats beaucoup plus médiocres sont obtenus avec les membranes disponibles actuellement pour extraire les composés hydrophiles. Pour les alcools par exemple, les nombreuses tentatives effectuées sur l'éthanol aboutissent, à de rares exceptions près [9, 227], à des sélectivités proches de celle de l'équilibre liquide-vapeur du mélange [175, 345]. Il n'existe pas encore à l'heure actuelle de matériau membranaire

hydrophobe offrant des performances équivalentes à celles des matériaux hydrophiles pour les mélanges aqueux totalement miscibles; ce constat est surprenant dans la mesure où les composés organiques concernés présentent une volatilité plus importante que celle de l'eau (éthanol, acétone, méthanol..). Ces considérations sont résumées à la Figure I.3 pour le mélange eau / acétone.

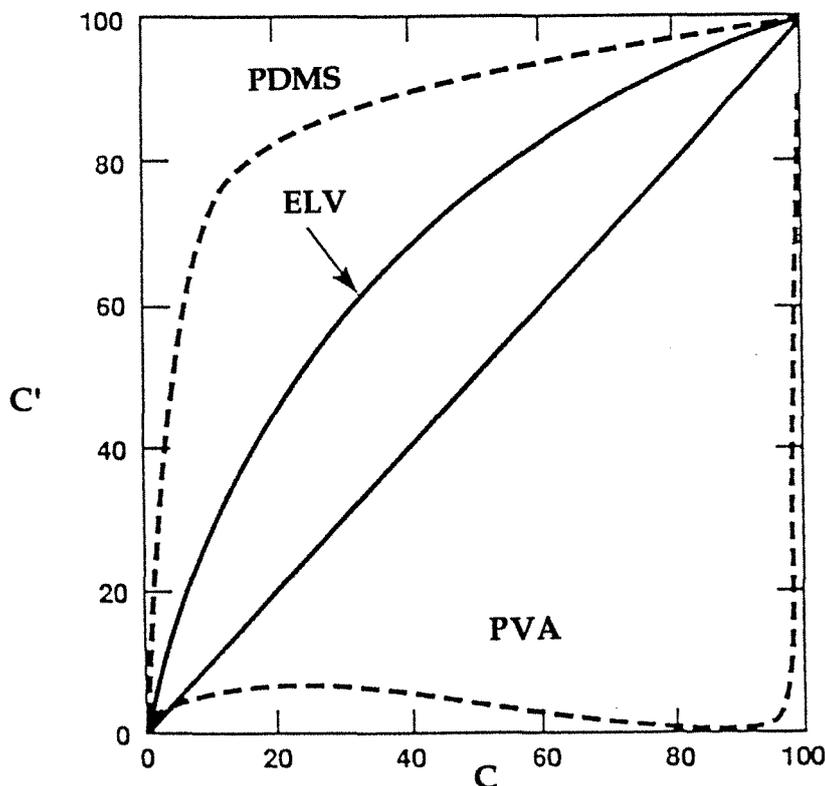


Figure I.3: Comparaison des sélectivités de pervaporation obtenues sur un mélange eau acétone avec une membrane hydrophile (PVA) et hydrophobe (PDMS) à 60°C. La courbe notée ELV représente l'équilibre liquide vapeur à la température de travail (60°C). D'après [19].

Ces constatations qualitatives peuvent être abordées de manière plus quantitative selon une procédure proposée par Côté [77]. Une méthode simple de calcul du flux d'organique à travers une membrane, basée sur des résistances au transfert en série aboutit à l' expression:

$$J = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_l} + \frac{z}{H.P}\right)} \cdot c \quad (I.1)$$

avec k_l , coefficient de transfert de matière dans la couche limite liquide (interface amont), z épaisseur de la membrane, H constante de Henry de l'organique dans l'eau et P perméabilité du composé dans la membrane. Le premier terme du dénominateur correspond à la résistance au transfert dans la couche limite, le second à la résistance au transfert dans la membrane ($1/k_m$). La plage de variation de la perméabilité de divers composés dans le PDMS est d'environ un ordre de grandeur, alors que la constante de Henry dans l'eau varie sur cinq ordres de grandeur d'un composé à l'autre; aussi, cette dernière sera le facteur clé qui déterminera la localisation de la principale résistance au transfert (couche limite ou membrane). Une simulation sur

la base de la corrélation de Lévêque permet de montrer que pour des valeurs de H supérieures à $750 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, la couche limite présentera la principale résistance; dans le cas contraire (H inférieur à $750 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) ce sera la membrane. Cette valeur limite de H correspond à peu près au cas du toluène dans l'eau (composé volatil et peu soluble).

Ce type d'approche amène à conclure que l'extension des applications de la pervaporation pour l'extraction d'organiques passera par deux axes de développement:

- pour l'extraction de composés hydrophobes (hydrocarbures), les concentrations à abattre sont faibles (une centaine de pm) et la constante de Henry élevée; le phénomène de polarisation de concentration est alors le problème principal. La clé du développement réside dans la *conception de modules membranaires* présentant des coefficients de transfert de matière important pour des consommations énergétiques faibles (pertes de charges). Cet objectif pourrait être atteint par l'utilisation de flux croisés [13] ou de débits pulsés [74].

- pour l'extraction de composés hydrophiles (alcools), les concentrations d'organique dans la charge se situent le plus souvent dans le domaine du pourcent et la constante de Henry est beaucoup plus faible; la mise au point et l'utilisation d'une *membrane performante* constituent alors le problème crucial qui conditionne en grande partie la compétitivité de l'opération [19].

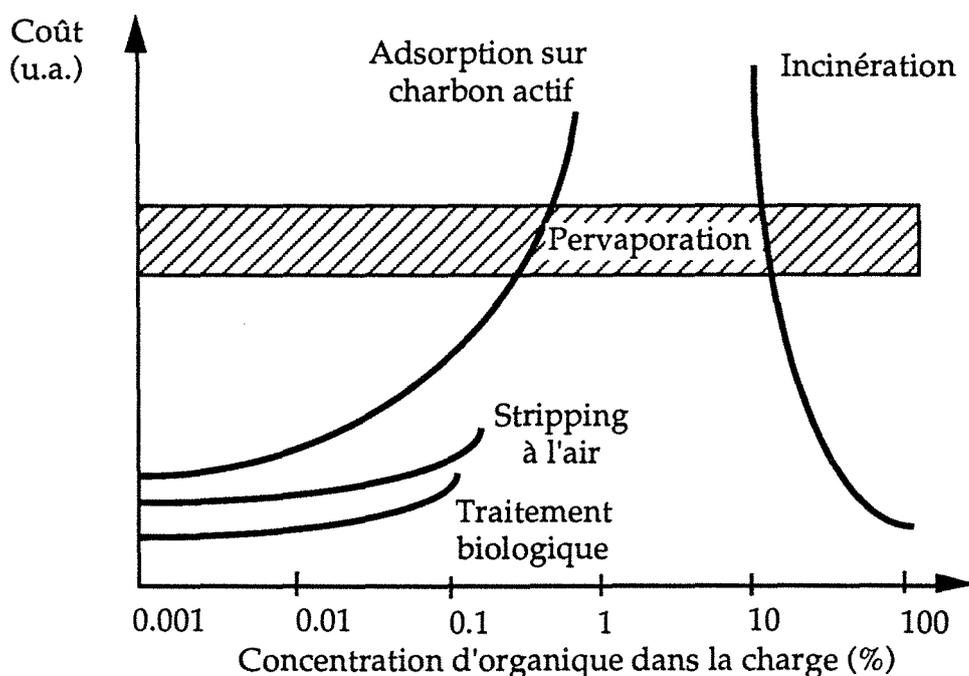


Figure I.4: Comparaison des coûts de traitement de diverses technologies de dépollution en fonction de la teneur en composé à extraire dans la charge [19].

Le fait que les applications actuelles de l'extraction d'organiques par pervaporation concernent des composés intermédiaires, du type esters ou cétones partiellement miscibles à l'eau, dans des concentrations de l'ordre du pourcent, est révélateur (Tableau I.2); dans ce cas, les deux conditions définies plus haut (concentration

suffisante pour éviter la polarisation de concentration et membrane performante) sont remplies. Une étude économique récente permet en fait de délimiter un créneau opérationnel de compétitivité de l'extraction d'organiques par pervaporation, face aux techniques concurrentes, situé entre quelques pourcents et quelques centaines de ppm (Figure I.4).

Dans le domaine dilué, seules trois techniques concurrentes de la pervaporation apparaissent à la Figure I.4 (stripping, traitement biologique, adsorption); elles correspondent en effet aux trois alternatives les plus couramment étudiées et employées pour l'extraction d'organiques [143, 309]. Il faut noter cependant que d'autres alternatives potentielles, encore au stade de développement, pourraient voir le jour dans un proche avenir. Parmi les principales, citons:

- l'évaporation à travers une membrane hydrophobe poreuse. Les travaux de Semmens [299] et Aptel [13] ont montré l'intérêt de cette technique pour extraire des traces d'hydrocarbures de l'eau (efficacité élevée, aire interfaciale connue avec précision, gain de place). Par contre, cette méthode donne des résultats inférieurs à un simple étage de vaporisation pour les alcools [155] et ne semble donc pas intéressante pour ces composés.

- le couplage complexation-ultrafiltration, expérimenté par exemple pour extraire du *ter*-butylphénol en présence d'un surfactant [91],

- l'adsorption sur des résines présentant une couche de polymère organophile [53] ou dans un faisceau de tubes silicone [8] (applicable plutôt dans le domaine de traces),

- enfin, plusieurs procédés hybrides, comportant une étape d'extraction membranaire au contact d'un compartiment contenant des microorganismes dégradant spécifiquement les composés extraits, ont été étudiés dernièrement [115, 194]. Dans ces deux cas, le matériau membranaire est invariablement le silicone, servant à sorber du phénol ou des hydrocarbures halogénés en milieu aqueux.

La mise au point de membranes performantes constituant un préalable technologique indispensable à l'extension des applications de la pervaporation dans le domaine de l'extraction d'organiques, nous allons maintenant aborder la stratégie de développement d'une membrane adaptée.

2.b Phases de développement d'une membrane de pervaporation

Le développement d'une membrane adéquate est évidemment un problème clé en pervaporation; on considère généralement qu'il faudrait idéalement mettre au point une membrane spécifique pour un mélange à traiter donné, certains auteurs allant jusqu'à prôner le développement d'une membrane pour un mélange de composition donnée. Les propriétés à remplir par un matériau pour être adapté à la pervaporation d'un mélange donné peuvent être rationnellement ramenés à trois critères principaux:

Sélectivité de sorption

Offrir une sélectivité de sorption maximale (et surtout supérieure à celle de l'équilibre liquide vapeur du mélange à la composition étudiée) est une condition préliminaire et indispensable dictant le choix du matériau membranaire; cet objectif a déjà été abondamment étudié en raison de son lien direct avec la sélectivité finale de la membrane. Koops et Smolders en font le paramètre crucial du choix du matériau, arguant du fait qu'il est toujours plus facile d'améliorer la perméabilité d'un matériau que sa sélectivité [181]. Formellement identique au choix du solvant en extraction liquide-liquide, ce choix demeure encore largement empirique; les premiers auteurs s'appuyaient sur la recherche de matériaux contenant des groupements fonctionnels identiques à ceux du solvant ou tiers corps utilisé en distillation azéotropique [54]. Quelques règles simples (basées particulièrement sur la théorie des paramètres de solubilité) permettent cependant de guider le choix du matériau membranaire le plus performant; des prédictions correctes ont pu être obtenues dans le cas de la déshydratation, et plus généralement lorsque les deux constituants du mélange à séparer ne présentent pas d'interactions fortes entre eux [12]. Cabasso a appliqué cette méthode pour optimiser la composition d'alliages de polymères [60]. Certains auteurs ont tenté de développer une approche alternative pour interpréter et surtout prédire la sorption entre un liquide et une membrane polymère; des théories reposant sur l'énergie libre de surface ont abouti à des résultats proches de ceux obtenus en se fondant sur les paramètres de solubilité [300]. Malheureusement, ce type de calcul nécessite de connaître les valeurs de tension superficielle entre liquide et polymère, toujours difficiles à obtenir.

Pour l'extraction d'organiques, ces diverses procédures n'ont pas encore donné de résultats probants [188, 239]; la démarche de choix est alors plutôt qualitative et est esquissée par Koops [181]. Un matériau adapté à la sorption sélective d'un composé organique contenu dans l'eau devra présenter une tendance la plus faible possible à la formation d'interactions entre les chaînes polymères et l'eau, pour présenter une hydrophobie la plus forte possible; ces particularités induisant également une absence d'interactions entre les chaînes de polymère, cette catégorie de matériaux sera essentiellement amorphe et présentera le plus souvent une grande flexibilité de chaîne. Ces caractéristiques correspondent en fait à des *matériaux élastomères*, qui restent, selon Koops et Smolders, les matériaux de choix pour l'extraction d'organiques.

Perméabilité

Les matériaux ayant été retenus suite à ce premier crible, devront dans un deuxième temps offrir une perméabilité suffisante, afin de présenter des flux de transfert de matière compatibles avec les réalités industrielles. Les propriétés de sélectivité de sorption et celle de forte perméabilité étant la plupart du temps antagonistes, un compromis doit être trouvé. D'une manière générale, la perméabilité d'un matériau polymère est liée à son taux de volume libre (V_f), qui peut être apprécié à la température T à partir de deux caractéristiques physiques: la température de transition vitreuse (T_g) et le coefficient d'expansion thermique (α), selon $V_f = f(\alpha(T - T_g))$ [222]. Les matériaux élastomères présentent les coefficients de perméabilité les plus élevés parmi les polymères (T_g faible et α élevé), et sont de ce fait très intéressants pour des applications membranaires. Bitter fait remarquer cependant que ce sont les matériaux semi-cristallins qui ont été jusqu'à présent privilégiés pour

l'élaboration de membranes de pervaporation; des applications originales pourraient, selon lui, voir le jour avec des matériaux élastomères dans un proche avenir [38].

Possibilité d'être mis en oeuvre sous forme de films

La possibilité technique de réaliser de fines couches d'un matériau pour séparer un mélange donné est primordiale si une application industrielle est visée. Lonsdale fait en effet remarquer que le flux est souvent inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane, alors que le coût unitaire de l'opération dépend de manière directement proportionnelle à la surface membranaire requise [198]. Jusqu'en 1950, l'épaisseur des matériaux était limitée aux environ de 6 μ m (avec du Mylar); depuis, diverses techniques sont apparues permettant d'élaborer des films d'épaisseur comprise entre 0.1 et quelques μ m (Tableau I.5).

La préparation de films denses de quelques dizaines de microns est le plus souvent aisée (Figure I.5.a). Au dessous de 10 μ m, un film est difficile à manipuler et offre une résistance mécanique insuffisante. Il est indispensable dans ce cas de le renforcer en ayant recours à une des techniques suivantes:

- préparation d'une membrane composite par dépôt du film sur un support microporeux (Figure I.5.b),
- formation d'une membrane dense asymétrique présentant une fine couche dense sur une de ses faces (Figure I.5.c),
- plus rarement, préparation d'une membrane hétérogène par ajout de charges renforçantes (cas des élastomères) (Figure I.5.d).

Ces quatre principaux types de structure membranaire sont présentés sur la Figure I.5. Les applications industrielles font le plus souvent appel à des membranes composites, alors qu'un film dense homogène est préférable pour des études à caractère fondamental afin de traiter le matériau membranaire dans les conditions définies.

Technique	Epaisseur (μ m)	Auteur
inversion de phase	0.2	Loeb & Sourirajan (UCLA 1959)
formation dynamique	-	Oak Ridge 1965
enduction	0.01	Carnell & Cassidy (General Atomic 1965)
dépôt plasma	0.1	Yasuda 1973
membranes liquides	-	Li (Exxon) 1971
dépôt sur couche d'eau (wet casting)	0.1	Ward (General Electric) 1976
polymérisation interfaciale	< 1	Cadotte & Riley 1977
photopolymérisation	0.05	Liu 1991

Tableau I.5: Principales techniques de fabrication utilisées pour l'élaboration de membranes (d'après Lonsdale [197]).

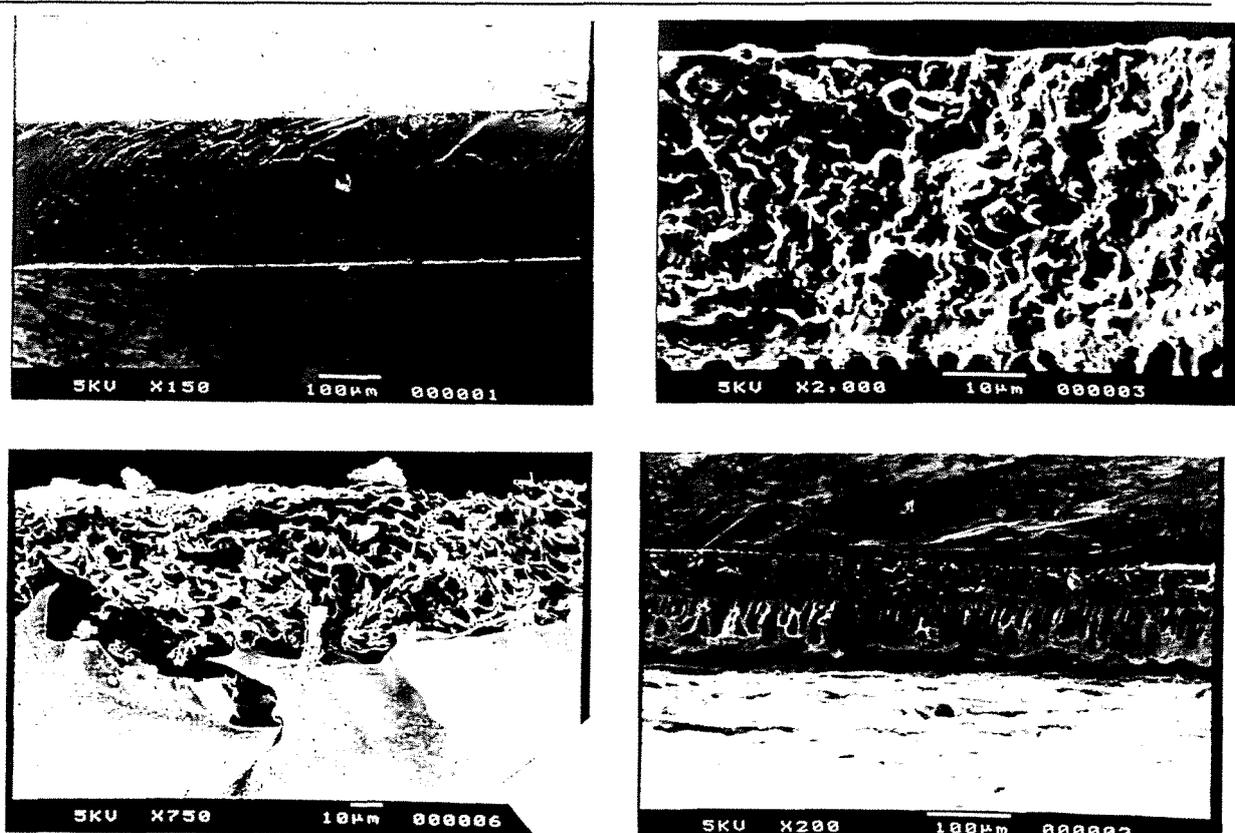


Figure 1.5: Principales structures de membranes employées en pervaporation
a) film dense homogène (PDMS RTV 141)
b) film dense hétérogène (PDMS RTV 141 contenant 50% de zéolithe ZSM-5)
c) membrane dense asymétrique (Polysulfone)
d) membrane composite (GFT 1060)

2.c Matériaux membranaires adaptés à l'extraction d'organiques

La littérature scientifique fait apparaître régulièrement un nombre impressionnant de travaux cherchant à extraire des composés organiques de l'eau par les matériaux les plus divers. Ces études sont le plus souvent ponctuelles (un composé à une concentration et une température) et descriptives (flux partiels obtenus), comme l'a montré l'étude de cas du n-butanol (Tableau I.3). Il n'est pas question de faire ici un inventaire exhaustif de l'ensemble des matériaux testés jusqu'à présent; ce type de revue de littérature a déjà été réalisé et offre un intérêt scientifique limité [44]. Il s'agit plutôt de dégager les familles de matériaux les plus prometteuses à l'heure actuelle pour un type de composé organique donné.

Les travaux de Eustache et Histi (1981) sur une sonde à membrane pour détecter des composés organiques par GC-MS constituent un des premiers essais d'extraction d'organiques par pervaporation au sens strict [97]. Cette étude a mis en évidence en particulier la nette supériorité du polydiméthylsiloxane (PDMS), en termes de sélectivité et de flux, sur les autres matériaux testés. Les travaux ultérieurs de Brun et Larchet abordent l'extraction de chloroforme, d'acétone et d'éthanol de solutions aqueuses à l'aide de caoutchouc SBR et NBR [56]. Zhu compare diverses membranes composites pour extraire des hydrocarbures halogénés et suggère l'emploi de films en PTFE pour cette application [354].

La première étude détaillée à caractère fondamental est effectuée par Bell en 1988 [31]; ce travail montre la supériorité des matériaux élastomères pour l'extraction d'organiques ainsi que la prédominance de la sélectivité de sorption sur les performances globales de l'opération; ce point sera confirmé par la suite par différents auteurs [188, 238]. On assiste à partir de 1989 à un nombre croissant de travaux dans ce domaine avec des matériaux membranaires extrêmement variés:

polyéthylène [42, 186], PVAc [56], PEVA [88, 255], polyphosphazènes [209], polytriméthylsilylpropyne [117], polymères fluorés [9], copolymère poly(1-phényl-1-propyne) / polydiméthylsiloxane [227], polybutadiène, polyisoprène, caoutchouc éthylène propylène, polychloroprène et autres matériaux élastomères [238].

Les matériaux les plus étudiés restent cependant les silicones et en particulier le PDMS [44, 192]. Quelques travaux s'adressent à des chaînes silicones contenant des groupements latéraux autres que le groupement méthyle [116, 166]; des composés de ce type, déjà étudiés par Stern pour la perméation gazeuse, ont en effet montré une variété de caractéristiques intéressantes sur le plan perméabilité et sélectivité [302]. Leur synthèse et surtout leur élaboration sous forme de films réticulés est cependant délicate et reste l'apanage d'équipes spécialisées. De ce fait, la majorité des travaux étudient les performances de films en PDMS, composé largement disponible et facile d'emploi. Les deux modes de fabrication principaux des films PDMS sont le dépôt à l'aide d'un plasma [162, 167], et l'enduction [192, 338].

Une étude comparative détaillée a été effectuée récemment par Nijhuis sur 12 élastomères différents, pour extraire du toluène ou du trichloréthylène de l'eau [238]. Deux de ces matériaux présentent des caractéristiques de flux et sélectivité supérieures aux autres: EPDM et surtout PDMS. Lee arrive à une conclusion similaire dans une étude comparative d'extraction d'éthanol (10%) et de chloroforme (100 ppm) portant sur onze matériaux [188]. Le PDMS a été utilisé également par Psaume pour étudier l'extraction de chloroforme et de trichloréthylène, par des films obtenus par plasma et par enduction [264]. Ce polymère semble d'une manière générale le matériau offrant le meilleur compromis flux / sélectivité [44]; le fait que les deux seules membranes organophiles commercialisées utilisent ce matériau n'est pas fortuit. Il faut tout de même remarquer que cette affirmation découle d'essais ponctuels et concernant le plus souvent des composés modèles (Tableau I.6): toluène pour les hydrocarbures, chloroforme ou trichloréthylène pour les hydrocarbures halogénés et éthanol pour les alcools.

Il ressort donc de cette revue succincte de littérature que, bien que l'extraction d'alcools et de cétones partiellement miscibles offre les applications les plus prometteuses [19], la majeure partie des essais de matériaux membranaires effectués concernent l'éthanol, en raison de l'intérêt économique de ce composé; dans ce cas, la sélectivité de pervaporation étant voisine de celle de l'équilibre liquide vapeur du mélange [175], l'opération n'est pas compétitive face à une simple distillation ou une extraction par membrane liquide [71]. Pour le n-butanol par contre, nous avons vu que peu de matériaux ont été testés, à part le PDMS et le PEBAX (Tableau I.3). Il nous a donc semblé intéressant d'étudier plus en détail l'extraction de ce composé; en effet, Abouchar constate que pour des raisons de prix de vente et de plus grande facilité d'extraction par pervaporation, ce composé présente certainement un marché plus prometteur que l'éthanol à l'heure actuelle [1].

Matériau	Organique	Concentration	Référence
PEVA	Butanol	7%	[255]
	Ethanol	0-100 %	[88]
PEBA	Phénol	0-0.1 %	[45]
PE	Chlorobenzène	10-50 ppm	[186]
Polybutadiène	Ethanol	50%	[255]
Divers élastomères	Toluène Trichloréthylène	100 ppm	[238]
PTMSP	Série alcanols	5 %	[117]
LDPE CA PC PDMS	Ethanol	0-100%	[31]
NBR SBR	Benzène Chloroforme	50 ppm	[56]
PVAc PTFE CA PSf PS	Chloroforme Dichloroéthane	0-0.5% 0-0.1%	[354]
Polyamide aromatique (FT-30)	Ethanol	4%	[294]
Polyacétyléniques	Ethanol	0-100 %	[202]
PDMS	Divers	1%	[338]
PDMS et PE	EtOH Acétate d'éthyle Trichloroéthane	0-1%	[42]
Divers matériaux (9)	Ethanol Chloroforme	10% 100 ppm	[188]
Polyphosphazène	Méthanol Ethanol	-	[209]
Perfluoroalkoxystyrènes	Ethanol	2.7%	[9]
PTMSP / PDMS	Ethanol	7%	[227]
Allylaminehexafluoroéthane	Ethanol	4.8%	[203]
Polyoctylméthylsiloxane	Dichloroéthane Butanol	0.5% 1%	[116]
Polydiméthylsiloxane (plasma)	Ethanol	5%	[162]
	Ethanol	4-10%	[167]
	CHCl ₃ / C ₂ H ₃ Cl ₃	0-100 ppm	[264]
Polydiméthylsiloxane (enduction)	Méthanol Ethanol Propanol	0-100%	[175]

Tableau I.6: Récapitulatif des différents matériaux membranaires testés dans des essais d'extraction d'organiques par pervaporation.

Nous allons maintenant essayer de dégager les principales caractéristiques des opérations d'extraction d'alcool par pervaporation. Le n-butanol sera plus particulièrement étudié dans un premier temps, pour des raisons d'intérêt pratique, mais aussi parce qu'il présente une solubilité à l'eau intermédiaire entre celle d'un composé hydrophile et hydrophobe. Ce type d'étude prospective permettra donc de voir si les conclusions obtenues avec un alcool très hydrophile restent valables pour un alcool modérément hydrophile et moins volatil que l'eau. Nous chercherons dans un premier temps le matériau le plus adapté à l'extraction de ce composé, puis nous étudierons plus en détail les propriétés de gonflement et de pervaporation du matériau retenu avec différents composés.

I.3 Choix et caractéristiques d'un matériau membranaire adapté à l'extraction d'organiques

3.a Efficacité comparée d'extraction avec différents matériaux membranaires

Nous avons testé le plus grand nombre possible de matériaux disponibles, supposés hydrophobes et suffisamment perméables, pour extraire du n-butanol à 1% dans l'eau à 40°C. Les résultats globaux sont résumés sur la Figure I.6, sous la forme d'un nuage de points liant la sélectivité obtenue pour une membrane donnée au flux total, ramené à une épaisseur de 5 µm. Les principales familles de matériaux testées sont présentées dans le Tableau I.8. La conclusion principale est la nette supériorité des membranes à base de silicone; ce résultat confirme les conclusions dégagées de la revue bibliographique présentée auparavant. Des performances très différentes sont cependant obtenues dans cette famille de matériaux, selon le fournisseur et les conditions de préparation des films (type de réticulant, température, présence d'un solvant, taux de réticulation...). La forte disparité des résultats de la littérature (Tableau I.3) se retrouve donc dans ces essais comparatifs. La sélectivité maximale obtenue est de l'ordre de 30, celle de l'équilibre liquide vapeur étant d'environ 11 à cette température; cette concentration se situe déjà dans la lacune de miscibilité (la solubilité du n-butanol dans l'eau à 40°C étant de 7.7%).

Le PDMS étant le matériau offrant le meilleur compromis flux / sélectivité, nous avons cherché dans un deuxième temps à en améliorer les performances en incorporant différents composés dans l'huile avant réticulation:

- alcool oléique

Une étude récente a montré que l'alcool oléique était le meilleur solvant d'extraction du n-butanol dans l'eau parmi 400 composés [206]; des essais de récupération de n-butanol par membrane liquide ont été également effectués avec ce composé [204]. Nous sommes parvenus à inclure 15% en masse d'alcool oléique dans un film PDMS réticulé. La température d'ébullition de cet alcool étant élevée (350°C), son extraction par pervaporation était peu probable. Les résultats montrent cependant une chute rapide des performances en pervaporation, consécutive probablement au relargage de l'alcool oléique de la membrane dans la phase aqueuse (Figure I.7 b).

Matériau	Type	Épaisseur (µm)	Fournisseur
Polydiméthylsiloxane (PDMS)	Composite	170	GFT
	Homogène	80	GFT
	Homogène	40	Rhône Poulenc
	Homogène	75	General Electric (Mempro)
	Homogène	175	Dow Corning (Silastic)
Polybutylmétacrylate	Composite	40	Pr Nakagawa (J)
Polyuréthane	Homogène	25	LCPM / ENSIC
PEVA (28% VA)	Homogène	75	3M
Polyéthylène	Homogène	75	3M
PEBAX	Homogène	80	Atochem
Polysulfone	Asymétrique	35	Union Carbide
EPDM	Homogène	50	Exxon
Ethylcellulose	Homogène	10	Fluka (Ethocel)
Polyisoprène trans	Homogène	25	Aldrich
Cellulose acétate butyrate	Homogène	55	Aldrich

Tableau I.7: Caractéristiques des principales membranes testées pour extraire du *n*-butanol en solution aqueuse 1% à 40°C.

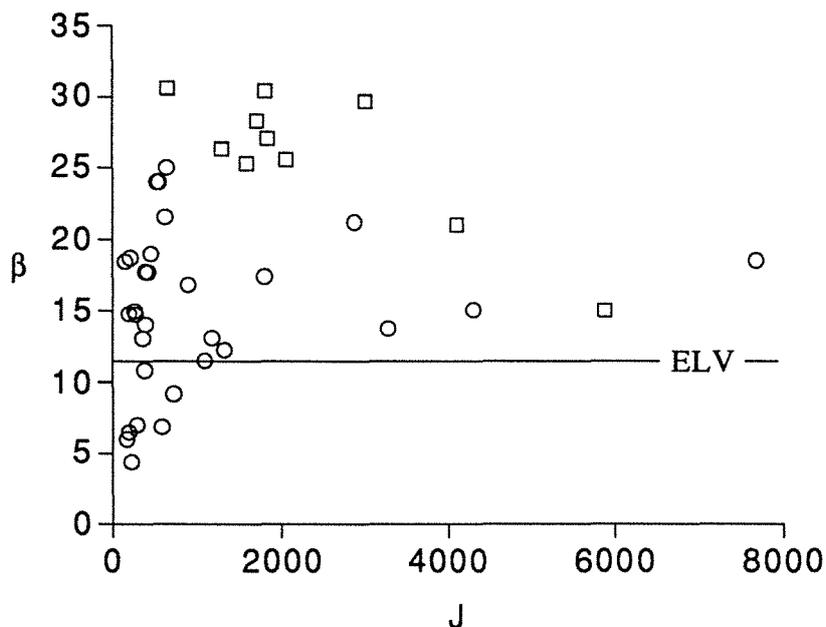


Figure I.6: Sélectivité et flux total ramené à une épaisseur de 5µm pour l'ensemble des matériaux membranaires testés pour extraire 1% de *n*-butanol en solution aqueuse par pervaporation à 40°C. Les carrés symbolisent les résultats obtenus avec des matériaux à base de silicone, les cercles les autres types de matériaux. La ligne continue indique la sélectivité de l'équilibre liquide-vapeur à 40°C.

- adsorbants hydrophobes (zéolithe ZSM-5, cyclodextrines)

Les premières tentatives d'inclusions d'adsorbants dans une membrane polymère pour augmenter sa sélectivité de sorption datent de 1973 [251]. Diverses approches ont été tentées depuis et ont montré la nécessité d'avoir recours à des adsorbants microporeux pour améliorer les performances en pervaporation; l'ajout de charbon actif, par exemple, n'apporte aucune amélioration en raison de l'absence de cavités dans ce matériau, bloquant tout processus diffusionnel interne [92]. Dans le cas des alcools, les zéolithes hydrophobes du type ZSM-5 présentent les meilleures capacités de sorption de solutés organiques en milieu aqueux [171, 214, 215]. Nous avons donc cherché à inclure une quantité maximale de zéolithe dans la matrice silicone, en procédant à un mélange intime dans l'huile avant réticulation; un solvant (n-heptane) a été ajouté à raison de 50% en masse pour abaisser la viscosité du milieu et permettre un mélange efficace de la suspension. Le tout est ensuite réticulé une nuit en incubateur à 40°C; cette technique nous a permis d'inclure jusqu'à 60% en masse de zéolithe dans la matrice (la valeur maximale rapportée dans la littérature étant de 76% [164]) et 50% de β cyclodextrine. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure I.7 a.

- huile phénylsiloxane (OV-25)

Cette phase polymère est utilisée en chromatographie pour préparer des colonnes adaptées à la séparation eau / alcool. Nous sommes parvenus à inclure 25% en masse de ce composé visqueux dans une membrane PDMS. La sélectivité est fortement améliorée alors que la perméabilité est un peu diminuée (Figure I.7 a). Les flux partiels restent stables dans le temps à la différence des membranes contenant de l'alcool oléique. Aucun relargage ne semble donc se produire sur la période d'essai (5 heures).

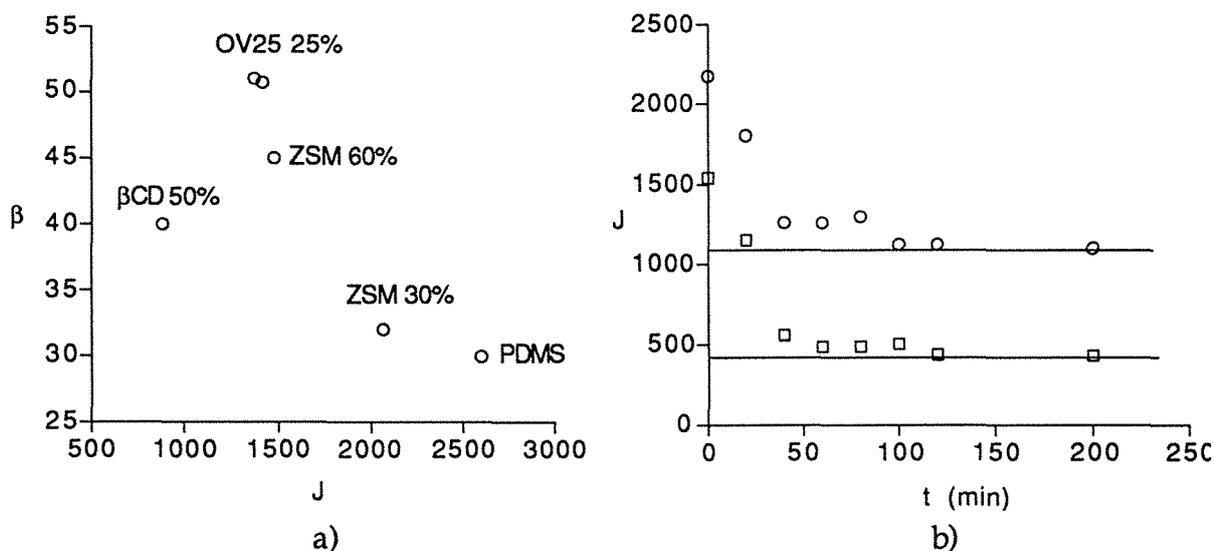


Figure I.7: a) Relation sélectivité / flux (ramené à 5 μ m) pour des membranes PDMS contenant divers adsorbants. Température 40°C, 1% n-butanol.

b) Evolution des flux partiels d'eau et de n-butanol à 40°C (en $g.m^{-2}.h^{-1}$) avec une membrane contenant 15% en masse d'alcool oléique. Les lignes continues indiquent les flux partiels obtenus avec une membrane en PDMS de même épaisseur dans des conditions similaires.

Cette étude prospective des possibilités d'extraction du n-butanol à 1% en solution aqueuse par pervaporation nous permet de tirer plusieurs conclusions:

- le PDMS reste le matériau offrant le meilleur compromis flux / sélectivité pour l'extraction de ce composé; les autres familles de matériaux testés présentent systématiquement une sélectivité ou une perméabilité moindres.
- une disparité assez importante est obtenue selon le type de PDMS employé pour des raisons qui restent à définir; cette observation confirme la difficulté d'exploitation des résultats ponctuels mentionnés dans la littérature sur des matériaux insuffisamment caractérisés.
- l'ajout d'adsorbants poreux hydrophobes ou de phase silicone phénylsiloxane permet d'améliorer significativement la sélectivité du PDMS, tout en affectant peu le flux total; cette procédure peut donc s'avérer très intéressante sur le plan pratique. Par contre, l'incorporation d'alcool oléique à la matrice silicone (connu pour être le meilleur solvant d'extraction du n-butanol), si elle permet une amélioration des performances, est limitée dans le temps. Le relargage progressif de l'alcool oléique par la membrane conduit rapidement à un retour aux performances du PDMS seul.

Ces résultats sont très intéressants sur le plan pratique et laissent entrevoir des possibilités d'application intéressantes pour les associations polymère-adsorbants étudiées depuis peu [324]. En revanche, l'étude du transfert de matière dans ce type de matrices hétérogènes est complexe et nécessite au préalable une connaissance précise du mécanisme de transfert dans chacune des phases constituant le matériau (PDMS + adsorbant poreux)[237]. Tel n'est pas le cas, à l'heure actuelle, pour ce qui concerne le transport pervaporatif de l'eau et de composés organiques dans le PDMS. *Il est donc indispensable d'aborder dans un premier temps l'étude du transport de l'eau et de composés organiques modèles dans le PDMS avant d'étudier des systèmes expérimentaux plus complexes.* Dans une étude à caractère fondamental de ce type, que nous envisageons d'aborder, il sera utile de prendre des dispositions qui permettent une interprétation approfondie des résultats obtenus; entre autres:

- travailler avec une *membrane dense non composite* pour éviter l'influence du support microporeux sur le transport,
- disposer d'un matériau membranaire exempt de charges ou d'adsorbants pour étudier le transport dans un *matériau homogène*,
- employer un matériau *caractérisé* au mieux sur le plan physico-chimique.

Pour satisfaire ces conditions, il convient tout d'abord d'examiner les caractéristiques physico-chimiques des différents matériaux englobés sous le terme "*silicone*".

3.b Caractéristiques des élastomères silicones

Les silicones (molécules contenant les atomes Si, O et C), ou formellement polyorganosiloxanes, constituent une vaste famille de composés aux usages multiples et se présentent sous diverses formes: huiles (50% de la production), résines, et élastomères (35% de la production). Leur synthèse, rendue possible par la découverte du silicium par Berzelius en 1823, a été étudiée essentiellement en Europe de 1830 à 1930; leurs applications industrielles n'ont vu le jour qu'à partir de 1940 aux Etats Unis (sous l'impulsion de la sociétés Corning Glass et General Electric). Le dérivé de loin le plus couramment employé est le polydiméthylsiloxane (PDMS), synthétisé sous forme de longues chaînes (huiles silicone) (Figure I.8).

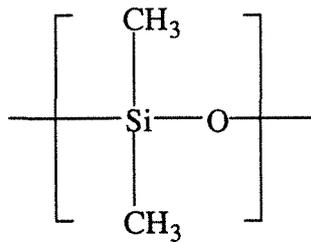


Figure I.8: Formule du polydiméthylsiloxane.

La juxtaposition de liaisons Si-O et Si-C confère leur originalité aux silicones: un tel arrangement n'existe pas dans la nature. Les huiles silicones sont des fluides dont la viscosité varie avec la longueur de la chaîne Si-O. Afin de parvenir à une rigidification et obtenir un matériau de type élastomère, on procède à la formation de liaisons chimiques entre les diverses chaînes par le biais d'une réticulation. Diverses méthodes peuvent être employées à cet effet [20, 241]. Pour les élastomères réticulables à froid, la réaction la plus couramment employée consiste à mélanger des chaînes fonctionnalisées par un groupement silane terminal avec d'autres fonctionnalisées par un groupement vinyle terminal (Figure I.9); cette opération est effectuée à température ambiante en présence d'un catalyseur (sels de platine le plus souvent) et conduit à un réseau tridimensionnel [241].

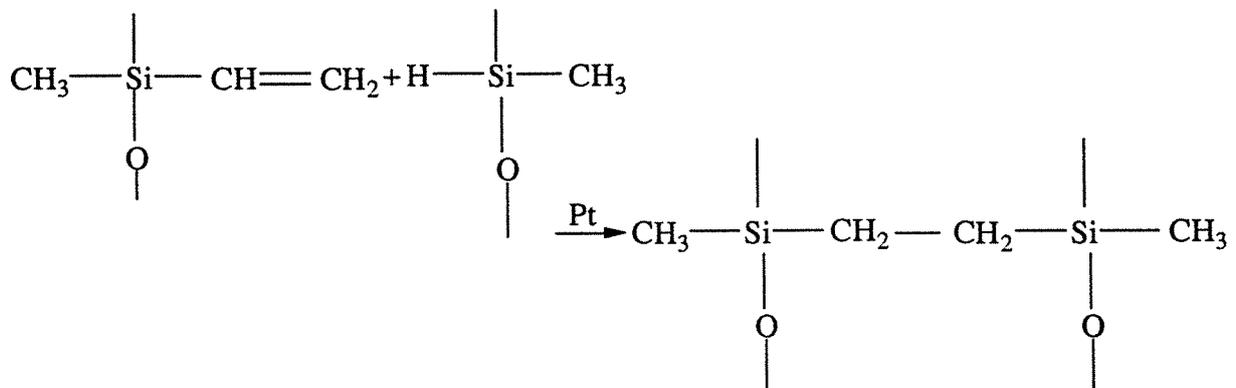


Figure I.9: Réaction d'hydrosilylation entre un groupement silane (Si-H) terminal d'une chaîne silicone, et un groupement vinyle (CH=CH₂) d'une autre chaîne conduisant à la formation d'une liaison chimique entre chaînes. Ce type de réaction est mis à profit dans les systèmes de réticulation bicomposant à froid (RTV).

Une propriété fondamentale d'un tel réseau est la longueur moyenne des chaînes entre deux points de réticulation, souvent notée *Mc*. Celle-ci varie de quelques milliers à plusieurs centaines de milliers pour un élastomère PDMS [33]. Les caractéristiques de base des élastomères PDMS se déduisent de l'examen de la structure moléculaire de la chaîne principale.

Une première caractéristique est la grande flexibilité et mobilité de la chaîne, dues à l'angle de valence de la liaison O-Si-O, à l'absence de substituants sur l'atome d'oxygène ainsi qu'à l'importance de la distance intermoléculaire. En outre, la chaîne est protégée de toute association avec des molécules voisines par les groupements

méthyles apolaires, en libre rotation autour de la liaison O-Si-O. La forte mobilité de la chaîne siloxanique se traduit par la plus basse des températures de transition vitreuse jamais mesurée sur un polymère naturel ou synthétique (-123°C) [295] et par là une bonne tenue à froid et une perméabilité aux gaz élevée [276].

Le caractère non polaire et hydrophobe des groupements méthyles de la chaîne siloxanique lui confèrent également une grande fluidité, une facilité d'étalement, ainsi que de bonnes propriétés diélectriques et hydrofuges. Sur un support de basse énergie, il est même possible de former un film d'épaisseur de 0.7 nanomètre, soit exactement l'encombrement d'un monomère [295]. En fait, dans la liaison covalente Si-O, l'oxygène acquiert une pseudo-charge négative et le silicium une pseudo charge positive; les groupes méthyles mobiles faisant écran, une molécule de PDMS est à la fois hydrophobe et faiblement organophobe [241]. La conformation des chaînes PDMS à l'état solide, sur un support ou en solution n'est pas encore clairement élucidée et donne lieu à des hypothèses les plus diverses depuis leur mise au point [234, 263].

Température de transition vitreuse	-123 °C
Température de cristallisation	- 50 °C
Coefficient d'expansion thermique	9.11 . 10 ⁻⁴ K ⁻¹
Coefficient de Poisson	0.5
Densité	983 kg.m ⁻³
Constante diélectrique	2.7
Coefficient de conductibilité thermique	24.10 ⁻⁵ kJ. m ⁻¹ s ⁻¹ °C ⁻¹
Masse molaire d'un monomère	74.1

Tableau I.8: *Caractéristiques physico-chimiques du polydiméthylsiloxane [22, 258, 328].*

Le principal désavantage des élastomères silicone est leur faible résistance mécanique; on y remédie classiquement par l'ajout de charges minérale (silice colloïdale le plus souvent) à raison de 1 à 30% qui provoque un accroissement spectaculaire de la valeur de résistance à la rupture [258]. Il est possible également de générer *in situ* la silice par adjonction de tetraorthoethylsilicate [240]. *La plupart des membranes silicones disponibles commercialement sont chargées et ne peuvent donc pas être considérées comme un matériau homogène.* Les films PDMS testés lors de l'extraction de n-butanol peuvent donc différer selon plusieurs critères: degré de réticulation (M_c), mode de réticulation, présence de charges, mode de préparation... La combinaison de ces nombreux facteurs peut certainement expliquer la dispersion importante des résultats obtenus avec les diverses membranes PDMS.

La première série d'essais présentée dans le paragraphe I.3 nous a permis de confirmer l'intérêt du PDMS pour l'extraction d'un alcool partiellement miscible à l'eau. Nous venons de voir que le vocable PDMS englobe un ensemble de matériaux pouvant différer sur de nombreux points. Nous allons chercher maintenant à préciser l'affinité d'une membrane PDMS pour différents composés organiques, dans le cadre d'une étude du *gonflement* dans des liquides purs; nous étudierons ensuite l'influence de la température sur l'intensité du gonflement. Dans un deuxième temps, une étude comparative, cherchera à préciser les facteurs influant de manière prépondérante sur les performances d'un film PDMS utilisé en *pervaporation*. Ces essais préliminaires permettront de mettre en évidence le lien éventuel entre la sélectivité de sorption et l'efficacité de la pervaporation.

I.4 Etude du gonflement d'un film PDMS par des liquides purs

4.a Gonflement dans des liquides purs

Lorsqu'un matériau polymère réticulé est mis au contact d'un liquide, son volume augmente suite à la migration des espèces mobiles (molécules de liquide) dans la matrice, alors que l'espèce polymère constituant le réseau, bien que doté en général d'une forte aptitude à la mobilité à l'échelle locale (mobilité de la chaîne), ne peut migrer dans la phase liquide. Ces deux phénomènes antagonistes vont se traduire par le gonflement de la phase polymère, parfois dans des proportions impressionnantes. L'étude du gonflement d'un film polymère par un liquide pur constitue une méthode simple et rapide d'appréciation de l'affinité entre les deux composés. Largement étudié dans le domaine de la résistance des matériaux polymères vis à vis des solvants (pour la construction de diagrammes de compatibilité par exemple), ce type d'étude peut également présenter un intérêt en pervaporation; dans ce cas, un gonflement très différent du film par chacun des deux composés purs du mélange à séparer, pourra donner une indication approximative de la sélectivité de sorption.

Le gonflement d'un élastomère silicone exempt de charges (Rhône Poulenc RTV 141) a été étudié vis à vis d'une trentaine de composés différents (hydrocarbures, hydrocarbures halogénés, esters, cétones, alcools, eau) afin de tester la validité éventuelle de corrélations préalablement rapportées. La fraction volumique occupée par un solvant donné dans une membrane PDMS gonflée peut varier entre 0.0017 (pour l'eau) et 0.6 (pour des hydrocarbures halogénés); cette dernière valeur correspond alors à un gonflement massique de plus de 200%. L'augmentation du gonflement avec le volume molaire du solvant est une tendance couramment observée pour les polymères; un film PDMS réticulé présente en effet un gonflement appréciable même dans des huiles silicones de haut poids moléculaire [119].

Théorie des paramètres de solubilité

La théorie des paramètres de solubilité constitue la référence incontournable pour aborder le gonflement d'un matériau polymère par un solvant pur. Elle a déjà été employée à cet effet par différents auteurs dans le cas du PDMS [58, 349]. Nous avons voulu effectuer une étude similaire pour situer les caractéristiques du PDMS RTV 141 parmi celles de la littérature, mais aussi parce que les études de gonflement effectuées jusqu'à présent concernent essentiellement les composés apolaires. En effet, la théorie des paramètres de solubilité, dérivée de la thermodynamique des solutions régulières ("regular solutions theory" [154]) s'applique avant tout à des mélanges à entropie d'excès de mélange nulle et chaleur de mélange faiblement positive, conditions remplies le plus souvent par les mélanges apolaires. Dans ce cas, les environnements énergétiques préférentiels étant rares, l'entropie de mélange peut en effet être considérée comme idéale. Le mélange soluté / solvant est alors caractérisé par le nombre de voisins immédiats de chaque molécule (appelé nombre de coordination), z (Figure I.10). La connaissance du nombre d'interactions élémentaires de type 1-1, 1-2 et 2-2 et la valeur des énergies d'interaction correspondantes (ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{12}), permettra de calculer l'enthalpie du mélange. La théorie des paramètres de solubilité emploie pour ce faire la règle de Berthelot, *purement empirique*, qui s'écrit:

$$\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_{11} \cdot \epsilon_{22}} \quad (I.2)$$

Le mélange étant supposé aléatoire, l'expression donnant l'enthalpie de mélange est simplement:

$$\Delta H_m = z \cdot \frac{N_1 \cdot N_2}{(N_1 + N_2)} \epsilon_{12} \quad (I.3)$$

pour un système contenant N1 molécules de composé 1 et N2 molécules de composé 2.

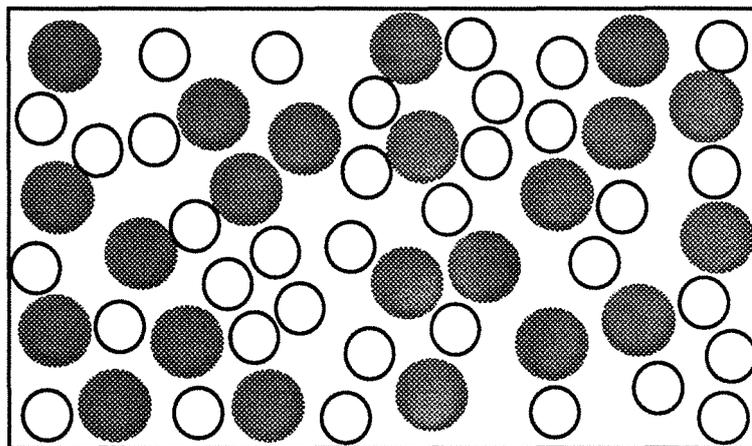


Figure I.10: Représentation schématique d'un mélange binaire selon la théorie des paramètres de solubilité. Le mélange est aléatoire, chaque molécule est entourée en moyenne de z voisins, z étant le degré de coordination du mélange.

Le raisonnement est généralisé au cas où les molécules ont des tailles différentes, en tenant compte du volume molaire. L'enthalpie de mélange pour une solution de volume V s'écrit alors [266]:

$$\Delta H_m = V \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \left(\left(\frac{\epsilon_{11} \cdot z}{2V_1} \right)^{0.5} - \left(\frac{\epsilon_{22} \cdot z}{2V_2} \right)^{0.5} \right)^2 = V \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (I.4)$$

Cette expression permet de définir le paramètre global de solubilité du composé (δ_i) obtenu à partir des données du corps pur, mais *valable dans un mélange*:

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta H_{v_i} - RT}{V_i} \right)^{0.5} = \sqrt{\frac{U_i}{V_i}} \quad (I.5)$$

U_i est l'énergie interne de cohésion du composé, calculée à partir de l'enthalpie de vaporisation du liquide pur ΔH_v . La variable δ_i traduit donc principalement l'intensité des forces de cohésion du corps pur étudié, à l'état liquide; l'unité est en effet une quantité d'énergie par unité de volume ($(J \cdot cm^{-3})^{0.5}$). Elle permet, à des fins qualitatives, mais sur la base d'une échelle de valeurs quantitative, la prédiction de la solubilité entre deux constituants; ainsi, pour un polymère (p) et un solvant (s), plus la différence $\delta_s - \delta_p$ sera faible, plus l'affinité entre les deux corps sera importante, et plus le solvant gonflera le polymère; le vieux principe de chimie "les semblables dissolvent les semblables" trouve ainsi une reformulation.

Pour un solvant, le paramètre de solubilité peut être calculé à partir de diverses données physico-chimiques (enthalpie de vaporisation, données critiques, variation de la viscosité ou de la pression de vapeur avec la température) [29]. Des compilations de données importantes existent [6, 29, 139, 159]. Par contre, il n'existe pas de méthode directe de détermination du paramètre de solubilité d'un polymère; une méthode courante consiste à faire gonfler le polymère par une gamme de solvants et à faire correspondre la valeur du paramètre de solubilité du polymère avec celle du solvant provoquant le gonflement le plus important [349]. Ce type de courbe est présenté sur la Figure I.11 pour le PDMS RTV 141. Un gonflement maximal est obtenu avec les hydrocarbures halogénés (chloroforme, tétrachlorure de carbone), et permet situer la valeur de δ_p pour ce matériau aux environs de 8 (cal.cm^{-3})^{0.5}. Les valeurs collectées dans la littérature pour le PDMS fluctuent en fait significativement autour de cette valeur, selon la méthode de détermination employée: Nijhuis propose 8.16 [238], Stern 7.3 [302], Bueche 7.7 [58], Hauser 7.55 [141], Roth 7.75 [281], Sheehan 7.3 [303], Allen 7.38 [5].

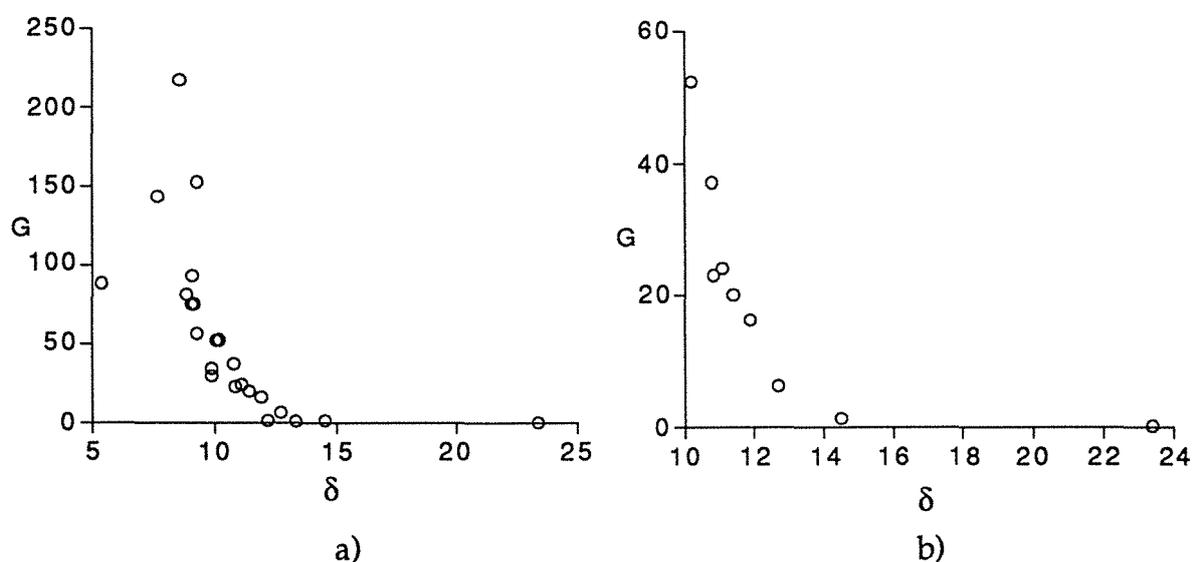


Figure I.11 : Gonflement G en % du PDMS RTV 141 par différents solvants (a) et par une série d'alcanols (b) à 40°C en fonction de la valeur de leur paramètre de solubilité global δ (en (cal.cm^{-3})^{0.5}).

Pour la série d'alcanols, une tendance régulière à la diminution du gonflement avec l'augmentation du paramètre de solubilité du solvant peut être mise en évidence (Figure I.11 b); cette tendance correspond globalement à l'augmentation de la polarité des molécules d'alcool, et à leur hydrophilicité. Le gonflement le plus important est obtenu dans les composés apolaires (hydrocarbures, hydrocarbures halogénés), et décroît régulièrement dans les esters, cétones, alcools puis dans l'eau. Nous pouvons donc conclure à ce stade que la connaissance du paramètre de solubilité d'un élastomère silicone permet de prévoir semi-quantitativement l'importance du gonflement qu'il présentera dans un liquide pur; la principale difficulté de cette méthode tient à la détermination précise du paramètre de solubilité du polymère.

Théories des paramètres de solubilité composés

Une limitation majeure de la théorie des paramètres de solubilité est son application à des substances polaires, pour lesquelles la règle de Berthelot ("geometric mean assumption") n'est que rarement valable [38]; Bagley a montré qu'il était préférable dans ce cas de considérer deux termes [17]:

- l'un en lien direct avec la pression interne du liquide, résultant des forces de dispersion (d) et polaires (p):

$$\delta_v = \sqrt{P_i} = \sqrt{\delta_d + \delta_p} \quad (I.6)$$

- le deuxième décrivant les interactions résiduelles (liaison hydrogène entre autres) :

$$\delta_r = \frac{\Delta U - P_i V}{V} = \sqrt{\delta_h} \quad (I.7)$$

Une procédure encore plus fine a été développée par Hansen pour améliorer le caractère prédictif de la théorie [139]; elle consiste à décomposer le paramètre global δ_i en trois composantes, traduisant l'importance des forces de dispersion (d), polaires (p) et de type liaison hydrogène (h) de la molécule selon:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (I.8)$$

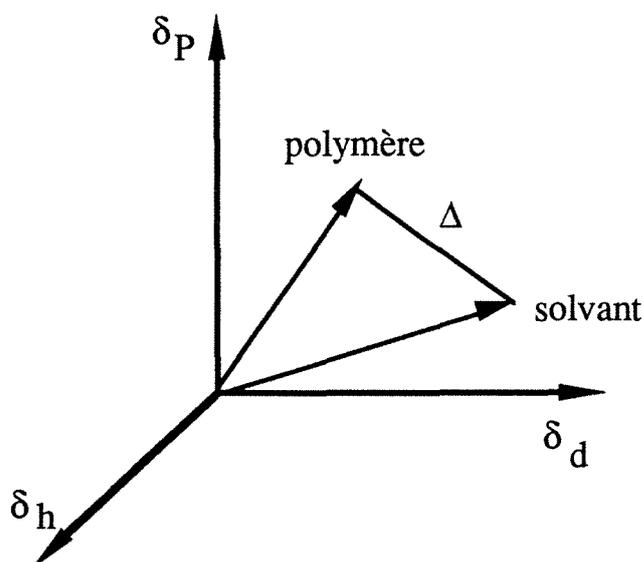


Figure I.12: Distance entre les points figuratifs des trois composantes du paramètre de solubilité d'un polymère et d'un solvant.

Si les paramètres composés de différents polymères sont connus, une procédure similaire à la précédente peut être employée pour prévoir le polymère qui présentera, en théorie, le gonflement le plus important dans un liquide donné. Dans ce cas, la variable d'écart $\Delta_{p,s}$ estimant la solubilité du solvant (s) dans la membrane polymère (p) devra présenter une valeur minimale:

$$\Delta_{p,s} = \sqrt{(\delta_{d,p} - \delta_{d,s})^2 + (\delta_{p,p} - \delta_{p,s})^2 + (\delta_{h,p} - \delta_{h,s})^2} \quad (I.9)$$

La détermination des paramètres de solubilité composés peut se faire à l'aide de méthodes de type contribution de groupe [331] ou en faisant appel à des corrélations avec les propriétés physiques du composé [179]. Ainsi, la composante de dispersion est

liée à l'indice de réfraction (n), celle de polarité au moment dipolaire (μ); la détermination du terme résiduel δ_h est par contre beaucoup plus délicate [29]. Quelques valeurs types ont été rassemblées dans le Tableau I.9.

	δ_d $\propto n$	δ_p $\propto \mu$	δ_h $\propto \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{\epsilon \cdot r^6 \cdot kT}$	δ
PDMS	16.0	0.1	4.7	16.68
Eau	12.3	31.3	34.2	48.0
n-BuOH	16.0	5.7	15.8	23.2
i-BuOH	15.2	5.7	16.0	22.9
s-BuOH	15.8	5.7	14.5	22.2
t-BuOH	15.7	5.7	13.8	21.7
Acétate d'éthyle	15.2	5.3	9.2	18.6
MEK	15.9	9.0	5.1	19.0
Toluène	17.7	1.4	2.0	18.2

Tableau I.9: Valeurs types de paramètres de solubilité composés du PDMS et de différents liquides (valeurs en en $(J.cm^{-3})^{0.5}$) d'après [238, 331].

La valeur de δ_d variant peu d'un solvant à l'autre, il est possible de représenter le gonflement d'un polymère donné en fonction de δ_p et δ_h ; on obtient alors l'"aire de solubilité" du polymère [12, 196]. De la même manière, le gonflement peut être représenté en fonction du produit des composantes polaires et résiduelles (Figure I.13 a).

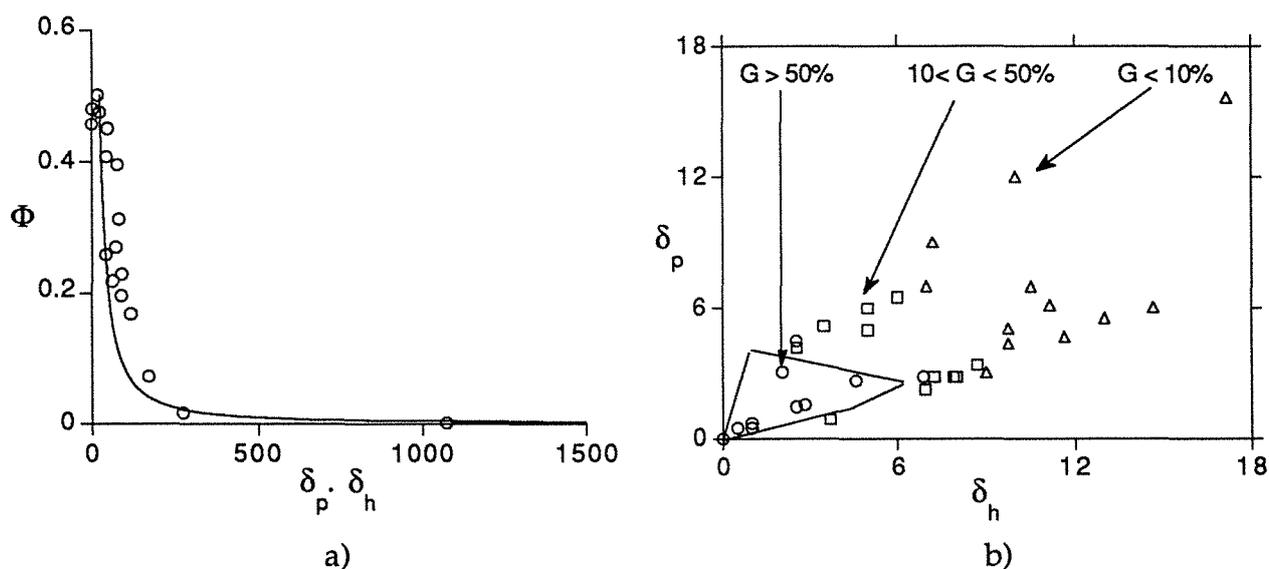


Figure I.13 : Représentation globale du gonflement à 40°C du PDMS RTV 141 par différents solvants en fonction des composantes δ_p et δ_h .

- a) variation de Φ_s avec le produit $\delta_p \cdot \delta_h$ du solvant
- b) aire de solubilité du PDMS RTV141

Les résultats présentés à la Figure I.13 montrent une dispersion non négligeable, similaire à celle obtenue pour d'autres polymères. L'emploi des paramètres de

solubilité composés ne permet donc pas d'améliorer la prédiction du gonflement du PDMS par un liquide. D'autres corrélations, proposées par différents auteurs pour décrire l'importance du gonflement du PDMS par un liquide pur, et basées sur les valeurs critiques des fluides ont été également testées, mais ne présentent pas un pouvoir prédictif supérieur [22, 302, 327]. La théorie des paramètres de solubilité présente malgré tout l'avantage énorme de permettre une appréciation rapide de l'affinité entre un polymère et un liquide donné; elle permet de définir simplement l'ordre d'affinité du PDMS pour un liquide: hydrocarbures > esters > cétones > alcools > eau. Son principe reposant sur le calcul de l'enthalpie de mélange entre le polymère et le solvant, nous avons voulu voir dans un deuxième temps si l'influence de la température sur le gonflement du PDMS par un liquide pouvait être explicitée par cette même approche.

4.b Influence de la température sur le gonflement du PDMS par un liquide pur

Peu d'études ont été effectuées jusqu'à présent sur l'influence de la température sur le gonflement d'une membrane polymère par un solvant. Nous avons choisi d'étudier la variation du gonflement de l'élastomère silicone RTV141 par différents liquides purs, sur une plage de variation correspondant aux conditions opératoires des unités de pervaporation (entre 20 et 80°C). Une première constatation qualitative est l'existence de divers types de comportements selon le solvant, pouvant conduire à une quasi invariance du gonflement avec la température, à une augmentation ou encore une diminution (Figure I.14 a); ces trois types peuvent être assimilés à des mélanges athermique, endothermique ou exothermique, en première analyse. La variation du gonflement avec la température est très bien représentée par une relation de type Arrhénius [277] (Figure I.14 b):

$$S = S_0 \exp(-E_a/RT) \quad (I.10)$$

où S correspond à la quantité de solvant sorbée (gramme de solvant par gramme de polymère sec) à la température T; cette quantité correspond, dans le cas d'un liquide pur, au gonflement massique G.

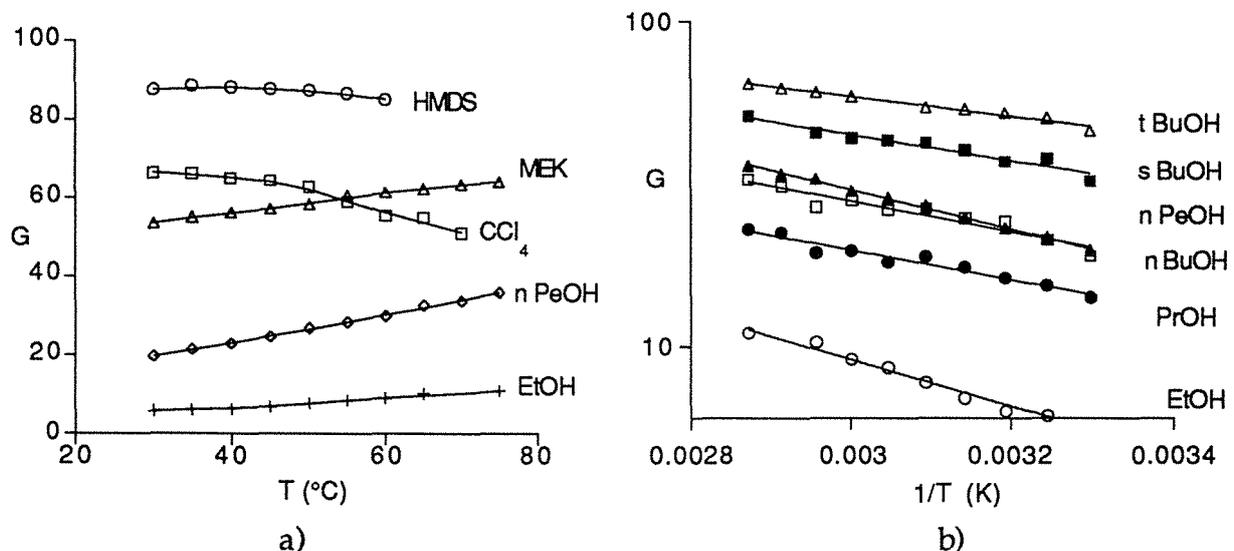


Figure I.14: a) Variation du gonflement massique du PDMS RTV141 dans différents liquides avec la température.

b) Représentation de type Arrhénius du gonflement massique d'une série d'alcanols dans le PDMS RTV 141.

De nombreux auteurs [275, 279] considèrent que l'énergie d'activation apparente de gonflement ($E_{a S}$) correspond, pour un liquide, à l'enthalpie de mélange molaire partielle du solvant dans le polymère (ΔH_s). Nous avons voulu vérifier cette affirmation en comparant la valeur de l'enthalpie de mélange partielle de solvants à dilution infinie dans le polydiméthylsiloxane, avec l'énergie d'activation équivalente du gonflement. Quelques valeurs d'enthalpie de mélange ont pu être obtenues dans la littérature, mais aucune ne concernait des composés polaires (esters, cétones, alcools). Des mesures ont donc été effectuées dans ce cas à l'aide d'un calorimètre (Tableau I.10). La forte augmentation du gonflement avec la température correspond bien à une chaleur de mélange endothermique dans le cas des alcools, alors que les mélanges quasi athermiques obtenues avec les hydrocarbures se traduisent par une faible variation du gonflement avec la température.

Solvant	ΔH_m (J.g ⁻¹)	ΔH_s (kJ. mole ⁻¹)	$E_{a S}$ (kJ. mole ⁻¹)	δ (J.cm ⁻³) ^{0.5}	Référence
Pentane	-0.92	-0.07	-2.75	14.0	[66]
Hexane	0.67	-	-	14.6	[66]
Heptane	2.01	0.20	-5.01	14.8	[66]
Octane	2.60	0.29	-5.74	15.2	[66]
Décane	3.85	-	-	13.2	[218]
Benzène	13.48	1.05	0.14	18.4	[219]
Toluène	6.74 / 7.39	0.62	-7.30	17.8	[66]
p-xylène	4.23	-	-	17.6	[66]
ethylbenzène	6.24	-	-	17.6	[219]
HMDS	-1.61	-0.26	-0.81	10.8	[66]
CCl4	0.03	0.01	-1.09	17.8	[247]
CHCl3	0.07	0.02	-2.31	18.6	[247]
Acétate d'éthyle	18.77	1.65	2.26	18.2	-
t-butanol	51.15	3.79	5.84	20.4	-
n-butanol	63.44	4.70	11.42	22.8	-

Tableau I.10: Valeurs de chaleur de mélange à dilution infinie de quelques solvants dans le PDMS; les valeurs indiquées en gras ont été déterminées par calorimétrie, les autres proviennent de la littérature (dernière colonne). L'énergie d'activation apparente en gonflement déterminée dans le PDMS RTV 141 est indiquée dans la colonne $E_{a S}$.

Cette correspondance n'est cependant que qualitative: la valeur de l'énergie d'activation de gonflement et celle de chaleur de mélange, diffèrent fortement (Figure I.15). En fait, deux tendances semblent se dessiner:

- pour les composés apolaires, la valeur de chaleur de mélange excède largement celle d'énergie d'activation apparente obtenue en gonflement; la différence entre les deux variables fait qu'il n'est même pas possible de prédire le type de variation avec la température (augmentation ou diminution) à partir du signe de ΔH ,
- la situation s'inverse pour les molécules polaires; ainsi, l'énergie d'activation du gonflement du PDMS par les butanols est beaucoup plus importante que ne le prévoit la valeur de chaleur de mélange correspondante.

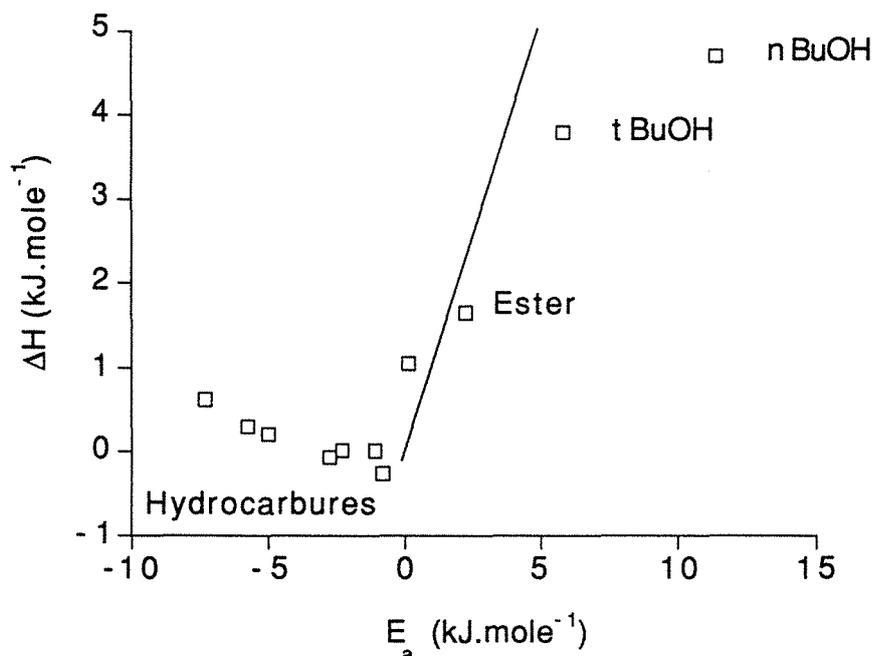


Figure I.15 : Relation entre l'énergie d'activation apparente de gonflement E_a du PDMS RTV 141 et la chaleur de mélange à dilution infinie pour différents solvants. La ligne continue représente la droite $y=x$.

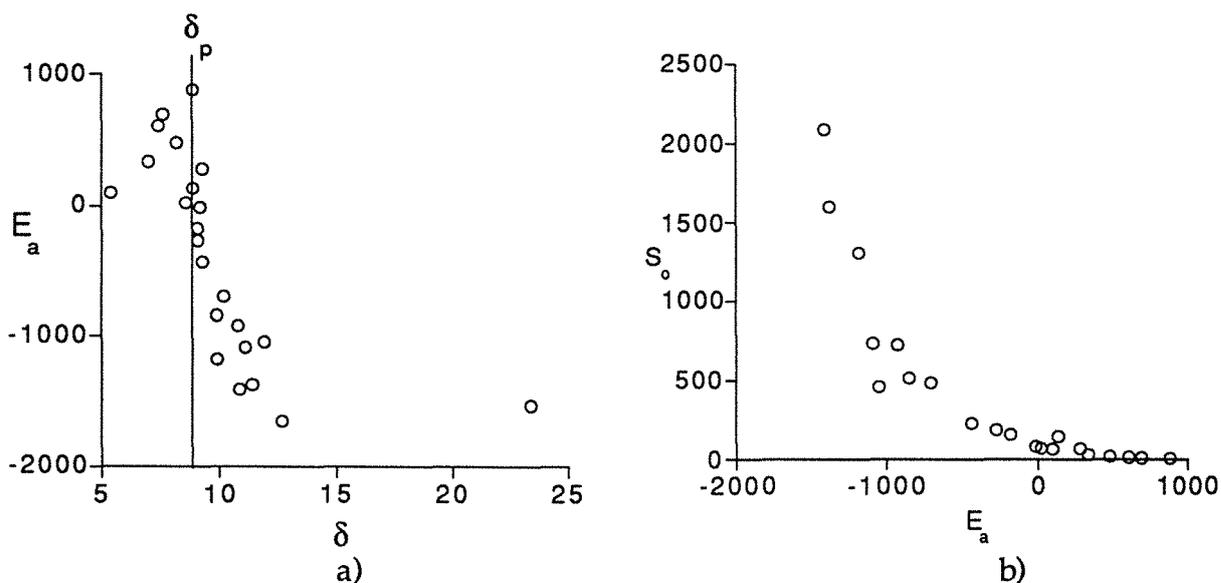


Figure I.16: a) Relation entre l'énergie d'activation apparente de gonflement du PDMS RTV141 dans un liquide ($-E_a/R$) et le paramètre de solubilité global du liquide (δ).

b) Relation entre le terme préexponentiel S_0 de l'équation (I.10) et l'énergie d'activation apparente de gonflement du PDMS RTV141 ($-E_a/R$) pour différents liquides.

L'origine des écarts observés tient probablement au fait que la corrélation $E_{aS} = \Delta H_s$ a été établie, à l'origine, pour la sorption de gaz dans les polymères [22]; dans ce cas, le faible gonflement engendré associé à un mélange aléatoire permettent effectivement de prédire la variation du gonflement avec la température à partir de la chaleur de mélange. Les résultats que nous avons obtenus avec des liquides montrent que d'autres types de facteurs entrent probablement en compte. La résistance mécanique du réseau au gonflement ou la non idéalité du mélange sur le plan entropique pourraient, par exemple, être à l'origine des écarts observés.

Une autre corrélation entre l'énergie d'activation du gonflement E_{aS} et le paramètre de solubilité du liquide δ a été recherchée, en partant du fait que l'enthalpie de mélange partielle peut également être estimée à partir des paramètres de solubilité selon:

$$\Delta H_s = V_s \cdot \phi_p^2 \cdot (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (I.11)$$

La Figure I.16a montre une tendance assez régulière pour l'ensemble des liquides étudiés; une courbe à maximum est obtenue, le changement de pente correspondant approximativement au paramètre de solubilité du PDMS. Une fonction empirique du type:

$$E_{aS} = k_1 + k_2 \cdot (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (I.12)$$

(avec k_1 et k_2 des constantes arbitraires) permet une description approximative de la variation de E_{aS} avec δ_s . Il semble donc que, bien que l'égalité théorique entre les chaleurs de mélange et l'énergie d'activation de gonflement soit erronée, une relation empirique puisse être établie entre cette dernière et le paramètre de solubilité du liquide; un solvant polaire (δ_s élevé) présentera une forte variation du gonflement avec la température, alors que, pour les hydrocarbures (δ_s proche de δ_p) le gonflement varie peu avec ce paramètre. La connaissance d'une règle simple permettant d'apprécier qualitativement l'importance de la température sur le gonflement du PDMS par un liquide pur, peut être utile; l'absence de travaux similaires pour d'autres matériaux polymères (ou d'autres types de PDMS), ne nous permet malheureusement pas de valider cette corrélation purement empirique à d'autres systèmes.

D'autre part, l'énergie d'activation équivalente E_a du gonflement semble également liée au terme préexponentiel S_0 (Figure I.16 b). Une corrélation empirique du même type ($E_a = f(D_0)$) a été établie par Blume pour les énergies d'activation de diffusion de différents composés dans le PDMS [40]; aucune explication n'a cependant pu être avancée pour justifier de ce type de relation.

Nous venons de voir que le gonflement d'une membrane PDMS varie énormément avec la nature et la température du liquide mis à son contact; la théorie des paramètres de solubilité, sur la base d'hypothèses simplificatrices extrêmes, permet de résumer utilement ces variations, à l'aide d'un critère unique (δ). Nous allons maintenant chercher à mettre en relief les principaux facteurs de variation influant sur l'extraction d'organiques par pervaporation.

I.5 Essais préliminaires de pervaporation

5.a Influence de la nature du film silicone utilisé sur les performances obtenues en pervaporation

Afin de discerner l'origine des différences de flux et de sélectivité obtenus avec différentes membranes PDMS (Figure I.6), nous avons comparé quatre membranes différentes, présentées dans le Tableau I.11. Le n-butanol a été choisi comme composé organique à extraire, et une plage complète de concentration a été étudiée, afin de mettre en évidence d'éventuelles différences de comportement en présence de gonflements importants. Cette étude permet donc d'étudier plusieurs caractéristiques des films silicone: fournisseur, mode de préparation (enduction, irradiation), présence ou absence de charges, mode de réticulation (hydrosilylation ou irradiation de groupement acrylates).

Parallèlement, les spectres FTIR de ces quatre films sont présentés à la Figure I.17. La présence des groupements acrylates dans le film obtenu par irradiation apparaît clairement (pic à 1750 cm^{-1} caractéristique des groupements carbonyles), alors que la membrane Rhône-Poulenc présente des groupements silanes résiduels (pic à 2100 cm^{-1}), à la différence des membranes GE et Dow obtenues selon une méthode de réticulation similaire.

Les principales conclusions de cette étude comparative sont (Figure I.18):

- les deux membranes chargées (GE et Dow) présentent des performances très proches et ont une tendance moindre à l'augmentation des flux de butanol à fort gonflement (pour des concentrations élevées en butanol); ce dernier point résulte probablement d'un gonflement moins important, consécutif à la présence des charges. En effet, l'incorporation de silice colloïdale augmente fortement le module d'élasticité du PDMS [258], et restreint de ce fait le gonflement du matériau,
- les flux d'eau et de butanol sont à peu près constants dans la lacune de miscibilité; l'activité thermodynamique de l'eau et du butanol dans la charge étant également constantes dans ce domaine [283], cette constatation permet de valider le fait que le potentiel chimique est la force motrice du transport [123],
- le film obtenu par irradiation (GFT) présente une perméabilité à l'eau et au butanol beaucoup plus élevée que celles des autres membranes. Outre sa plus grande perméabilité, ce film présente également la sélectivité plus élevée des quatre membranes testées dans le domaine dilué (1%),
- pour les films préparés par hydrosilylation, le film exempt de charges (RP) est moins perméable que les films chargés (GE, Dow).

Ce dernier point est surprenant: des membranes présentant jusqu'à 30% en poids de silice imperméable ne devraient, a priori, pas présenter des flux supérieurs à ceux d'une membrane dense homogène en PDMS, obtenue selon un procédé de réticulation similaire (cf spectres FTIR). Nous avons cherché à interpréter ce résultat inattendu à l'aide de modèles récents de transfert de matière dans des matrices contenant une certaine fraction volumique de particules imperméables.

Fournisseur	Rhône Poulenc	GFT	General Electric	Silastic Dow Corning
Epaisseur (μm)	40	80	170	175
Densité	1.03	1.06	1.22	1.20
Taux de charge en silice (%)	0	0	31	28
Fabrication	Etalement	Irradiation	"Wet casting"	Etalement
Fonction terminale	vinyl / Silane	acrylate	vinyl / silane	vinyl / silane
Abbréviation	RP	GFT	GE	Dow

Tableau I.11: Récapitulatif des quatres films PDMS utilisés dans une étude comparative d'extraction de *n*-butanol sur une plage complète de concentration.

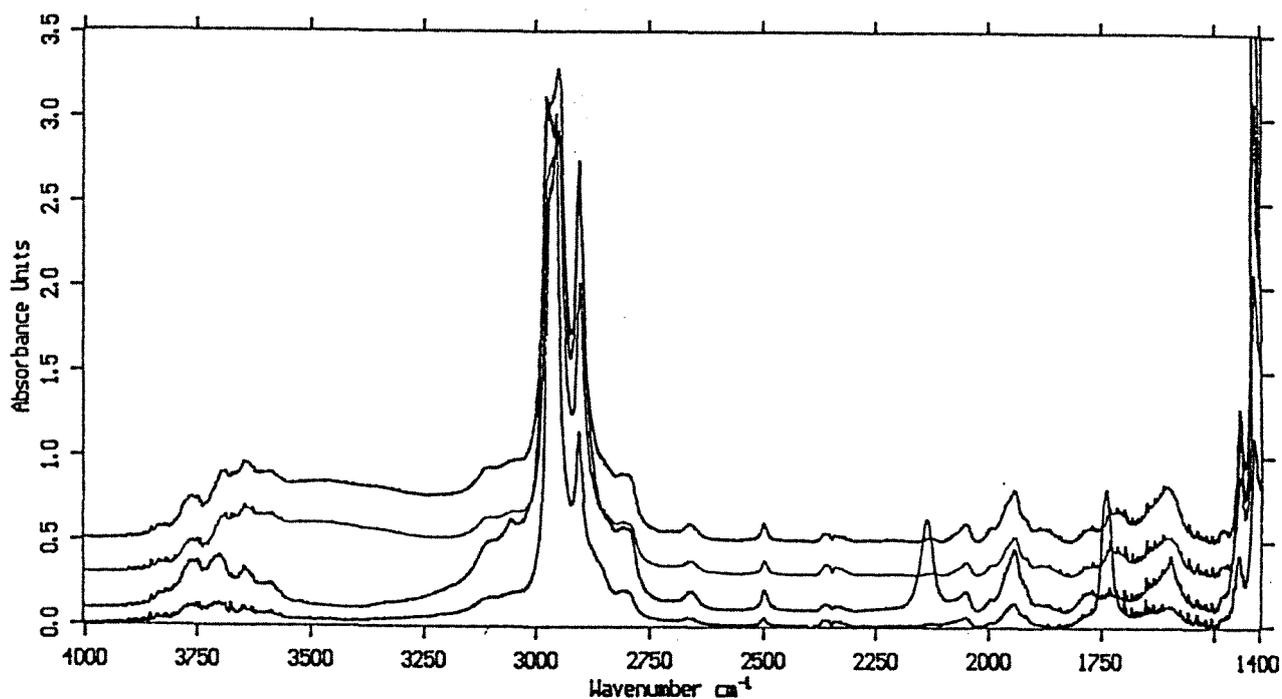
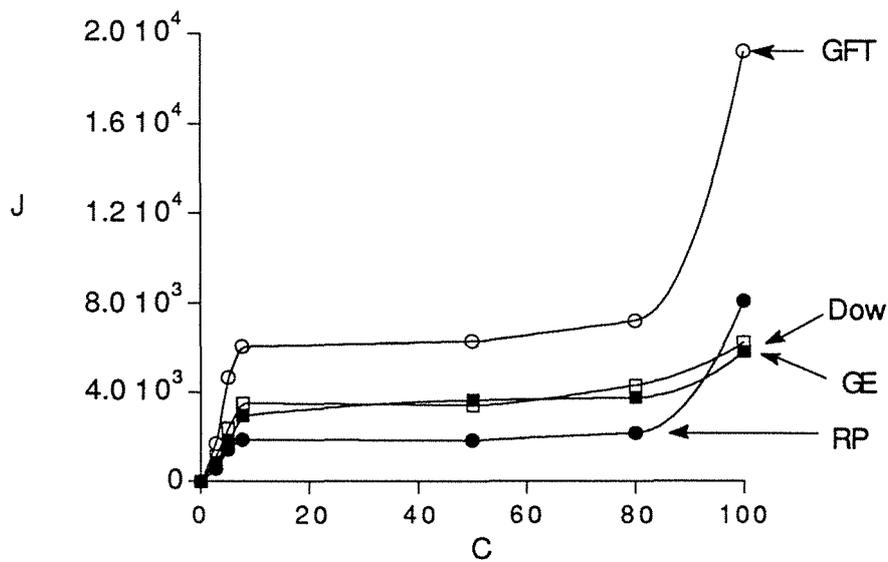
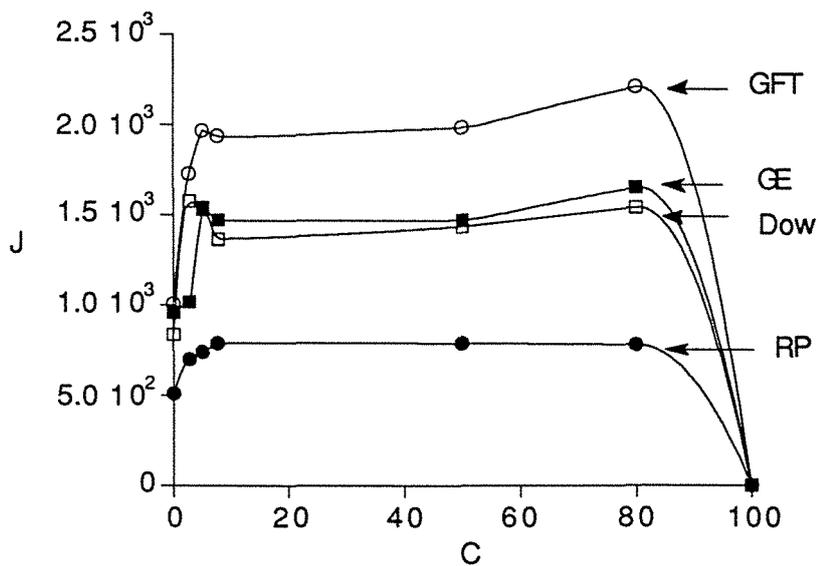


Figure I.17: Spectres FTIR des quatres films PDMS secs testés pour extraire le *n*-butanol en solution aqueuse. De haut en bas: GE, Dow, RP, GFT.



a)



b)

Figure I.18: Flux partiels de *n*-butanol (a) et d'eau (b) à 40°C ramenés à une épaisseur de membrane de 5µm en fonction de la concentration en *n*-butanol dans la charge pour quatre membranes PDMS différentes.

Ce problème a déjà été abordé de manière qualitative par Paul et Kemp pour le PDMS (influence de la teneur en silice sur la perméabilité d'hydrocarbures [251]). Un modèle rigoureux permettant d'analyser l'influence d'obstacles imperméables sur le flux d'un pénétrant dans une matrice hétérogène a été développé récemment par Cussler [81]. Le calcul est basé sur l'augmentation du chemin diffusionnel induite par les obstacles, exprimée dans un facteur de tortuosité ζ . Le calcul de la probabilité de contact entre la molécule diffusante et une charge imperméable (en supposant une distribution aléatoire des charges dans la matrice) permet d'aboutir à une expression donnant la variation relative du flux (J_f / J_o) avec la teneur en charges (ϕ_f):

$$\frac{J_f}{J_o} = \left(1 + \zeta \frac{\phi_f^2}{1 - \phi_f} \right)^{-1} \quad (I.13)$$

Nous avons représenté à la Figure I.19 la variation du flux relatif avec la teneur en charge pour différents facteurs de tortuosité; des allures très différentes sont obtenues, pouvant conduire dans certains cas ($\zeta = 0.01$) à une constance du flux relatif même pour de très fortes fractions volumiques de charges. Le fait que la perméabilité des films chargés GE et Dow soit supérieure à celle du film RP ne pourrait donc provenir que d'une perméabilité intrinsèque supérieure, pour des raisons mal définies; la présence de groupements silanes résiduels dans la membrane RP, à la différence des deux autres films, pourrait être une des raisons. D'une manière générale, il faut noter que des effets inattendus sont souvent obtenus concernant la perméabilité de films chargés de particules imperméables. De Naylor mentionne par exemple des augmentations de perméabilité à l'oxygène de films de polyéthylène chargés de particules de carbonate de calcium [84]; ces effets sont supposés provenir de la faible compatibilité chimique entre le polymère et la charge, qui induit la formation de vides à l'interface polymère / particule.

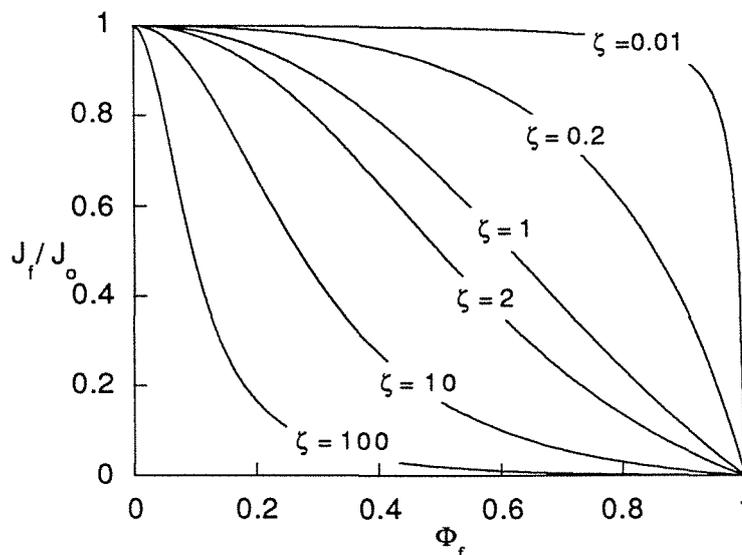


Figure I.19: Influence de la teneur en charge inerte (ϕ_f) d'une barrière polymère sur le flux réduit d'un pénétrant (J_f/J_o = flux effectif / flux en absence de charge), pour différentes valeurs du facteur de tortuosité ζ , d'après le modèle de Cussler [81].

Cet argument peut difficilement être avancé pour le mélange silice / PDMS, pour lequel l'affinité entre les deux composés est forte [241]. Most observe en effet une diminution progressive de la perméabilité de films PDMS à l'éthyl p-aminobenzoate avec la teneur en silice [221].

La conclusion principale des résultats présentés ci-dessus reste la supériorité, en terme de perméabilité et de sélectivité pour l'extraction de n-butanol, des films PDMS obtenus par irradiation, comparativement aux films obtenus par une réticulation de type hydrosilylation. Plusieurs travaux ont déjà mis en relief le comportement particulier des films PDMS irradiés tant sur le plan résistance mécanique [315], que degré de réticulation [310]. Ce résultat est probablement à rapprocher des essais effectués par Psaume qui ont montré une nette supériorité des films PDMS obtenus par plasma, comparativement à ceux obtenus par enduction [264].

5.b Influence de la nature du composé organique sur les flux obtenus en pervaporation

Le type de membrane PDMS employé déterminant fortement les performances en pervaporation, nous avons cherché dans un deuxième temps à examiner l'influence de la nature du composé organique extrait sur les flux de pervaporation mesurés avec un même film. Les flux de pervaporation à travers un film GFT obtenus avec les quatre isomères du butanol et l'éthanol dans le domaine dilué à 40°C ont été déterminés. Les résultats sont présentés à la Figure I.20. Le flux d'eau reste quasiment inchangé pour l'ensemble des mesures, alors que les flux d'organique varient linéairement avec la concentration en alcool dans la charge; cette observation a déjà été rapportée sur des systèmes similaires [57]. Par contre, la pente du flux d'organique varie fortement d'un composé à l'autre, et diminue lorsqu'un alcool totalement miscible à l'eau est pervaporé. Ce résultat recoupe les observations réalisées auparavant pour l'ensemble des composés organiques: *un alcool, comme tout composé organique, semble être d'autant mieux extrait qu'il est peu soluble à l'eau.* Cette particularité ayant pour origine les caractéristiques thermodynamiques du mélange à séparer (équation I.1), nous avons cherché à comparer les résultats de flux avec l'allure des activités de l'eau et de l'alcool dans la solution à 40°C. Les résultats des calculs (effectués avec la méthode NRTL) sont présentés à la Figure I.20.c; une concordance qualitative correcte est obtenue. La constance du flux d'eau provient donc du fait que l'activité de l'eau est quasiment inchangée (environ un), dans les solutions diluées d'alcool. D'autre part, l'ordre d'extraction préférentiel des alcanols à travers le film silicone correspond à l'ordre de leurs coefficients d'activité à dilution infinie en solution aqueuse (Figure I.20.c). Ce résultat tend à montrer que le gradient d'activité joue un rôle prépondérant dans l'expression du transfert de matière et que, par conséquent, la perméabilité du PDMS varie peu d'un constituant à l'autre dans la série testée. Il montre également l'intérêt de comparer les résultats obtenus sur la base des activités des espèces dans le mélange et non pas sur leur concentration. Enfin, cette étude montre que le gonflement du PDMS dans le liquide pur ne permet pas de prédire l'efficacité de pervaporation; en effet, l'ordre de gonflement dans les alcanols purs (t-BuOH > s-BuOH > i-BuOH > n-BuOH > EtOH) est totalement différent de l'ordre d'extraction préférentiel par pervaporation; une étude plus détaillée du transport est donc nécessaire si l'on veut déterminer les principaux facteurs de variation du flux d'un alcool dans une membrane en PDMS.

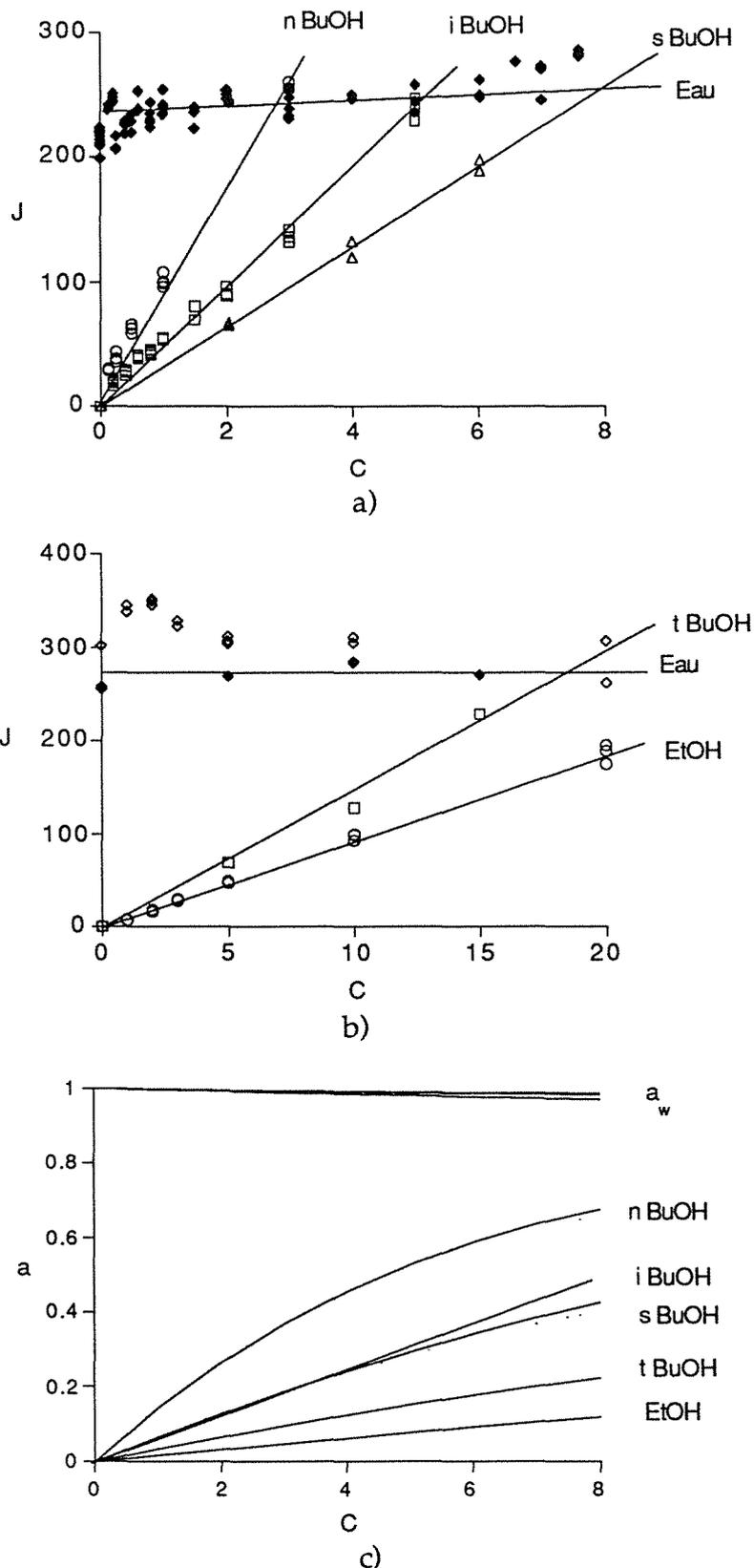


Figure I.20: a) et b): Flux partiels d'eau (losanges) et d'alcool (autres symboles) obtenus en solution diluée par pervaporation à 40°C à travers un film PDMS dense GFT d'épaisseur 80 μm en fonction de la fraction massique en alcool dans la charge (%).
 c): Activité thermodynamique de l'eau (a_w) et des alcools en solution aqueuse diluée à 40°C en fonction de la concentration. Calculs effectués par la méthode NRTL.

5.c Comparaison des flux d'un même constituant dans deux mélanges différents

Nous avons cherché à voir dans un dernier temps l'influence de la nature du co-soluté dans le mélange liquide sur le flux d'un composé en pervaporation. Pour ce faire, des mesures de pervaporation ont été effectuées sur un mélange éthanol / butanol et le flux d'éthanol obtenu a été comparé à celui obtenu avec un mélange eau / éthanol; la membrane utilisée étant toujours un film GFT homogène. Les résultats sont présentés sur la Figure I.21. Le calcul de l'activité de l'éthanol dans les deux mélanges a été effectué par la méthode NRTL. Il semble que la nature du co-soluté du mélange (eau dans un cas, n-butanol dans l'autre) affecte peu le flux d'éthanol. Ce résultat peut être interprété, en première analyse, comme résultant de l'absence de couplage de flux entre l'éthanol et le deuxième constituant du mélange. Si tel est le cas, les flux partiels de pervaporation d'un mélange multicomposants pourraient être prédits en se basant simplement sur l'activité thermodynamique du constituant dans le mélange.

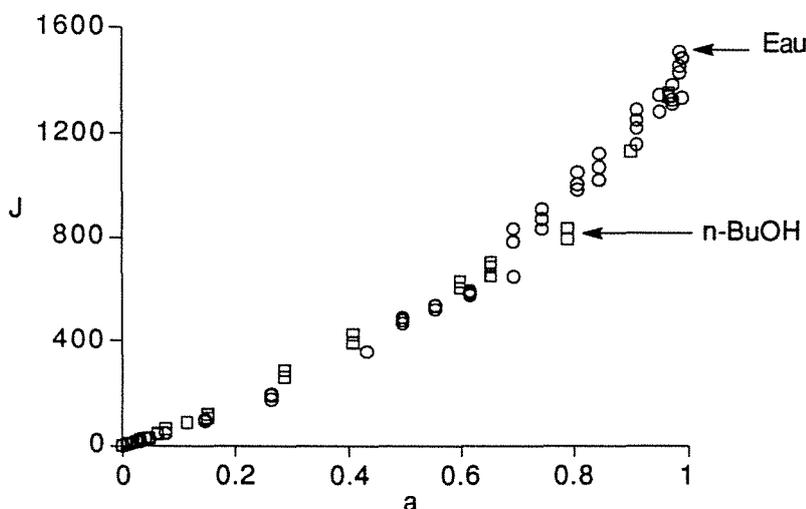


Figure I.21: Flux partiels d'éthanol à 40°C à travers une membrane PDMS GFT de 80 μ m d'épaisseur en fonction de l'activité de l'éthanol dans la charge pour un mélange aqueux et pour un mélange éthanol/ n-butanol.

Ce résultat, bien qu'il recoupe les rares observations effectuées sur la pervaporation de mélanges ternaires [342], est encore purement hypothétique et doit être vérifié; dans l'affirmative les études de cas réels d'extraction d'organiques seraient grandement simplifiées. Ainsi, dans le cas de la fermentation acéto-butylique, une quantité non négligeable d'éthanol est produite par les microorganismes [125, 128], induisant une chute de l'activité du n-butanol dans la charge (en effet, l'ajout d'une faible quantité d'éthanol dans un mélange aqueux de n-butanol permet de rendre le mélange totalement miscible). Dans ce cas, l'influence de la concentration d'éthanol dans le moût de fermentation sur le flux de pervaporation du n-butanol pourrait être simulée à partir des calculs d'équilibre thermodynamique du mélange ternaire eau / éthanol / n-butanol.

I.6 Conclusion et définition du sujet d'investigation proposé

La revue de littérature, présentée dans la première partie de ce chapitre, nous a permis de distinguer *deux types de verrous technologiques* limitant les applications de l'extraction d'organiques par pervaporation à l'heure actuelle: *conception du module de pervaporation* pour les composés organiques peu solubles dans l'eau, *élaboration de matériaux membranaires* aptes à extraire efficacement un composé donné, pour les composés hydrophiles. Bien que le premier cas de figure puisse être abordé par des corrélations classiques de transfert de matière [268-269], la conception rationnelle de pervaporateurs optimisés sur le plan transfert de matière et de chaleur exige encore de nombreux travaux [68]; des effets subtils ont pu être mis en évidence dans des modules pilotes de fibres creuses par exemple, suite aux gradients d'activité et de pression dans le compartiment aval [10].

Pour ce qui concerne le deuxième axe de développement, peu d'études ont été consacrées à l'étude détaillée du processus de transport pervaporatif d'un composé hydrophile dans un matériau adapté à l'extraction d'organiques. L'extraction de composés polaires (alcools, cétones) de solutions aqueuses présente pourtant des perspectives d'application prometteuses [19]; il semble donc intéressant d'étudier en détail le transfert de matière de composés polaires dans un matériau membranaire présentant des caractéristiques de flux et de sélectivité optimales.

Pour mieux cerner le travail à réaliser dans cette optique générale, des essais préliminaires ont été effectués et permettent de dégager quelques conclusions:

sur le choix d'un matériau adapté à l'extraction d'organiques

- le polydiméthylsiloxane (PDMS) offre un bon compromis global flux / sélectivité pour l'extraction de n-butanol de solutions aqueuses,
- des performances différentes peuvent être obtenues selon le mode de préparation du film PDMS, la préparation par irradiation offrant un avantage certain,
- la présence de charges inertes (silice colloïdale) jusqu'à une teneur de 30%, ne semble pas affecter de façon notable la perméabilité d'une membrane en PDMS,
- l'incorporation d'adsorbants microporeux (zéolithes) ou de phases hydrophobes (polyphénylsiloxanes) permet d'améliorer la sélectivité de pervaporation sans diminuer trop fortement le flux total.

L'utilisation de matériaux membranaires hétérogènes, contenant des particules minérales (inertes ou poreuses) s'est révélé prometteur sur le plan pratique, mais d'une étude extrêmement complexe; nous aborderons donc les travaux ultérieurs, à caractère fondamental, avec un élastomère polydiméthylsiloxane bicomposant exempt de charges, et offrant une résistance mécanique suffisante. Le système bicomposant RTV 141, produit par Rhône Poulenc, remplit ces conditions et a été par conséquent retenu. Il offre l'avantage supplémentaire d'être disponible en grande quantité, ce qui permet de préparer avec le même matériau des échantillons de masse importante (35 g) pour des études de sorption, ou des films homogènes d'une centaine de μm pour des mesures en pervaporation. Les particularités de ce mélange bicomposant, abordées dans ce chapitre par une étude de gonflement par divers solvants, seront détaillées dans le chapitre matériels et méthodes.

sur le gonflement du PDMS par des liquides purs

- la théorie des paramètres de solubilité permet de classer avantageusement les solvants par ordre d'importance de gonflement du PDMS par un liquide pur,
- l'ordre de gonflement du PDMS par des liquides correspond qualitativement à l'ordre d'extraction préférentielle de ces composés par pervaporation, à savoir: hydrocarbures > esters > cétones > alcools > eau,
- le gonflement du PDMS par un liquide peut être fortement affecté par la température, et ce d'autant plus que le liquide est un mauvais solvant du PDMS,
- l'énergie d'activation du gonflement du PDMS dans un liquide pur peut être corrélée empiriquement au paramètre de solubilité du solvant, mais diffère de la chaleur partielle molaire de mélange.

sur l'extraction d'alcanols à travers une membrane PDMS

- un alcool, comme tout autre composé organique, semble être d'autant mieux extrait par pervaporation qu'il est peu soluble dans l'eau,
- pour les isomères du butanol, l'ordre d'extraction préférentielle par pervaporation diffère de l'ordre de gonflement dans le liquide pur; ce critère simple présente donc un pouvoir prédictif limité.
- pour les alcools partiellement miscibles à l'eau étudiés (n, i et s-butanol), les flux partiels d'eau et d'alcool restent constants dans la lacune de miscibilité. Ce résultat confirme le fait que le potentiel chimique est la force motrice du transport pervaporatif (l'activité des deux espèces d'un mélange est inchangée dans une lacune de miscibilité),
- le flux du composé organique est proportionnel à sa concentration dans la charge, alors que le flux d'eau reste quasi constant dans la plage de miscibilité à l'eau,
- les deux observations précédentes reflètent qualitativement les caractéristiques de l'équilibre thermodynamique du mélange aqueux (courbe activité = f (concentration) pour les isomères du butanol et l'éthanol),

sujet de recherche retenu

Le flux d'eau à travers le PDMS variant peu d'un composé à l'autre pour une concentration d'organique faible, le problème clé du dimensionnement d'un pervaporateur sera, dans un premier temps, la *prédiction de la pente du flux du composé organique*. Cette variable va conditionner à elle seule les performances de l'opération; nous avons vu cependant qu'elle ne pouvait être correctement prédite sur la seule base du gonflement du PDMS dans le composé organique pur. Une étude détaillée du transport pervaporatif de l'eau et de composés organiques dans le PDMS est donc nécessaire pour atteindre, éventuellement, cet objectif. L'étude d'une série d'alcanols nous semble présenter un intérêt certain, en raison des applications potentielles offertes (production de n-butanol par fermentation par exemple), mais aussi parce qu'il *n'existe pas d'étude détaillée de transport d'une série de composés polaires dans le PDMS*, malgré les nombreuses applications de ce matériau (en pervaporation et ailleurs). Les quelques études de transport pervaporatif dans le silicone datent pour la plupart des années 1970 [21, 22, 320] et concernent systématiquement des composés apolaires, hormis deux travaux de Barrie [23, 24].

Afin de mettre en évidence le rôle respectif de la sorption et de la diffusion dans le transfert pervaporatif, ces deux étapes seront étudiées séparément; les *systèmes binaires* (PDMS / alcanol et PDMS / eau) seront étudiés d'abord, en sorption et en diffusion, pour permettre une interprétation approfondie des résultats, avant de passer à l'étude de pervaporation proprement dite (mettant en jeu un *système ternaire* PDMS / eau / alcanol). D'autre part, les composés seront étudiés sur une plage d'activité la plus complète possible (jusqu'au liquide pur), afin de pouvoir faire ressortir les particularités du système solvant / membrane; cette stratégie d'étude, proposée par Rogers [280], est rarement appliquée. Elle permet pourtant de dégager des conclusions importantes, en dehors des domaines de faibles concentrations, pour lesquels des effets linéaires sont le plus souvent observés.

Une série de sept alcanols, dont les propriétés physico-chimiques sont rassemblées dans le Tableau I.12, sera étudiée en détail (éthanol, n-propanol, isomères du butanol, n-pentanol). Deux isomères supplémentaires du pentanol (alcool isoamylique et néopentyl alcool) seront étudiés en pervaporation, en solution diluée, pour permettre d'établir d'éventuelles corrélations sur les flux partiels. Il est intéressant de noter que les quatre isomères du butanol permettent d'étudier l'effet du caractère hydrophile (de solubilité limitée dans l'eau pour le n-butanol à solubilité totale pour le t-butanol), de la forme de la molécule (de linéaire pour le n-butanol à sphérique pour le t-butanol) et de la volatilité (décroissant du t-butanol au n-butanol) sur un même composé. Cette particularité a déjà été mise à profit pour des études de transport dans des membranes d'osmose inverse [98, 183, 207] et de manière plus ponctuelle en pervaporation [46].

	Eau	EtOH	PrOH	n BuOH	i BuOH	s BuOH	t BuOH	n PeOH	i PeOH	t PeOH
Fonction		Primaire	Primaire	Primaire	Primaire	Secondaire	Tertiaire	Primaire	Primaire	Primaire
Forme		Linéaire	Linéaire	Linéaire	-----> Sphérique			Linéaire	Ramifié	Sphérique
M (g . mole ⁻¹)	18.0	46.1	60.1	74.1	74.1	74.1	74.1	88.1	88.1	88.1
V (cm ³ . mole ⁻¹)	18.0	58.4	74.7	91.53	92.44	91.73	93.98	108.2	108.8	112.6
T _{eb} (°C)	100	79	97	117.25	108.1	99.5	82.3	137.8	130.5	113.5
Sol. dans Eau à 40°C (% massique)	—	∞	∞	7.08	7.5	18	∞	1.9	2.2	2.7
Sol. Eau dans ROH à 40°C (%)	—	∞	∞	20.62	17.3	36.5	∞	11.1	10.5	9.2
γ [∞] 40°C	—	4.2	15.7	37.9	28.9	28.3	14.2	108.5	67.1	14.8
P* 40°C (mm Hg)	55.2	134.3	51.9	18.2	31.3	44.3	101.2	7.4	9.4	43.6
ΔH _v (J.g ⁻¹)	2453	856	687	591.6	578.8	562.7	535.8	505	441	—
C _p (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	4.17	2.43	2.34	2.44	2.53	2.81	3.03	2.98	2.28	2.69

Tableau I.12: Caractéristiques physico-chimiques des composés étudiés. D'après [136, 256, 274, 283, 285, 307, 317, 346]

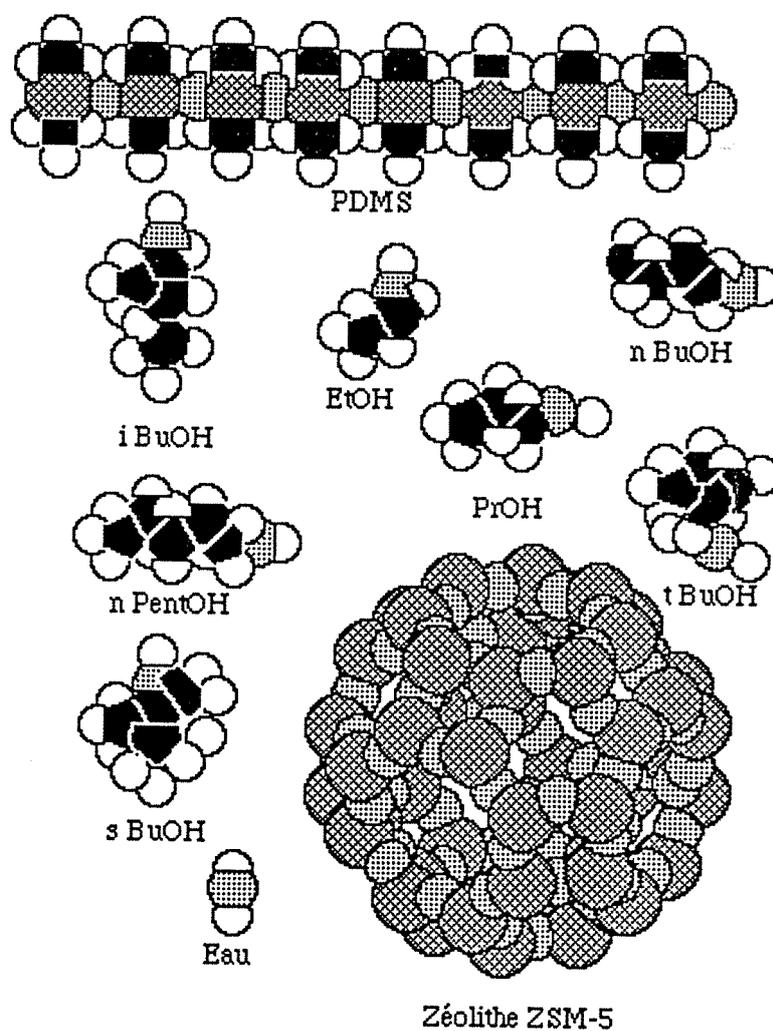


Figure 1.22: Modèles moléculaires des différentes molécules de solvant étudiés dans ce travail comparées à une chaîne polymère (PDMS) et à un adsorbant minéral microporeux (zéolithe ZSM-5).

Chapitre II

Matériels et Méthodes

II. 1 Préparation de membranes de PDMS avec le système bicomposant Rhône Poulenc 141

Le système bicomposant RTV 141 de Rhône Poulenc fait appel à une réticulation par hydrosilylation en présence de sels de platine. La partie A (viscosité à 25°C: environ 3200 mPa.s) utilisée à raison de 10 parties, contient un mélange de chaînes siloxaniques, de masse molaire voisine de 3000, fonctionnalisées par des groupements vinyliques terminaux et latéraux; la partie B (viscosité à 25°C: environ 500 mPa.s), utilisée dans le mélange à raison d'une partie, contient des sels de platine et un mélange de chaînes siloxaniques et de composés cycliques fonctionnalisés par des groupements de type silane. Ces caractéristiques apparaissent clairement sur les spectres infra-rouge de chacune des deux parties présentés à la Figure II.2.

Le mélange intime des parties A et B provoque une réticulation par polyaddition (sans dégagement de volatils) qui s'effectue en 24h à 25°C, ou 30 minutes à 150°C. Le mélange est dégazé sous vide quelques minutes pour éviter l'inclusion de bulles d'air, avant d'être étalé pour former un film. Les principales caractéristiques de l'élastomère ainsi formé sont sa très grande transparence (due à l'absence de charges et qui le font employer pour des moulages) et sa bonne résistance mécanique. Les spectres FTIR révèlent la présence de groupements silanes résiduels dans le film même après une durée de réticulation suffisamment importante pour être supposée achevée. Ceux-ci peuvent être en grande partie extraits en faisant gonfler le film dans un bon solvant (tétrachlorure de carbone par exemple) et en le séchant ensuite sous vide jusqu'à poids constant; une perte de poids de l'ordre de 3 % est alors observée, reflétant la quantité de composé B n'ayant pas réagi. Ce comportement est classique des réactions d'hydrosilylation: Bershad *et al.* ont obtenu des taux d'extraction similaires (variant de 2 à 5%) avec un élastomère bicomposant fabriqué selon un processus identique [33]. Il convient tout de même de noter que cette procédure ne permet pas une extraction complète; le spectre FTIR d'un film séché et gonflé à plusieurs reprises dans le CCl₄ montre en effet un pic non nul à la longueur d'onde caractéristique à 2100 cm⁻¹ (Figure II.1).

Solvant	Perte de poids (%)
CCl ₄	3.25
CHCl ₃	2.75
Pentane	3.04
Benzène	3.11
Toluène	2.13
Acétate d'éthyle	2.96
Méthyléthylcétone	2.96
n-Butanol	1.73
Acétone	2.45

Tableau II.1: Perte de poids de films PDMS RTV 141 après gonflement à 40°C dans divers solvants et séchage sous vide jusqu'à poids constant. Les valeurs obtenues correspondent à la valeur moyenne sur trois échantillons.

II.2 Spectroscopie Infra-rouge

Les spectres vibrationnels d'un polymère fournissent des données importantes sur sa structure chimique, ainsi que sur la configuration et l'organisation spatiale des chaînes qui le composent. Les spectres IR de membranes sèches ou gonflées par un solvant ont été effectués à l'aide d'un spectromètre Bruker IFS-85 à Transformée de Fourier avec une résolution de 2 cm^{-1} ; l'échantillon est placé entre deux cristaux de fluorure de calcium (CaF_2) pour minimiser les pertes éventuelles de solvant par évaporation et 128 balayages sont effectués en une minute environ.

Les pics caractéristiques des silicones sont donnés dans le Tableau II.2.

Groupement	Fréquence (cm^{-1})
Si-OH	3680 ± 10
Si-CH ₃	1255 / 1450
Si-H	2360-2100
R-CH=CH ₂	3050-3100
C=O	1750-1650

Tableau II.2: Principales fréquences caractéristiques des polyorganosiloxanes dans le domaine infra-rouge.

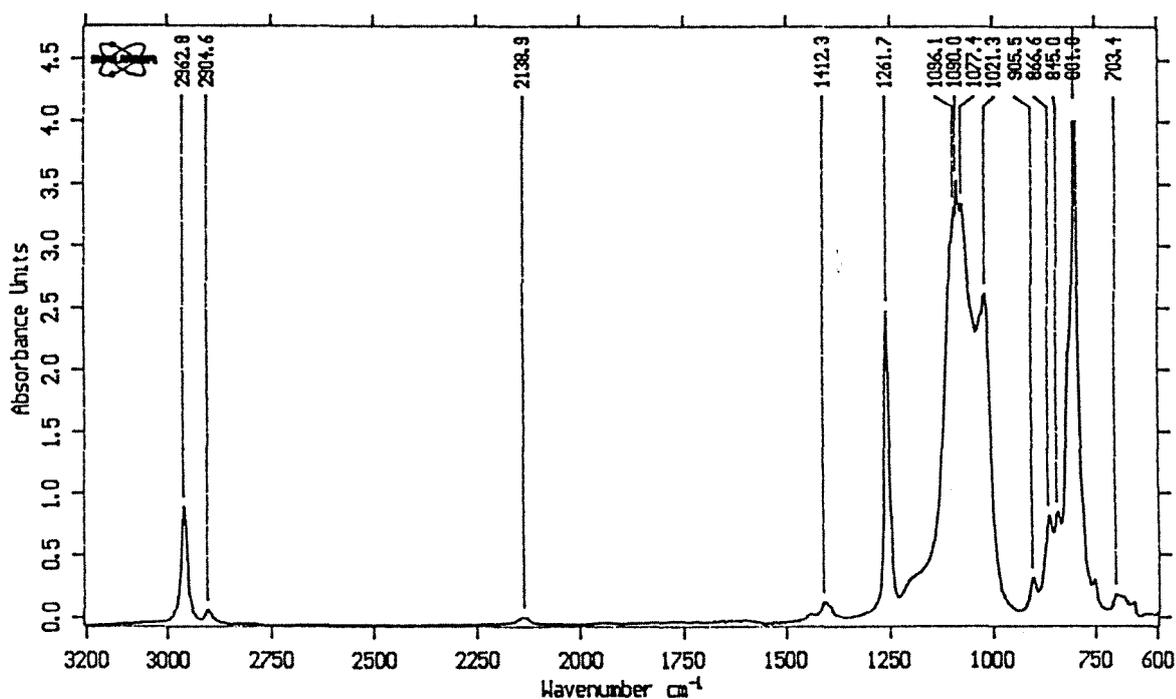
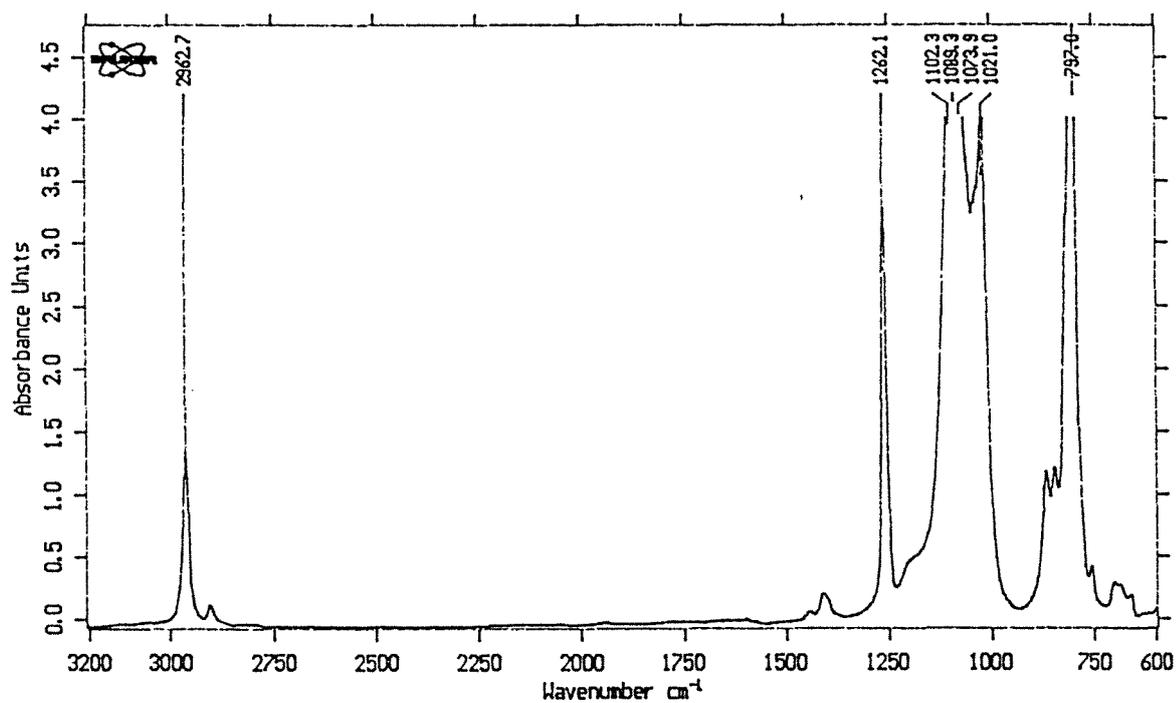
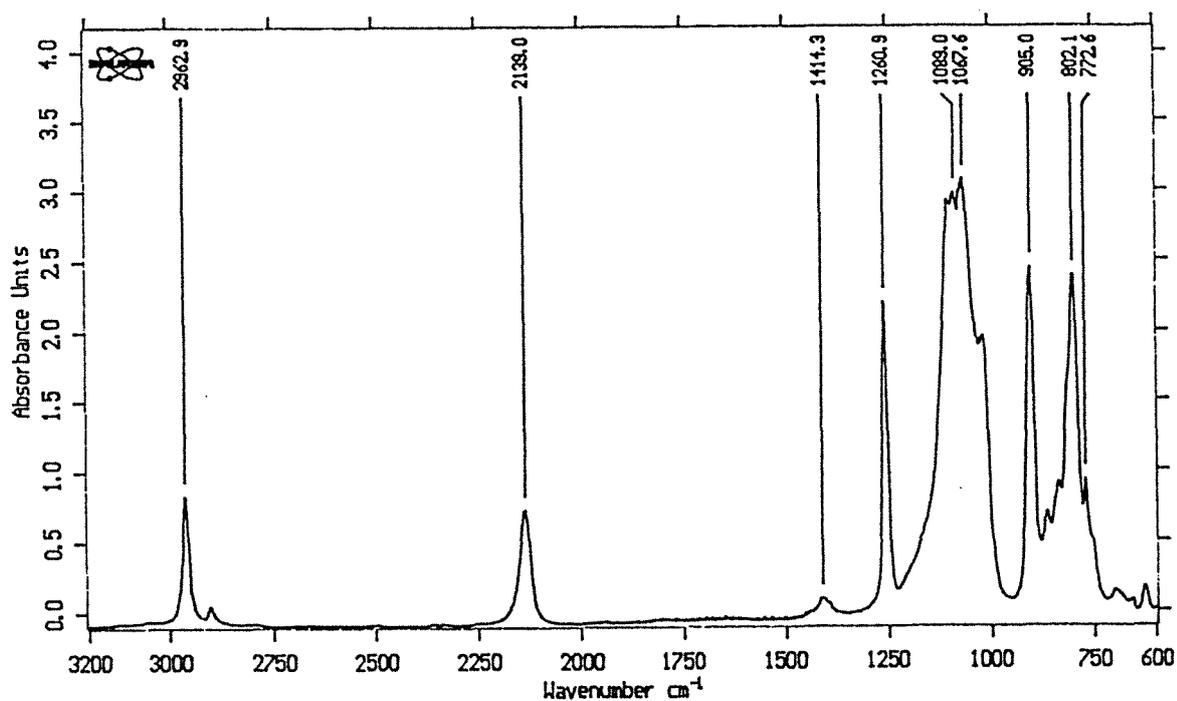


Figure II.1: Spectre FTIR d'un film PDMS RTV 141 réticulé 24 heures à 40°C après plusieurs extractions par gonflement dans le tétrachlorure de carbone.



a)



b)

Figure II.2 :

Spectres FTIR

a) de la partie A du système biconstituant RP 141
 b) de la partie B du système biconstituant RP 141

II.3 Calorimétrie

Les mesures de chaleur de mélange du PDMS non réticulé (Rhône Poulenc RTV 141A) avec divers solvants ont été effectuées au Laboratoire de Thermodynamique Chimique Appliquée de l'ENSIC à l'aide d'un calorimètre Setaram G11. Les deux cellules de mesures (référence et échantillon) sont identiques. La cellule de référence ne contient que l'huile silicone (masse environ 3g). Une masse connue de solvant est ajoutée à la coupelle de la cellule de mesure (volume environ 0.5cm^3), puis est recouverte d'un couvercle intermédiaire coulissant et d'une couche de mercure d'environ 15g. Le deuxième constituant du mélange (silicone) est alors déposé sur la couche de mercure (masse environ 2g). Les deux cellules sont montées dans l'enceinte de mesure et la montée en température programmée jusqu'à la température de mesure (40°C). Lorsque l'équilibre thermique est atteint (durée environ 2h), l'enceinte de mesure est retournée pendant plusieurs minutes, afin de provoquer le mélange intime des deux constituants. Après retour à l'équilibre, l'enceinte de mesure est à nouveau agitée, afin de vérifier l'intégrité de l'opération de mélange, et le pic de chaleur obtenu est intégré. La Figure II.3 montre un thermogramme.

Des essais préliminaires ont été effectués sur un mélange PDMS / toluène afin de tester la validité de la méthode. La valeur obtenue à 40°C avec l'huile RTV 141A ($7.28\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) est proche de celle rapportée dans la littérature [66] à 25°C avec une huile Dow Corning de viscosité légèrement supérieure ($6.74\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

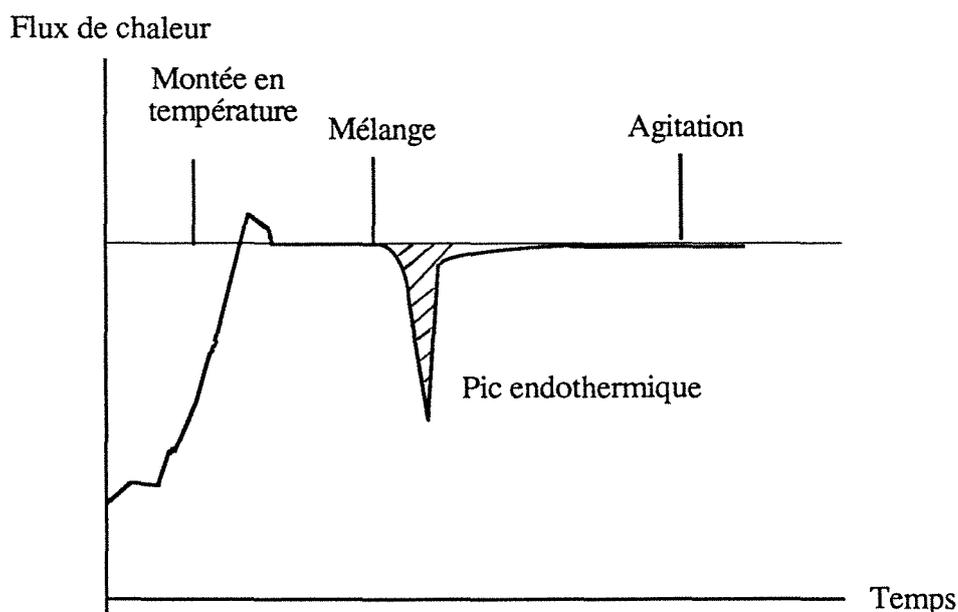


Figure II.3 : Représentation schématique d'un thermogramme obtenu avec le calorimètre Sétaram G11. La surface du pic hachuré est intégrée par microordinateur et la chaleur dégagée ou fournie est ramenée à la masse de l'échantillon pour obtenir la chaleur de mélange.

II.4 Gonflement et détermination des isothermes de sorption

Le gonflement G d'un polymère est défini comme le rapport entre la masse de liquide absorbée dans le film et la masse de polymère sec. Pour la détermination du gonflement dans un solvant pur, un échantillon de PDMS, préalablement séché sous vide, est pesé au milligramme sur une balance de précision et plongé dans un flacon contenant le solvant pur. L'ensemble est maintenu à température constante en étuve jusqu'à obtention de l'équilibre (masse de l'échantillon constante). Le film gonflé est alors pesé après avoir été rapidement essuyé. Le coefficient de variation des mesures est de l'ordre de 1% (variation relative) mais il peut atteindre des valeurs plus élevées (jusqu'à 7%) pour des solvants très volatils (éther par exemple) en raison des pertes induites par l'évaporation du solvant lors de la pesée.

La détermination des isothermes de sorption a été effectuée comme suit: des échantillons de membrane préalablement séchés sous vide (masse m_0 comprise entre 5 et 10g, épaisseur 4 à 6 mm) sont plongés dans un flacon contenant 200 ml de liquide de composition connue (1 à 99% en masse d'alcool) et thermostaté à 40°C en étuve. A intervalles réguliers (toutes les 48 heures environ), la membrane est rapidement séchée avec du papier buvard et pesée (masse m). Lorsque l'équilibre est atteint (m constant), soit après 5 à 20 jours selon le pénétrant et l'épaisseur de l'échantillon, la membrane, séchée rapidement au buvard, est placée dans un flacon relié à une pompe à vide, et les vapeurs extraites sont piégées dans un récipient refroidi à l'air liquide; la manipulation (désorption) est stoppée lorsque la membrane est revenue à son poids sec (en moyenne après 24 heures sous vide). L'échantillon peut être éventuellement chauffé par un bain marie à 80°C pour accélérer la désorption. La composition du liquide désorbé est déterminée par chromatographie en phase gazeuse; pour les alcools partiellement miscibles à l'eau, une faible quantité d'éthanol anhydre est ajoutée au liquide recueilli jusqu'à solubilisation totale.

Le montage de l'installation de désorption, présenté à la Figure II.4, est semblable à celui employé classiquement par d'autres auteurs [32, 238].

Les fractions volumiques occupées par les pénétrants (eau et organique) sont ensuite calculées, ainsi que le gonflement massique G , selon:

$$G = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (\text{II.1})$$

$$\phi_i = \frac{m_i}{\rho_i} / \sum \frac{m_i}{\rho_i} \quad (\text{II.2})$$

La précision obtenue sur les valeurs de fractions volumiques varie selon l'importance du gonflement. Pour des fractions volumiques supérieures à 1%, le coefficient de variation est de l'ordre de 1%, dans le cas contraire (sorption d'eau dans le PDMS par exemple), des variations plus importantes sont observées, pouvant atteindre 15%.

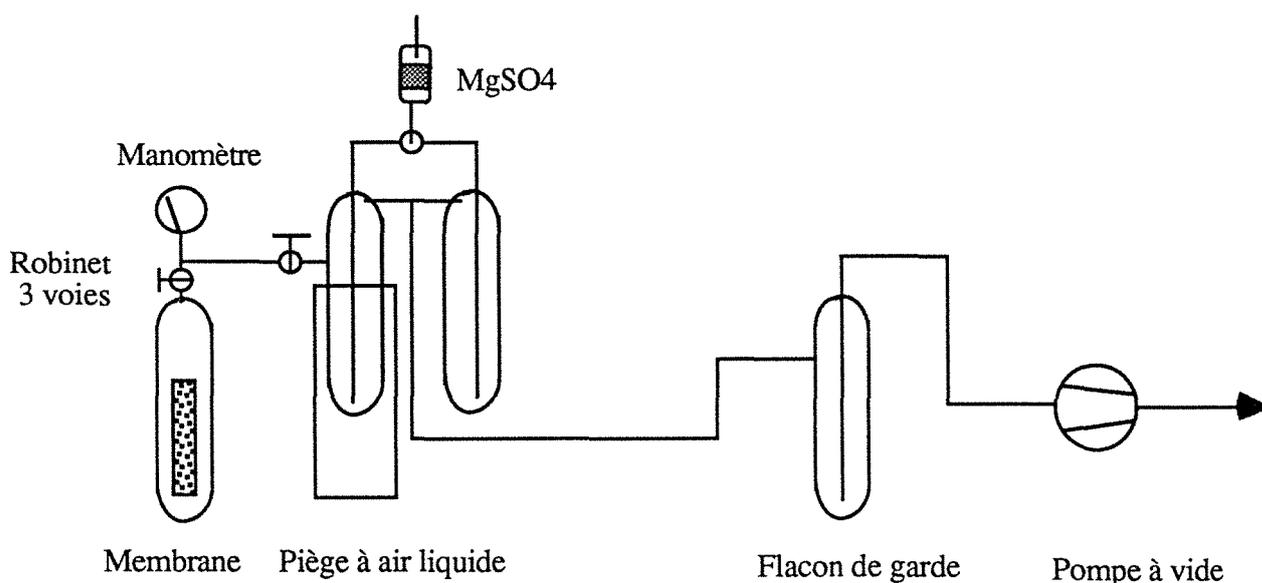


Figure II.4: Représentation schématique du montage employé pour déterminer les quantités d'eau et d'alcool sorbées à l'équilibre dans une membrane.

II.5 Pervaporation

La détermination des flux d'eau et d'alcool à travers les membranes a été réalisée à l'aide d'un dispositif automatisé, mis au point au laboratoire, et représenté schématiquement à la Figure II.5. Ce type de montage est particulièrement adapté à la mesure de flux de matière faibles (comme c'est le cas, par exemple, pour le flux d'eau à travers des membranes hydrophobes). D'autre part, la fréquence élevée des mesures permises par cet appareillage (3 à 6 par heure) facilite la répétition des mesures (nécessaire pour estimer l'erreur), et permet de s'assurer que le système est effectivement en régime permanent. Le principe de l'appareil repose sur le prélèvement d'une quantité de pervaporat juste suffisante pour une analyse chromatographique (soit environ 0.6µl) à l'aide d'un dispositif de condensation à air liquide. La masse piégée est dans un second temps vaporisée par réchauffement (à l'aide d'un ruban chauffant enroulé autour de la boucle et maintenu à 100°C), puis entraînée par le gaz vecteur (Hélium) vers l'injecteur du chromatographe (Delsi Instruments) après une durée choisie par l'opérateur. Une séquence classique d'analyse chromatographique suit, au cours de laquelle le signal fourni par le détecteur catharométrique est traité par un convertisseur analogique (Progetec) à gain variable par puissance de deux. Un programme Basic permet ensuite de calculer chaque flux partiel de matière et d'imprimer un rapport d'analyse avant d'enchaîner sur le cycle suivant (prélèvement / vaporisation / injection / analyse).

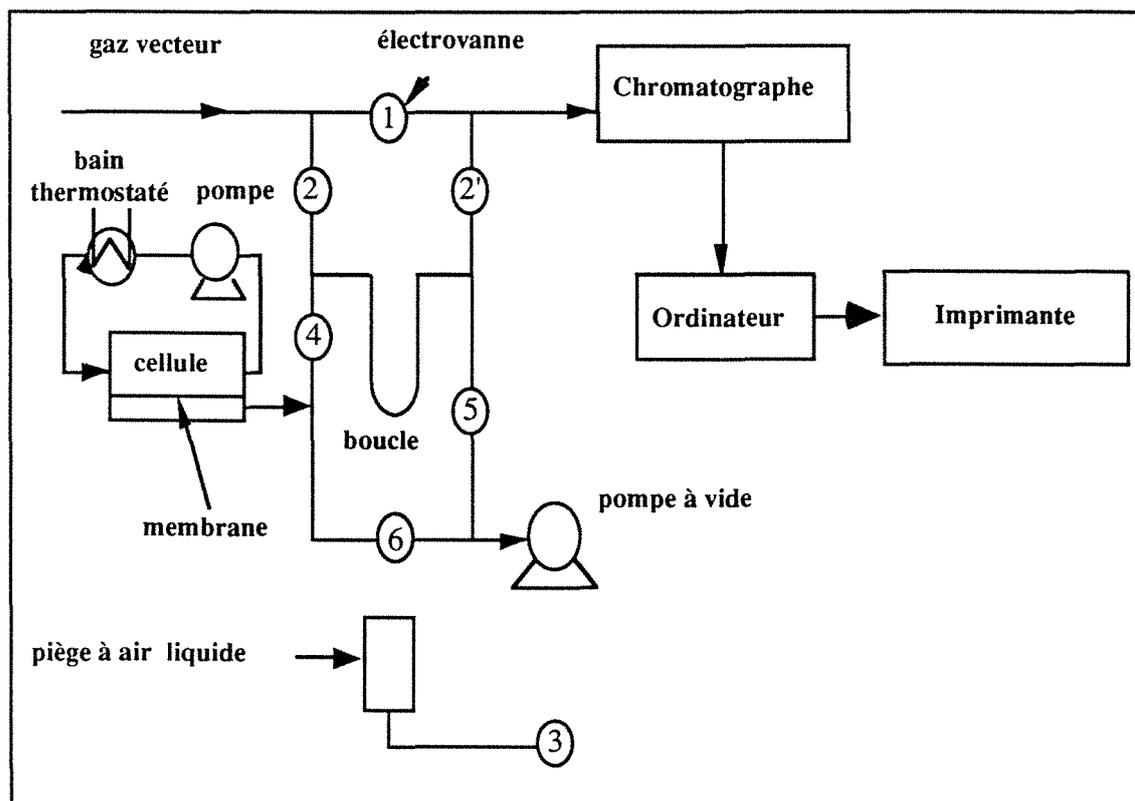


Figure II.5: Schéma du dispositif automatisé de détermination des flux de pervaporation

L'ordinateur assure les fonctions suivantes:

- commande des vannes (numérotées de 1 à 6),
- acquisition et traitement du signal,
- calcul du flux et de la sélectivité,
- optimisation des conditions de prélèvement (calcul du délai de prélèvement) et ajustage du gain d'analyse.

L'avantage principal du montage est la rapidité d'obtention des résultats (environ 3 par heure) due à la faible masse à prélever requise (de l'ordre du mg), comparativement à un montage classique où un prélèvement d'environ 0.5 ml dans un piège en verre (quantité nécessaire pour permettre une récupération correcte du perméat pour analyse) nécessite souvent plusieurs heures. Ce gain de temps peut être précieux également dans le cas de matériaux membranaires évoluant au cours du temps (alcool polyvinylique semi-cristallin en présence d'eau par exemple). Un cycle d'analyse complet dure environ 10 à 25 minutes et peut être décomposé en sept étapes. La membrane est maintenue constamment sous vide sur sa face aval afin de maintenir un régime permanent, et prévenir ainsi toute modification consécutive à des sollicitations cycliques. Les sept électrovannes de type Bürkert 121 ont un temps de commutation de 20 millisecondes et sont commandées par un relais externe (carte PIA 2T de Progetec).

Un avantage supplémentaire du dispositif employé réside dans la faible surface membranaire nécessaire (4 à 6 cm² contre 20 à 40 cm² pour une installation classique); cette particularité peut s'avérer utile lorsqu'une faible quantité de matériau membranaire est disponible (matériaux obtenus par synthèse, par exemple).

Le module de pervaporation employé dans le montage est décrit à la Figure II.6. La membrane est installée entre un support en Inox fritté (Poral) et un joint en Viton. Le volume total de liquide recirculé est maintenu à température constante (en général 40°C ± 0.2) à l'aide d'un bain thermostaté. Une pompe à membrane à tête téflon assure un débit volumique de recirculation suffisant (50 cm³. s⁻¹) pour prévenir l'apparition du phénomène indésirable de polarisation de concentration dans les conditions opératoires (concentration d'alcool dans la solution supérieure à 0.5%). Le vide est maintenu continuellement sur la face aval par une pompe à palettes (Alcatel 1012A) aux environ de 1 mm Hg.

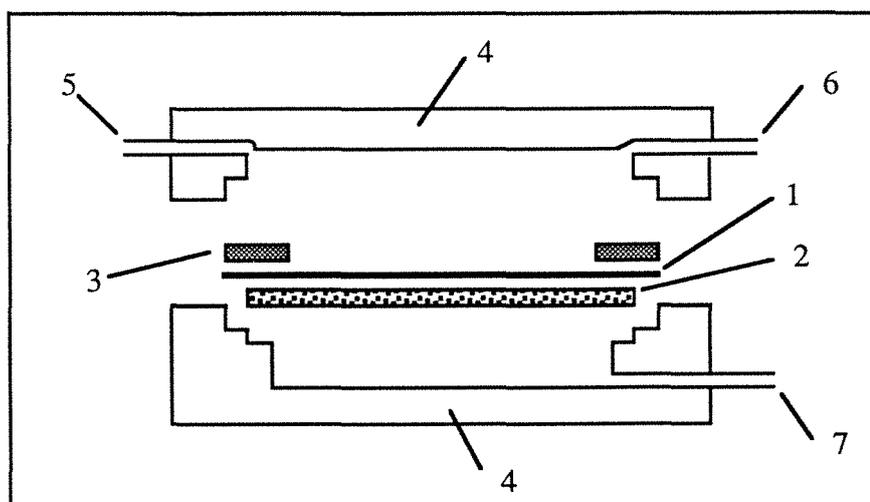


Figure II.6: Représentation du module de pervaporation utilisé avec le dispositif automatisé.

- | | |
|------------------------|------------------------|
| 1: membrane | 2: fritté Inox |
| 3: joint Viton | 4: base acier inox |
| 5: entrée de la charge | 6: sortie de la charge |
| 7: sortie du perméat | |

Les composés prélevés par le dispositif (eau / alcool) sont analysés par Chromatographie en Phase Gazeuse dans les conditions suivantes:

- colonne Poropak Q (longueur 1.2m, diamètre 1/4")
- débit de gaz vecteur (Hélium): 120 cm³.min⁻¹
- température (four et détecteur): 200°C
- courant de pont du catharomètre: 150 mA

Le programme d'intégration permet de calculer la surface de trois pics différents, selon des fenêtres définies par l'opérateur, et sur la base de constantes de calibration obtenues par la détermination simultanée du flux d'un composé pur par pesée (méthode manuelle classique) et par chromatographie (dispositif automatisé). La Figure II.7 montre le déroulement typique de cycles analyse / prélèvement / vaporisation tels qu'ils apparaissent sur un enregistreur connecté au détecteur catharométrique lors de la pervaporation d'un mélange eau / éthanol / n-butanol. Cette figure permet d'apprécier l'excellente reproductibilité des mesures, située aux environs de 5% lorsque le flux total est compris entre 15 et 2000 g.m⁻².h⁻¹. En dehors de ces limites, la durée de prélèvement devient soit trop importante (plus de 20 minutes), soit trop courte (moins d'une seconde) pour assurer une fiabilité suffisante sur les résultats obtenus.

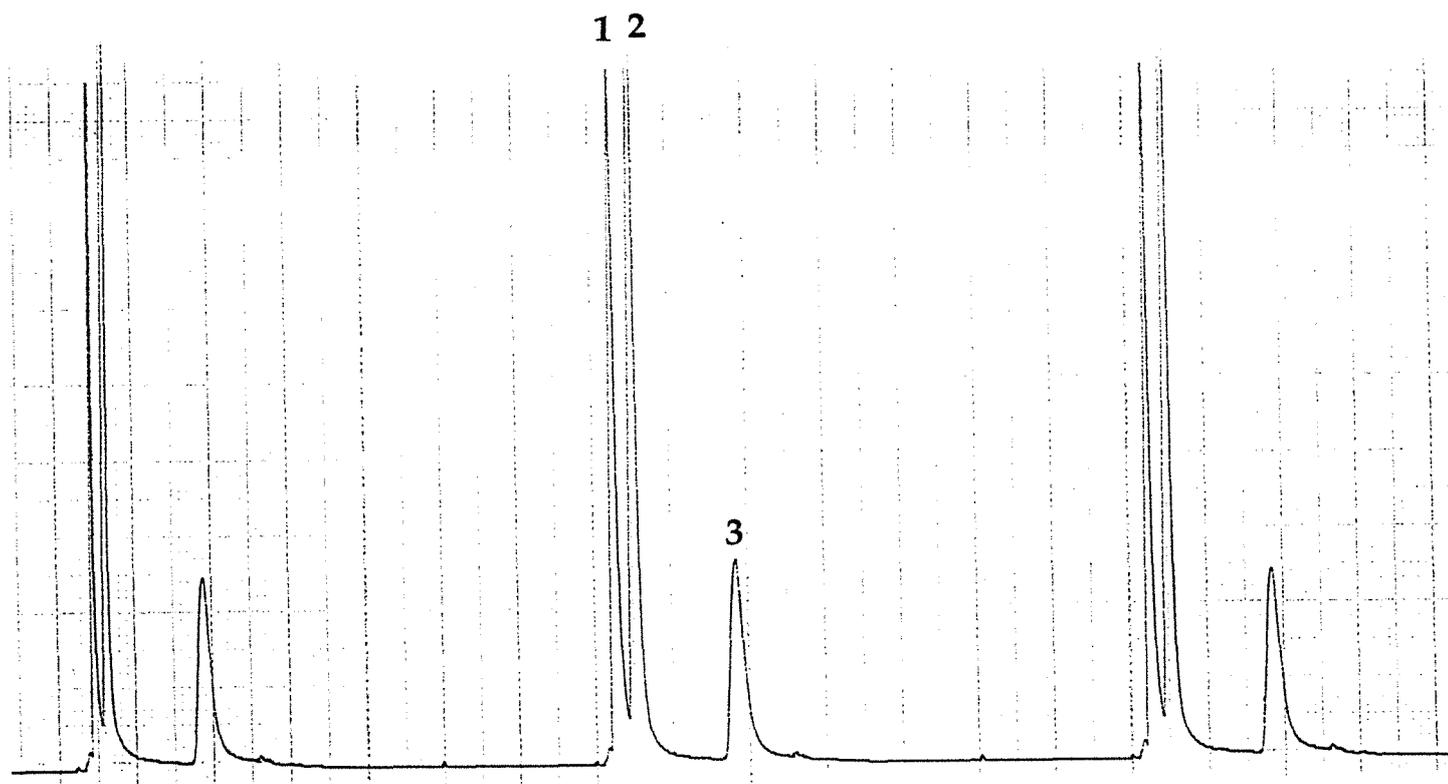


Figure II.7: Chromatogrammes obtenus par le dispositif de pervaporation automatisé. Vitesse de défilement du papier = 0.5 cm.min⁻¹.
Pics: 1= eau, 2= éthanol, 3= n-butanol.

II.6 Perméation en régime transitoire

La détermination simultanée des coefficients de diffusion de l'eau et de divers alcools dans le PDMS a été effectuée par la technique de perméabilité en régime transitoire. Le principe consiste à plonger dans un flacon thermostaté contenant un mélange aqueux, une cellule de mesure (décrite à la Figure II.9), balayée à l'intérieur par un gaz inerte (Hélium) et connectée à deux détecteurs en série.

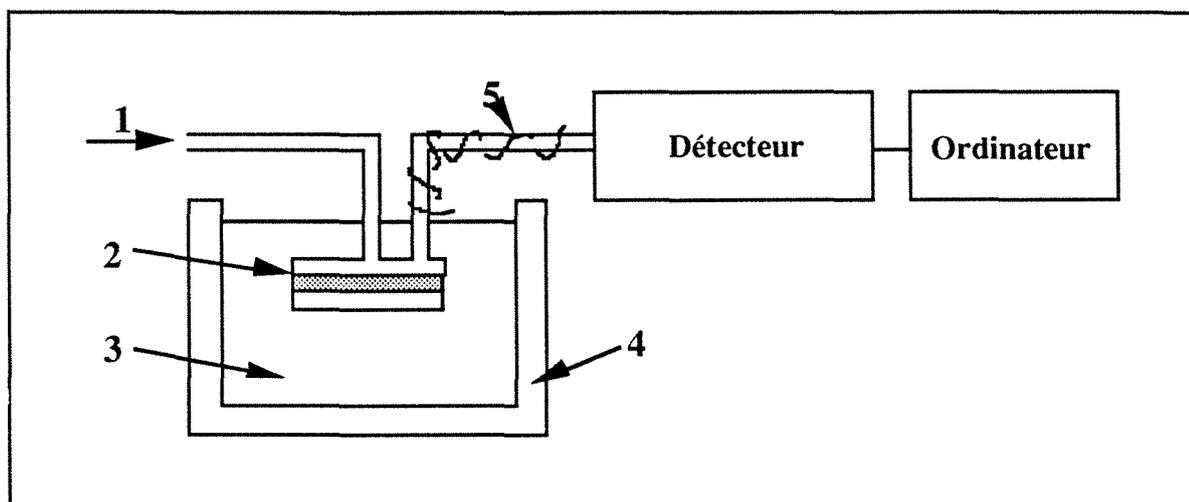


Figure II.8: Dispositif employé pour la méthode de perméabilité en régime transitoire.

1: amenée de gaz vecteur

2: cellule de mesure

3: réservoir de solvant

4: bain thermostaté

5: ruban chauffant

Il se crée alors un gradient de potentiel entre la face amont et la face aval; le flux de perméat résultant est entraîné vers les deux détecteurs placés en série (de type FID = Flame Ionization Detector pour une espèce organique et psychrométrique pour l'eau), qui mesurent en continu l'évolution du flux d'une des deux espèces du mélange gazeux en fonction du temps. Un ordinateur permet l'acquisition des données fournies par chaque détecteur.

L'élément principal du montage est la cellule de mesure, conçue en verre et comportant deux compartiments séparés par une membrane (maintenue par un joint), dont l'épaisseur varie entre 100 et 300 μm . La surface utile du film de silicone est de 1 cm^2 . L'arrivée du gaz vecteur est disposée de telle manière que sa répartition sur toute la face aval du film membranaire se fait de façon homogène. Le débit de gaz vecteur est maintenu constant durant la durée de la manipulation, et d'une expérience à l'autre.

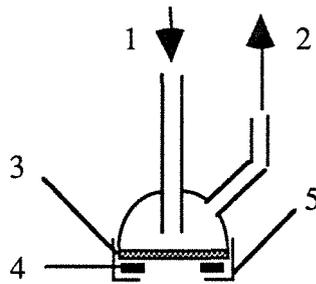


Figure II.9: Cellule employée pour la détermination des coefficients de diffusion par perméation différentielle.

- 1: entrée de gaz vecteur
- 2: sortie de gaz vecteur
- 3: membrane
- 4: joint en Viton
- 5: partie vissée démontable maintenant la membrane en place

Le traitement des données décrivant l'évolution du flux de perméant en fonction du temps est effectué en appliquant la formule:

$$J(t) = k S P \Delta P \frac{2}{\sqrt{\pi D t}} \sum_{n=1,3,5}^{\infty} \exp. \left(\frac{n^2 z^2}{4 D t} \right) \quad (\text{II.3})$$

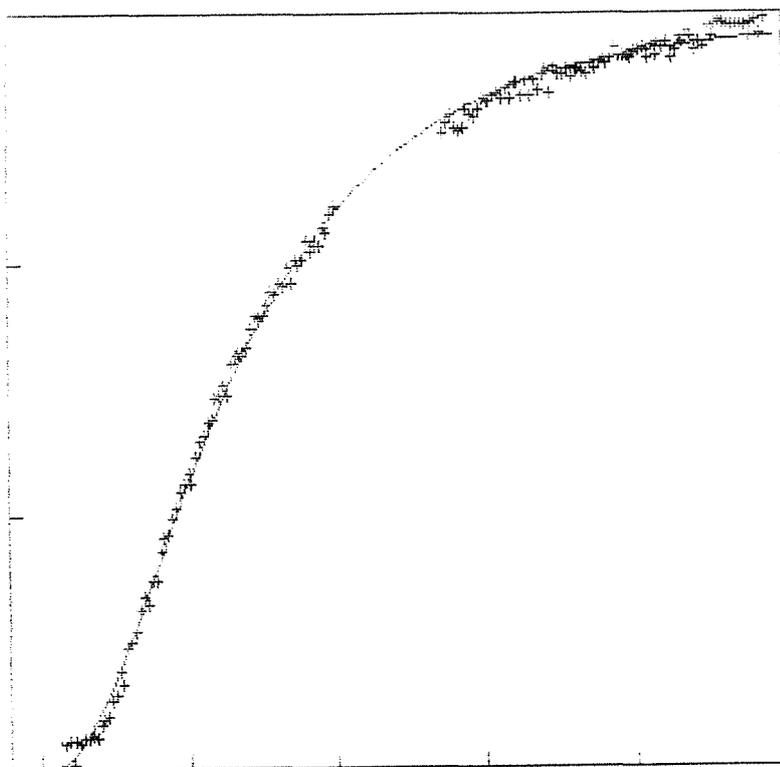
- avec
- k : coefficient de réponse du détecteur
 - S : surface utile de la membrane
 - z : épaisseur de la membrane
 - P : perméabilité
 - ΔP : variation de pression entre l'amont et l'aval
 - D : coefficient de diffusion (du perméant)
 - t: temps écoulé depuis le début de la mesure.

La relation (II.3), adaptée à une grande partie du régime transitoire, est une des deux solutions obtenues à partir de la résolution de l'équation différentielle, pour une diffusion unidirectionnelle suivant l'axe z, de la 2^{ème} loi de Fick [78]:

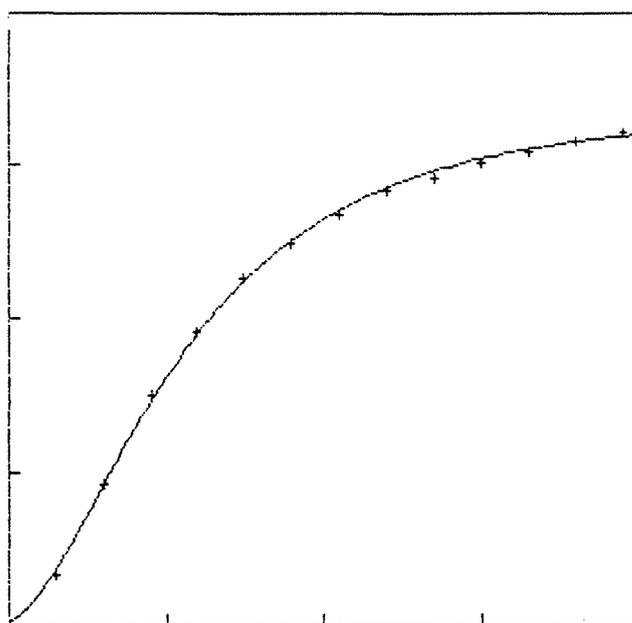
$$\frac{dC'}{dt} = \frac{d}{dz} \left(D \frac{dC'}{dz} \right) \quad (\text{II.4})$$

- avec
- C' : concentration interne (en perméant) de la membrane
 - z : abscisse (épaisseur de la membrane)
 - D : coefficient de diffusion (du perméant dans la membrane)
 - t : temps écoulé depuis l'instant t =0

La convergence de la série II.3 est rapide. Un exemple d'ajustement non linéaire des données expérimentales par l'équation (II.3) est présenté à la Figure II.10 dans le cas d'un mélange alcool (n-butanol) / eau à 40°C.



a)



b)

Figure II.10: Détermination des coefficients de diffusion de deux perméants d'un mélange binaire dans une membrane par ajustement de données obtenues en perméation transitoire.

Ordonnée: signal du détecteur; Abscisse: temps

a) n-butanol (détecteur FID)

b) eau (sonde psychrométrique)

II.7 Perméation de vapeur

L'étude de l'évolution du flux d'un perméant unique à travers une membrane PDMS pour diverses activités amont a été effectuée à l'aide de la technique de perméation de vapeur. Le dispositif employé est schématisé à la Figure II.11. Un solvant pur est placé dans le réservoir en acier Inox (contenance 1 litre) dégazé sous vide et thermostaté à $T_1 < T_0$; cette partie fait office de générateur de vapeur. La pression en amont de la membrane (obtenue en théorie en appliquant la loi d'Antoine à la température T_1) est mesurée à l'aide d'un manomètre électronique de précision. La vapeur est donc surchauffée dans le module ($T_0 > T_1$) ce qui prévient tout risque de condensation; étant donné la faible pression régnant dans le module, l'activité de la vapeur est simplement donnée par : $a = P/P^*$.

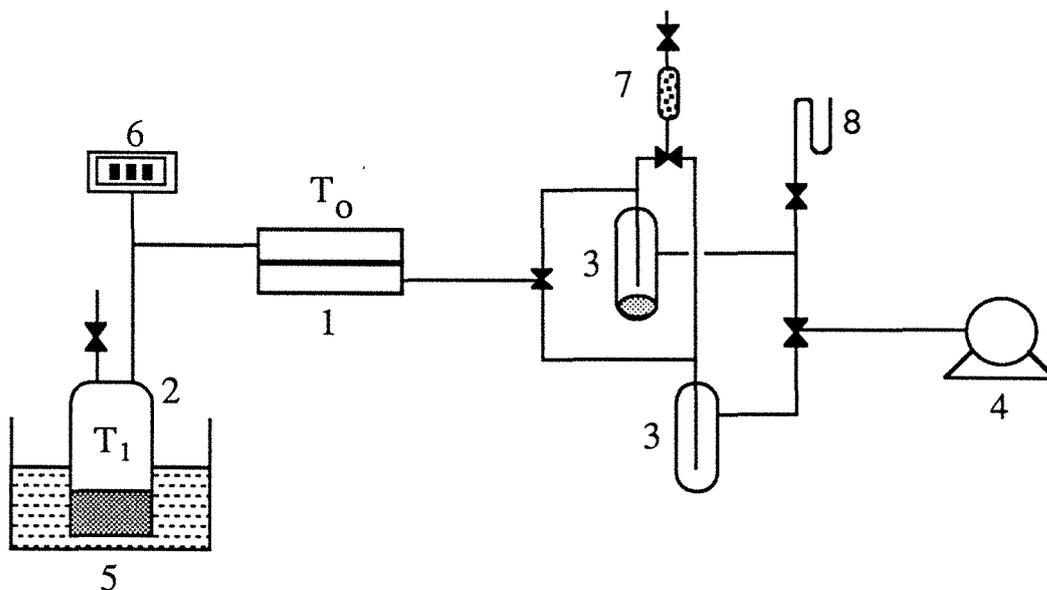


Figure II.11 : Schéma descriptif du dispositif de perméation de vapeur.

- | | |
|-------------------------|-----------------------------|
| 1: module de perméation | 2: réservoir de solvant pur |
| 3: pièges à air liquide | 4: pompe à vide |
| 5: bain thermostaté | 6: manomètre électronique |
| 7: gel de silice | 8: jauge Pirani |

Le vide est maintenu en aval de la membrane par un montage similaire à celui employé en pervaporation, le flux de solvant étant déterminé par simple pesée de la masse condensée pendant la durée de prélèvement. Le module employé pour la manipulation de perméation de vapeur, de type double enveloppe en acier inoxydable, est décrit à la Figure II.12. La membrane (surface 18 cm^2) est maintenue entre un support fritté et un joint en téflon. Une même membrane, d'épaisseur $110 \mu\text{m}$, a été employée pour les différentes expériences. Il est nécessaire de placer un papier poreux fin en amont de la membrane pour éviter le déchirement lors de la mise sous vide du compartiment amont (pour dégazer le solvant); des essais préliminaires ont montré que cet ajout n'affectait pas les résultats. La température de la cellule (T_0) est maintenue constante à $40^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ à l'aide d'une circulation d'eau.

II.8 Régression non linéaire de données expérimentales

La plupart des modèles utilisés dans ce travail sont des fonctions non linéaires et comportent des paramètres ajustables. Les valeurs numériques des paramètres ajustables sont obtenues par une régression non linéaire des données expérimentales à l'aide d'un logiciel dédié; l'algorithme employé est de type Gauss Newton. Des valeurs initiales hypothétiques des paramètres sont introduites et le programme effectue des itérations de calcul jusqu'à obtention de valeurs stables et minimisant l'erreur résiduelle. Différentes valeurs minimales sont systématiquement introduites pour vérifier que les valeurs finales des paramètres obtenues correspondent bien à un minimum global et non local. La qualité finale d'ajustement du modèle testé est appréciée à partir de la valeur de l'erreur résiduelle calculée selon:

$$\text{Erreur} = \sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}})^2 \quad (\text{II.5})$$

II.9 Méthode de calcul des activités par la thermodynamique des équilibres de phase

9.1 Généralités

La thermodynamique des équilibres de phases est une discipline dont l'objectif principal est de fournir une expression mathématique reliant la quantité de matière (souvent exprimée en fraction molaire) d'un des constituants du mélange dans une des phases avec celle dans l'autre phase; ce problème revient donc à prédire une ligne d'équilibre $y_i = f(x_i, x_j, T_i, P_i \dots)$. La notion à la base de tous les développements théoriques est celle de potentiel chimique, introduite par Gibbs [261].

$$\mu_i = \left(\frac{\partial(n.G)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, j \neq i} \quad (\text{II.6})$$

Dans le cas d'un système à deux constituants et deux phases (Figure II.13), le postulat de base, démontré par Gibbs, exprime l'égalité des potentiels chimiques de chacun des constituants dans les deux phases α et β , lorsque la température et la pression sont identiques dans les deux phases (conditions de définition de l'équilibre thermodynamique), soit [146]:

$$\begin{aligned} \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta \\ T^\alpha &= T^\beta \\ P^\alpha &= P^\beta \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

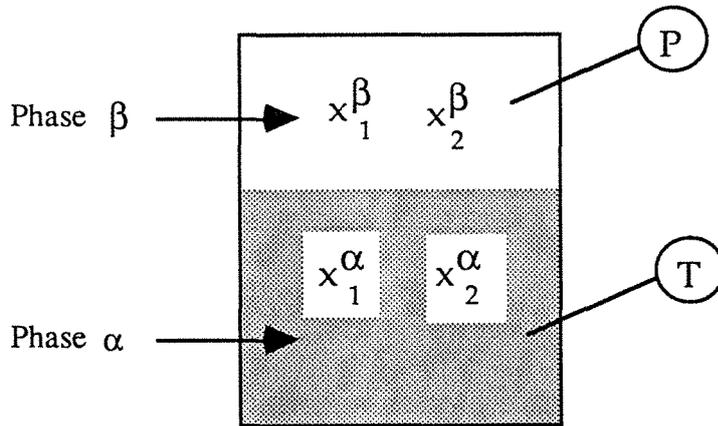


Figure II.13: Problème classique à résoudre en thermodynamique des équilibres de phase: deux constituants 1 et 2 sont en équilibre dans deux phases α et β ayant même température et même pression.

Pour chaque composé (1 et 2), les équations précédentes peuvent s'écrire [337]:

$$\mu_{i,0}^{\alpha} + RT \ln a_i^{\alpha} + V_i(P - P^*) = \mu_{i,0}^{\beta} + RT \ln a_i^{\beta} + V_i(P - P^*) \quad (\text{II.8})$$

où $\mu_{i,0}^{\alpha}$ exprime le potentiel chimique de référence du composé i , a_i son activité thermodynamique, V_i son volume molaire partiel et P^* sa pression à l'état standard. En prenant comme référence le corps pur "i" à l'état liquide, il vient:

$$a_i^{\alpha} = a_i^{\beta} \quad (\text{II.9})$$

Les activités thermodynamiques du composé i doivent donc être égales dans les deux phases en équilibre.

La ligne d'équilibre entre phases de mélanges non idéaux ne peut donc être déterminée qu'en faisant appel à la notion d'activité thermodynamique (a) des espèces en présence selon:

$$a = \gamma \cdot x \quad (\text{II.10})$$

avec γ coefficient d'activité .

Pour une phase gazeuse, l'activité pourra être formellement calculée à condition de disposer des fugacités (f):

$$a = \frac{f}{f^*}$$

avec $f = P^* \cdot \psi \cdot \exp \cdot \int_{P^*}^P \frac{V \cdot dP}{RT}$ (II.11)

(ψ étant le coefficient de fugacité, et le dernier terme le facteur de Poynting, lié à la compressibilité du mélange liquide [274]). Dans les conditions opératoires des unités industrielles de pervaporation, la pression totale du système reste faible (au maximum quelques atmosphères), ce qui permet d'assimiler les coefficients

de fugacité et le facteur de Poynting à l'unité [274]. Le calcul de l'activité thermodynamique d'une espèce (i) sera donc possible, à condition de disposer de son coefficient d'activité (γ) en phase liquide, et de la valeur de pression de vapeur du corps pur (P^*) en phase gazeuse:

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i = \frac{P_i}{P_i^*} \quad (\text{II.12})$$

Le terme correctif γ , sans dimension, ne peut être que très rarement négligé, étant donné les valeurs considérables qu'il peut atteindre, surtout pour des systèmes éloignés de l'idéalité (faible solubilité mutuelle par exemple). Cela reste valable même pour des solutions très diluées, pour lesquelles le coefficient d'activité prend une valeur limite (γ^∞) liée au coefficient de Henry. Les valeurs du coefficient d'activité à dilution infinie d'une série d'alcanols en solution aqueuse à 60°C montrent explicitement l'importance de ce terme (Tableau II.3).

Alcool	γ^∞
Méthanol	1.8
Ethanol	4
Propanol	18
Butanol	55
Pentanol	200
Hexanol	600
Octanol	9 000
Décanol	125 000

Tableau II.3: Coefficients d'activité à dilution infinie (γ^∞) d'une série d'alcanols en solution aqueuse à 60°C [195].

Le fait d'assimiler l'activité des espèces à leur fraction molaire, s'il est acceptable dans le cas d'un mélange quasi-parfait de molécules apolaires (benzène/heptane par exemple), ne l'est donc absolument plus en solution aqueuse. *Un calcul rigoureux des activités thermodynamiques des espèces du mélange liquide à séparer par pervaporation sera donc d'une importance capitale pour une étude fondamentale du transfert, puisqu'il conditionnera l'ensemble de la "chaîne de traitement" des résultats (ϕ , D et $J = f(a)$).*

Du point de vue thermodynamique, deux approches différentes, basées sur une équation d'état ou sur le calcul du coefficient d'activité, sont en principe applicables pour prédire les équilibres entre phases; nous n'avons retenu que la deuxième dans notre cas, fortement préconisée pour des mélanges non idéaux (molécules polaires, miscibilité partielle), et moins sujette à des problèmes numériques (racines multiples) [146]. Palmer fait remarquer que si des équations d'état satisfaisantes sont disponibles pour les mélanges gazeux (Peng-Robinson, Redlich-Kwong ...), telle n'est pas la situation pour les mélanges liquides, où des erreurs considérables peuvent apparaître dans les prédictions des équations d'état [246].

La base du calcul des coefficients d'activité est l'équation de Gibbs-Duhem, valable à température et pression constantes:

$$\sum x_i \cdot d \mu_i = 0 \quad (\text{II.13})$$

Pour un système binaire, cette équation peut, moyennant une transformation mathématique non triviale être ramenée à [195]:

$$x_1 \cdot \frac{\partial \log x_1}{\partial x_1} = x_2 \cdot \frac{\partial \log x_2}{\partial x_2} \quad (\text{II.14})$$

Cette expression indique que $\log \gamma_1$ tend vers zéro lorsque x_1 tend vers 1 (*loi de Raoult*), alors que la limite prend une valeur finie lorsque x_1 tend vers zéro (*loi de Henry*).

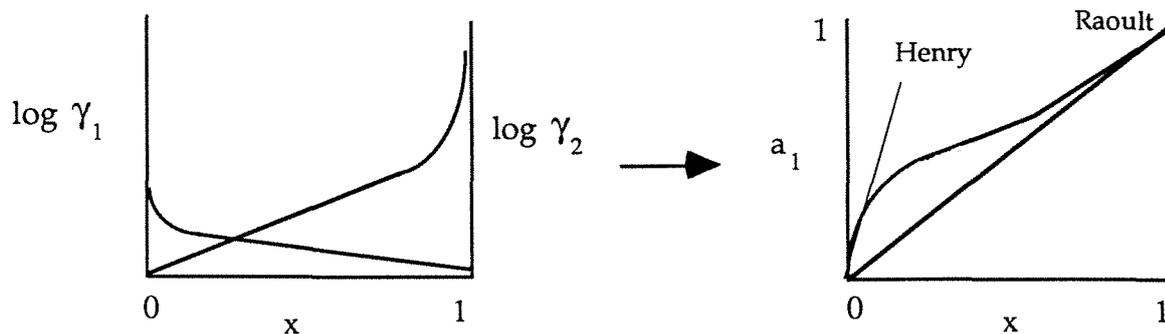


Figure II.14: Représentation schématique des relations de Henry et Raoult, implicitement contenues dans l'équation de Gibbs-Duhem.

Il n'existe pas de forme intégrée unique de l'équation de Gibbs-Duhem [274]; plusieurs équations, dérivées de celle-ci, ont donc été proposées et vont être maintenant présentées.

9.2 Calcul des activités des espèces en solution dans le mélange liquide

Cinq équations principales sont utilisées pour le calcul des coefficients d'activité.

Les équations de van Laar (dérivée de l'équation d'état de van der Waals) et Margules, établies dès 1920, sont généralement réservées aux systèmes peu polaires. Leur avantage principal est leur simplicité mathématique, mais elles ne sont pas extensibles à des systèmes multicomposants et leurs paramètres sont très sensibles à la température [261].

L'équation de Wilson, qui provoqua une véritable révolution dans le domaine en 1964, est particulièrement adaptée aux mélanges polaire/apolaire (type hydrocarbure alcool) et peut s'appliquer aux mélanges multicomposants [146]. Les deux paramètres ajustables qu'elle contient sont de surcroît constants avec la température, à condition de rester dans une plage correcte de variation. Son

principal inconvénient est qu'elle ne peut s'appliquer à des mélanges à miscibilité partielle, ce qui la rend inadapté à notre cas.

L'équation NRTL (Non Random Two Liquids), a été développée par Renon pour les mélanges à miscibilité partielle et donne d'excellents résultats sur les systèmes aqueux. Le fait qu'elle nécessite trois paramètres (dont un noté α est qualifié de "non randomness") est parfois présenté comme son défaut majeur et peut poser des problèmes de convergence numérique suite à l'existence de racines multiples [261]. Elle s'étend aux systèmes multicomposants sans terme supplémentaire.

La dernière née des équations de calcul des coefficients d'activité est l'équation Uniquac (*Universal Quasi Chemical*), proposée par Abrams et Prausnitz en 1975 [261]. Basée sur deux paramètres ajustables et des paramètres structuraux des espèces en présence calculables par contribution de groupe (méthode Unifac), cette équation est la plus employée dans les logiciels de simulation étant donné sa validité pour des mélanges partiellement miscibles et multicomposants.

Notre choix final s'est porté sur la méthode NRTL qui reste la plus efficace pour les mélanges aqueux partiellement miscibles; ceci apparait clairement dans une étude exhaustive réalisée par Walas sur 504 mélanges aqueux différents [337], et qui est présentée dans le Tableau II.4:

Type mélange	van Laar	Margules	Wilson	NRTL	Uniquac
Aqueux	0.071	0.143	0.240	0.403*	0.143
Alcools	0.166	0.085	0.395*	0.223	0.131
Hydrocarbures	0.172	0.133	0.365*	0.232	0.099
Aromatiques	0.260*	0.187	0.225	0.160	0.172

Tableau II.4: Fréquence des méthodes de calcul des coefficients d'activité donnant le meilleur ajustement sur les données d'équilibre liquide vapeur de 3563 systèmes binaires (d'après Walas [337])

Alors que le choix de la méthode de calcul est quasiment sans effet pour un mélange proche de l'idéalité, des divergences importantes peuvent être obtenues d'une méthode à l'autre, particulièrement pour des mélanges partiellement miscibles [337]. Cette observation est présentée à la Figure II.15, où quatre systèmes, représentant un éloignement progressif de l'idéalité sont traités à l'aide des cinq équations présentées ci-dessus. Pour des mélanges quasi idéaux (Ethanol / n-butanol, Fig II.15 a) ou proche de l'idéalité (Ethanol / Eau Fig II.15 b), l'efficacité d'ajustement est comparable pour toutes les méthodes; dans le premier cas, l'équilibre peut même être précisément prédit à partir des seules pressions de vapeur des composés purs par la méthode de la volatilité relative, sans faire appel à des paramètres ajustables. Des divergences significatives apparaissent entre les cinq méthodes pour un mélange encore totalement miscible, mais éloigné de l'idéalité (t-butanol / Eau Fig II.15 c); celles ci s'accroissent fortement lorsque des mélanges partiellement miscibles sont traités (Eau / n-Butanol Fig II.15 d).

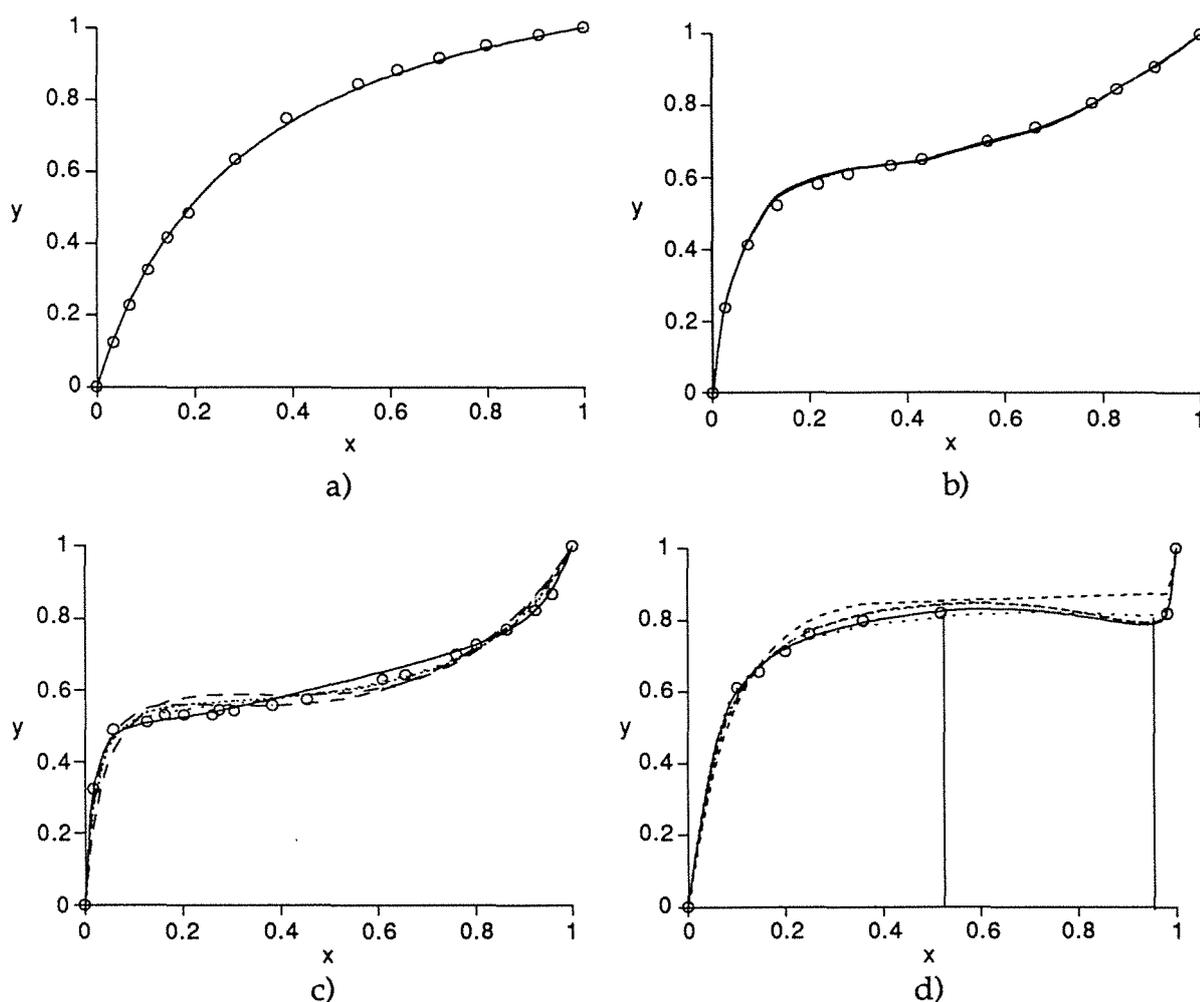


Figure II.15: Efficacité d'ajustement de données d'équilibre liquide-vapeur par les diverses méthodes de calcul des coefficients d'activité, pour des mélanges de plus en plus éloignés de l'idéalité (données Dechema [120] température 40°C). La ligne continue représente l'ajustement obtenu avec la méthode NRTL, les lignes tiretées correspondent aux méthodes de van Laar, Wilson et Uniquac.

a: Ethanol n-Butanol (données simplement ajustées par volatilité relative)

b: Ethanol Eau

c: t-Butanol Eau

d: Eau n-Butanol (mélange partiellement miscible; les barres verticales symbolisent les limites expérimentales de la lacune de miscibilité).

Le calcul des coefficients d'activité pour des mélanges partiellement miscibles peut donc se révéler délicat, même en présence de données expérimentales d'équilibre fiables; l'ajustement des valeurs expérimentales présentant une allure compliquée (plateau dans la lacune de miscibilité) à l'aide de fonction ne contenant que deux à trois paramètres ajustables conduit souvent à des écarts non négligeables entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées. Zeck a montré récemment que ces limitations sur la prédiction de la ligne d'équilibre pouvaient conduire à des différences de plus de 30% sur le dimensionnement d'une colonne à distiller [353].

Un deuxième problème se situe aux abords de la lacune de miscibilité, qui ne peut que très rarement être retrouvée dans les systèmes aqueux; ce problème est abordé en détail par Prausnitz qui conclut à l'impossibilité de calculer précisément les coefficients d'activité tout en prédisant correctement la lacune de miscibilité avec les méthodes actuelles [261]. Un exemple est représenté à La Figure II.16 ainsi que la ligne d'équilibre obtenue en extrapolant à partir de valeurs obtenues à une température légèrement différente (40°C).

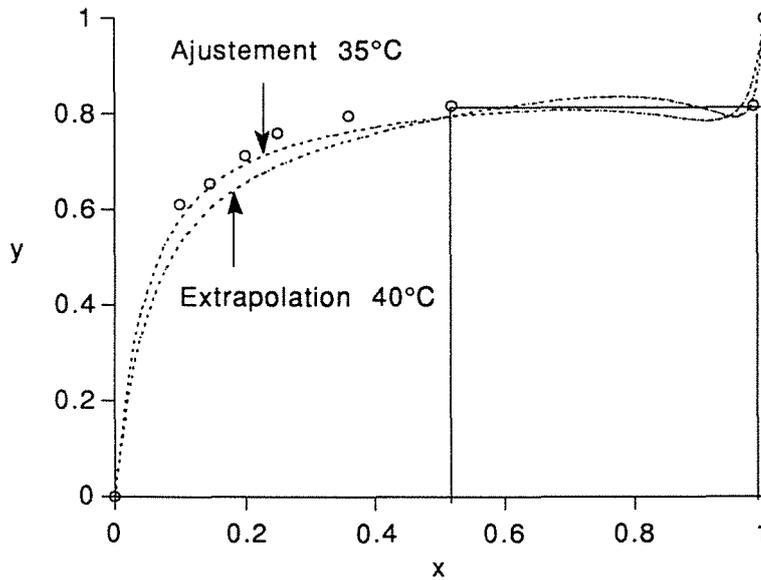


Figure II.16: Ajustement des données d'équilibre liquide vapeur expérimentales du système Eau / n-Butanol à 35°C par l'équation NRTL (données Dechema). La ligne continue horizontale symbolise la constance de la composition de la phase gazeuse dans la lacune de miscibilité, dont les limites expérimentales sont symbolisées par les deux lignes continues verticales. Les lignes discontinues représentent l'ajustement obtenu par régression non linéaire, ainsi que la ligne d'équilibre extrapolée à cette température à partir des valeurs à 40°C.

	A ₁₂	A ₂₁	α	Conditions
EtOH	11.3437	1022.9466	0.2935	40°C
PrOH	500.3962	1636.572	0.5081	40°C
n BuOH	554.9349	2216.497	0.4106	40°C
i BuOH	226.8853	2203.6040	0.3155	35°C
s BuOH	375.9635	2126.3949	0.4248	40°C
t BuOH	871.5889	1490.1822	0.5944	40°C
n PeOH	120.761	3265.6701	0.3309	760 mm Hg
i PeOH	-494.8389	3633.533	0.2816	760 mm Hg
t PeOH	-15910.4563	19947.2334	0.0056	760 mm Hg

Tableau II.5: Paramètres NRTL employés pour calculer les activités des différents alcanols en solution aqueuse ; 1 = alcool, 2 = eau [120].

Les valeurs des coefficients NRTL utilisés pour calculer les activités des différents mélanges aqueux au cours de cet travail sont données dans le Tableau II.5. Ne disposant pas de données d'équilibre à 40°C pour les pentanols, le calcul des activités à cette température et pour ces composés, ne pourra s'effectuer que par extrapolation à partir des données obtenues à pression atmosphérique.

9.3 Calcul de l'activité de l'eau dans des solutions salines

Nous avons utilisé la méthode d'ajout d'additifs salins pour abaisser l'activité de l'eau dans une solution et pouvoir ainsi étudier l'influence de ce paramètre sur l'équilibre et le transfert de l'eau dans le silicone. Le chlorure de lithium a été retenu comme composé salin car il permet d'abaisser l'activité de l'eau aux environs de 0.12 à saturation, et surtout parce que des données fiables d'équilibre ont été publiées récemment [149]. Celles ci sont représentées à la Figure II.17, où l'on vérifie une bonne correspondance avec les valeurs calculées à partir des coefficients osmotiques des espèces en solution.

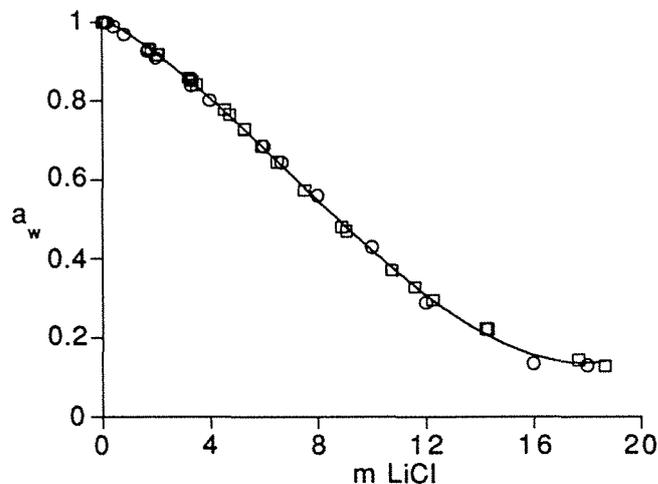


Figure II.17: Variation de l'activité de l'eau en solution saline avec la molalité en LiCl à 40°C. (cercles: valeurs calculées, carrés: valeurs mesurées).

Le sel n'étant pas volatil et étant insoluble dans le silicone, nous assimilerons les résultats obtenus en sorption et en pervaporation avec une solution aqueuse de chlorure de lithium, à ceux obtenus pour l'équilibre et le transfert de l'eau dans le système binaire eau / PDMS. Cette procédure a déjà été employée par divers auteurs pour des études à l'équilibre [149] et en transfert [217, 291].

9.4 Calcul des pressions de vapeur

Il est nécessaire de disposer d'une méthode de calcul de la pression de vapeur d'un corps pur (P^*) pour le calcul de l'activité d'un composé gazeux ($a = P/P^*$), ainsi que pour le tracé de diagrammes liquide vapeur ($y = f(x)$ ou $c' = f(c)$). La loi d'Antoine, qui représente une amélioration de l'équation de Clapeyron, est

généralement utilisée pour décrire la relation reliant la température et la pression de vapeur d'un corps pur [274]. Elle fait appel à trois paramètres, disponibles pour la plupart des composés dans les banques de données thermodynamiques, sous la forme:

$$\log P = A - \frac{B}{C + T} \quad (\text{II.15})$$

Les valeurs numériques contenues dans les tables publiées par la Dechema donnent P en mm de mercure et T en °C. La plage de validité de ces constantes est toujours précisée et doit être respectée.

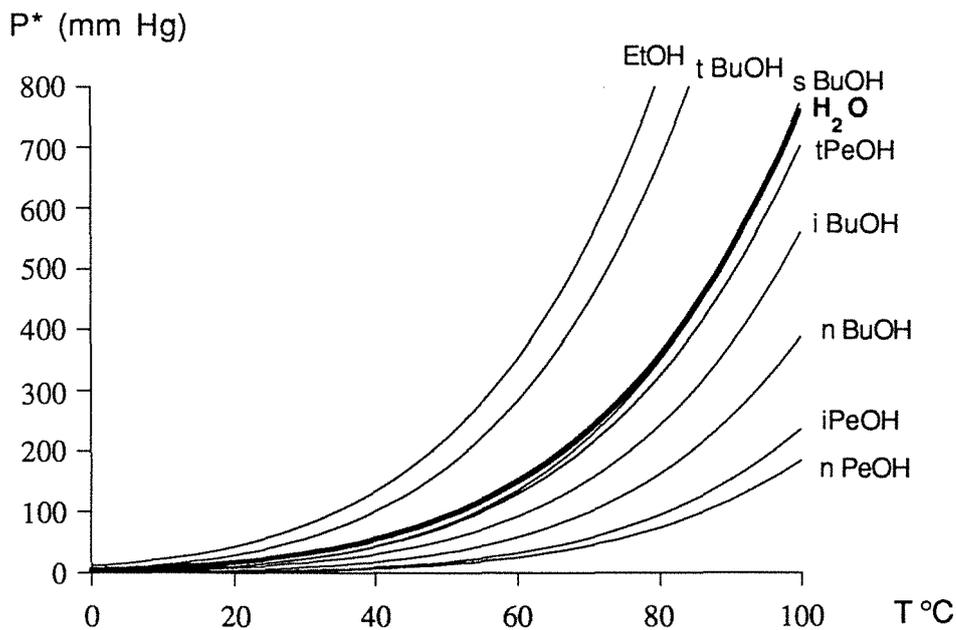
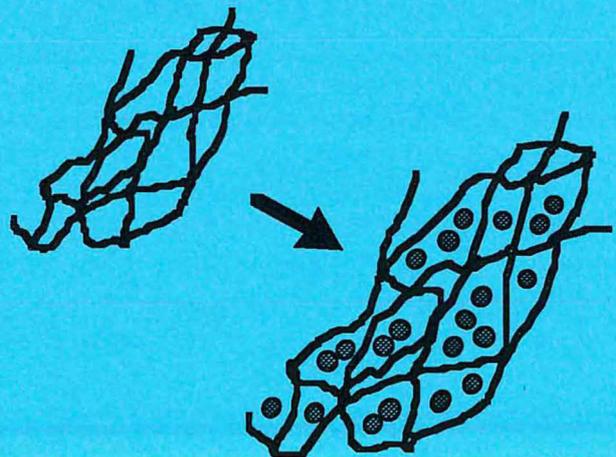


Figure II.18: Pressions de vapeur des composés étudiés en fonction de la température (loi d'Antoine; données Dechema [120]).

On considère généralement que l'équation d'Antoine permet une prédiction de la pression de vapeur avec une précision de l'ordre de 0.3% pour la plupart des composés lorsque la pression totale est comprise entre 10 et 1500 mm Hg [274]. Le calcul de la pression de vapeur d'un corps pur est donc beaucoup plus aisé et beaucoup plus précis que celui de son activité thermodynamique en solution à l'état liquide; en conséquence, le calcul de l'activité d'une vapeur (dans une manipulation de perméation de vapeur par exemple) sera beaucoup plus fiable que celui de l'activité d'un perméant liquide (en pervaporation par exemple).

Première partie

Equilibre de sorption
entre un solvant et un
polymère



Chapitre III
**Equilibre de sorption entre
un polymère et un solvant:
approche classique.**

III.1 Généralités

L'étude des interactions entre un polymère et un liquide, une vapeur ou un gaz mis à son contact est une branche de la thermodynamique des équilibres qui est restée pendant longtemps la préoccupation de quelques spécialistes, mais qui est aujourd'hui en plein développement; de nombreuses approches sont régulièrement proposées pour rendre compte de la grande diversité de propriétés de ce type de mélanges. Le but de ce chapitre n'est pas de faire un inventaire exhaustif de l'ensemble des méthodes proposées, mais de retenir les théories les plus à même de décrire les systèmes concernés par notre étude (gonflement d'un élastomère par un ou deux solvants polaires), et surtout d'en cerner au mieux les bases théoriques. Il convient de remarquer avant tout que cette branche de la thermodynamique est encore loin d'être une science exacte et comporte de nombreux aspects purement prospectifs: dans une revue récente des modèles d'équilibre appliqués aux polymères, Bondi n'hésitait pas à considérer qu'il n'avait fait qu'un "inventaire de nos ignorances" [337]. Puisqu'il n'existe pas encore une théorie unique et universelle rendant compte correctement de l'ensemble des systèmes, nous allons dans un premier temps proposer une classification grossière et volontairement simplificatrice des différentes approches proposées dans ce domaine (Tableau III.1).

1.a Typologie des modèles d'équilibre polymère / solvant

Une première catégorie de théories, destinées à rendre compte de l'équilibre de sorption de solvant(s) dans les polymères, cherche à prédire quantitativement l'isotherme de sorption, sans avoir recours aux mesures d'équilibre. Cette catégorie de modèles se veut donc *totalelement prédictive*, à l'image des modèles de contribution de groupe en thermodynamique des mélanges liquides (méthode Unifac ou Asog par exemple); ces développements reposent invariablement sur une équation d'état particulière, censée décrire l'ensemble des propriétés d'un mélange polymère / solvant (changement de phase, démixtion ...). Si l'on considère que cet objectif n'est pas encore atteint pour des mélanges liquides "classiques" [246], on peut s'attendre à un pouvoir prédictif limité pour cette première catégorie de modèles.

La grande majorité des modèles cherchent à *interpoler* au mieux les données expérimentales en faisant appel à des paramètres ajustables ayant un fondement au moins en partie théorique; cette famille de modèles, de type *corrélatifs*, est analogue à ceux utilisés pour décrire les équilibres liquide-vapeur (van Laar, Wilson, NRTL). Une des propriétés recherchées par ce type de modèles est la possibilité d'*extrapoler* les données à d'autres conditions d'équilibres modérément éloignées (température, pression, système multicomposant). Cette propriété est extrêmement importante en pervaporation, où des systèmes ternaires et des gradients de température sont en jeu. Nous avons privilégié ce type d'approche dans notre travail et nous chercherons à donner par la suite un descriptif sommaire des hypothèses à la base des modèles de cette catégorie. Une classification quelque peu arbitraire en est donnée dans le Tableau III.1 et est schématisée sur la Figure III.1.

Type	Catégorie	Exemple	Référence
PREDICTIFS (aucun paramètre ajustable)		Prigogine, Flory & Patterson	Flory (1975) Patterson (1964)
		Unifac	Oishi & Prausnitz (1978) Tseng <i>et al.</i> (1986)
		Lattice fluid	Sanchez & Lacombe (1978) Horta (1979)
		Gclf - EOS	High & Danner (1990)
CORRELATIFS (1 à 3 paramètres ajustables)	Modèles de solution $(\Delta G = \Delta H - T\Delta S)$	Flory - Huggins et variantes*	de Flory (1953) à Bitter (1991)
	Modèles d'adsorption	BET	McLaren & Rowen (1951)
		Dual mode Freundlich Polyani - Dubinin	Sanders <i>et al.</i> (1992) Hayward & Trapnell(1964) Bhandarkar <i>et al.</i> (1992)
	Modèles de réaction	Uniquac	Enneking <i>et al.</i> (1993)
		Flory-Renon Polycondensation	Prausnitz <i>et al.</i> (1986) Barrie & Platt (1963)
	Divers	loi d'échelle (de Gennes)	Dayantis (1977)
VSP		Misovich (1985)	
EMPIRIQUES		exponentiel	Rickles (1966)
		type Arrhénius	Rautenbach (1989)

Tableau III.1: *Typologie des principaux modèles thermodynamiques de sorption polymère / solvant. Les noms affectés aux modèles sont ceux adoptés par la communauté scientifique. Une liste détaillée des modèles de solution développés sur la base de la théorie de Flory-Huggins sera présentée ultérieurement.*

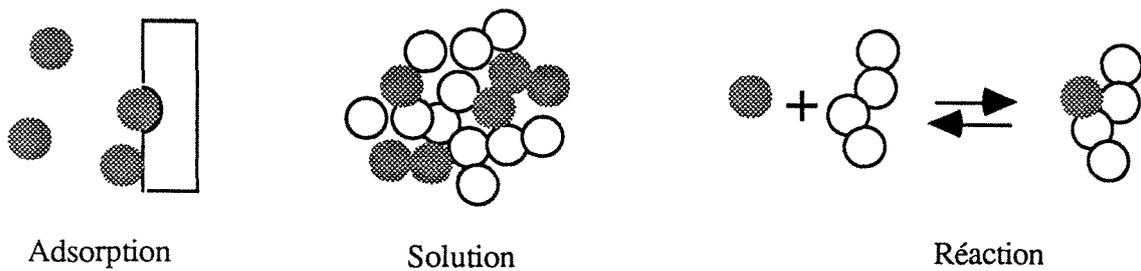


Figure III.1: Schéma descriptif des trois catégories principales de modèles corrélatifs

Les modèles d'adsorption, dérivés des recherches sur les phénomènes d'interaction entre des gaz et des adsorbants minéraux initiées par Langmuir, ont été les premiers historiquement à être appliqués aux systèmes polymères et sont restés le seul outil théorique jusqu'en 1950 [212]. La sorption de molécules à la surface de l'adsorbant est décrite comme un changement de phase, alors que l'adsorbant, qui constitue une phase propre du système est inchangé par ce processus. Le phénomène peut être décrit à l'aide de méthodes mécanistiques (Langmuir, BET), ou sur des bases thermodynamiques (théorie du potentiel de Polayini-Dubinin). Le mécanisme qui est à la base des théories modélisant l'adsorption, s'il s'adapte parfaitement aux structures minérales rigides, s'accomode mal des propriétés de type "*matière molle*" manifestée par les polymères. Une approche radicalement différente a alors été entreprise par Flory et Huggins [107], traitant le mélange polymère / solvant comme une seule et même phase fluide (solution); un calcul élaboré des contributions entropiques et enthalpiques de ce type de mélange a permis d'aboutir au premier modèle rendant compte correctement de certaines propriétés atypiques des polymères en solution (solubilité, chaleur de mélange, pression osmotique, isothermes de sorption). Divers auteurs ont proposé plus récemment d'utiliser des modèles corrélatifs postulant l'existence d'une réaction équilibrée entre la matrice et le solvant, dont quelques exemples sont mentionnés au bas du Tableau III.1; des résultats encourageants ont été obtenus dans certains cas (systèmes à forte interaction) et seront présentés ultérieurement.

Enfin, plusieurs auteurs prônent l'utilisation d'équations totalement *empiriques* pour décrire les résultats expérimentaux de sorption; cette démarche est courante dans le domaine des techniques membranaires où la complexité du phénomène de sorption, mettant en jeu deux composés différents dans un matériau polymère, n'incite que rarement les chercheurs à une étude détaillée des isothermes obtenus. Cette attitude empêche malheureusement toute esquisse de compréhension de la mécanique moléculaire de l'équilibre, et conduit à une description largement qualitative des résultats obtenus (tant en sorption qu'en pervaporation).

1.b Principaux types d'isothermes rencontrés

La particularité des mélanges polymère / solvant étant, à l'instar des équilibres d'adsorption de gaz sur des matériaux minéraux, la non volatilité d'une des espèces concernées, une seule ligne d'équilibre permet la caractérisation du

système; la représentation la plus courante lie l'activité (ou la fugacité) du constituant mobile dans la phase au contact du polymère, avec sa concentration (ou fraction volumique) dans le polymère. La majorité des mesures expérimentales s'effectue à *température constante*, d'où l'appellation "isotherme", classiquement employée pour décrire ce type de ligne d'équilibre.

Des types d'isothermes très différents peuvent être obtenus avec des solutions polymère / solvant selon la nature des espèces mises en jeu; les principaux types sont présentés sur la Figure III.2.

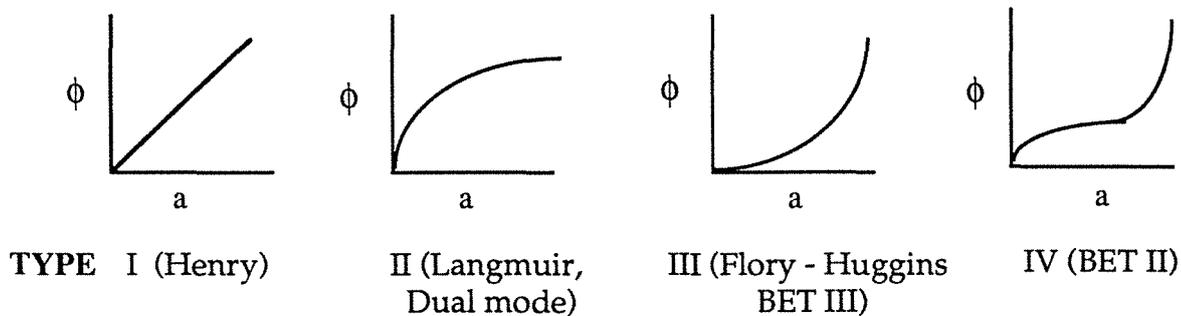


Figure III.2: Allure générale des principaux types d'isothermes rencontrés avec les systèmes polymère / solvant (d'après Rogers [277]).

La théorie BET, élaborée dans les années 30, permet, a priori, de rendre compte de ces diverses allures de courbes en postulant un mécanisme de sorption mono ou multicouches; elle a donc pendant longtemps été proposée à cet effet [212]. Son utilisation a cependant montré des limites d'applications importantes, liées au fait qu'elle ne permet généralement une description correcte de l'isotherme qu'à de faibles activités (typiquement $a < 0.5$ [199]).

La tendance actuelle tend à traiter différemment les deux cas extrêmes rencontrés [38, 223]:

- la sorption de gaz permanents dans un polymère vitreux, pour lesquels un mécanisme dérivé de l'adsorption de gaz et qualifié de double mode (*dual mode*) est postulé, combinant une loi de Henry avec un isotherme de Langmuir (isothermes linéaires ou convexes),

- la sorption de liquides ou vapeurs dans des matériaux élastomères, conduisant à des allures de type exponentiel, pour lesquels le modèle de solution de *Flory-Huggins* a permis de rendre compte des résultats expérimentaux correctement dans de nombreux cas (isothermes concaves). Ce dernier nous intéresse plus particulièrement puisqu'il correspond en principe au cas rencontré lors de l'extraction d'organiques par une membrane en PDMS.

Ces deux modèles sont à l'heure actuelle incontournables et permettent en première analyse la description des isothermes de type I,II (dual mode) et III (Flory-Huggins). Les isothermes de type IV sont beaucoup moins fréquents et n'ont encore jamais donné lieu à une description quantitative cohérente.

III.2 Résultats expérimentaux obtenus

2.a Cas des alcanols

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenu par la méthode de gonflement à l'équilibre / désorption avec une série d'alcanols en solution aqueuse dans le PDMS RTV 141 sont présentés ci-après. La Figure III.3 montre un exemple de passage des résultats bruts ($\phi = f(c)$), aux isothermes correspondants ($\phi = f(a)$), par le biais du calcul de l'activité thermodynamique (méthode NRTL), dans le cas d'un alcanol totalement (t-butanol), et partiellement miscible à l'eau (s-butanol). Dans ce dernier cas, les fractions volumiques en solvant restent inchangées dans la lacune de miscibilité, traduisant la constance de l'activité thermodynamique dans ce domaine.

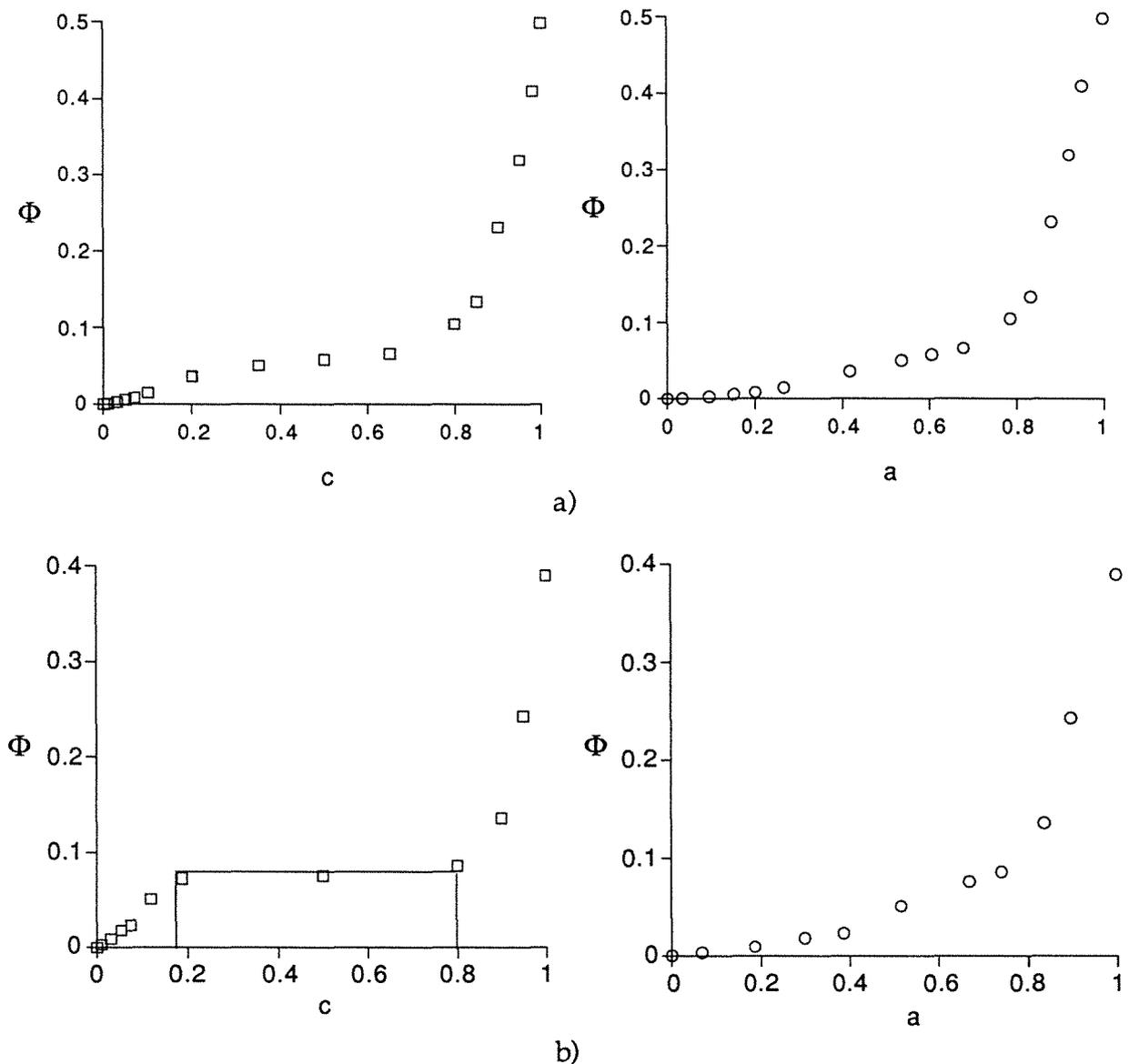


Figure III.3: Isothermes de sorption d'alcanols dans le PDMS RTV141 à 40°C. Exemple de passage des données brutes à l'isotherme correspondant pour un alcanol totalement (t-butanol (a)), et partiellement miscible à l'eau (s-butanol (b)).

Les isothermes obtenus pour les autres alcanols sont présentés à la Figure III.4. L'allure générale est à nouveau concave et rappelle, au premier abord, celle obtenue avec la théorie de Flory-Huggins (voir Figure III.2 c). Une allure similaire a été obtenue récemment par méthode gravimétrique (microbalance de sorption) pour le méthanol et l'éthanol dans un film silicone irradié [28]; ces résultats n'ont malheureusement pas été traités quantitativement et sont les seules données complètes de sorption d'alcanols dans le silicone rapportées dans la littérature à notre connaissance.

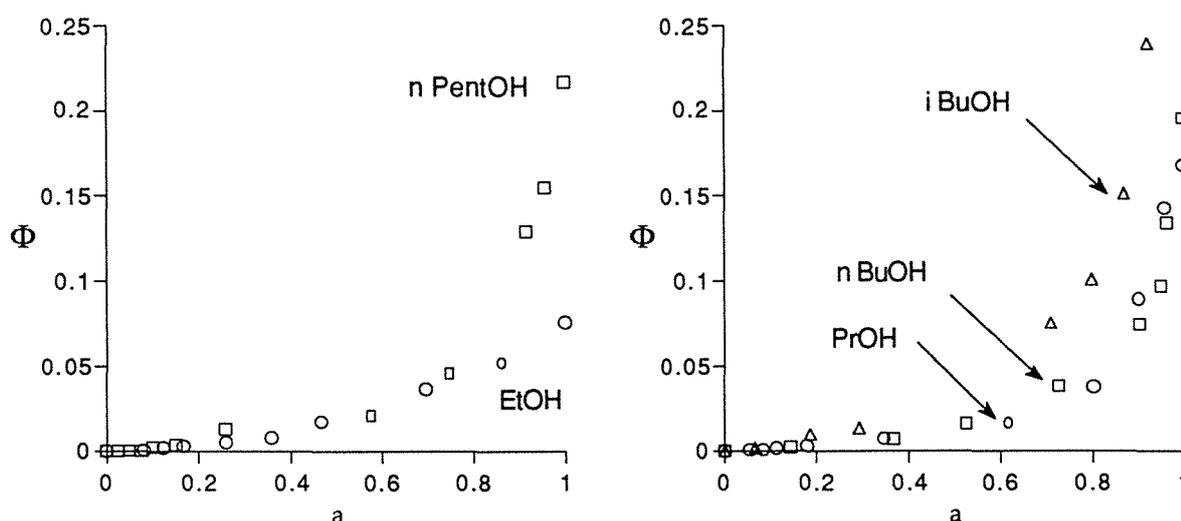


Figure III.4: Isothermes de sorption d'alcanols dans le PDMS RTV141 à 40°C.

2.b Cas de l'eau

L'isotherme de sorption de l'eau dans le silicone, déterminé par gonflement dans des solutions de chlorure de lithium, est du type IV (Figure III.5). La quantité d'eau sorbée dans la membrane reste extrêmement faible et rend la détermination par pesée délicate. L'isotherme présenté a été déterminé à partir de données de gonflement à l'équilibre moyennées sur cinq mesures et présentant des fluctuations de l'ordre de 15%. Contrairement à des observations rapportées par plusieurs auteurs pour la sorption d'eau dans les élastomères [54, 94, 238], aucune dérive (augmentation lente et progressive du poids des membranes) n'a été observée sur la valeur de gonflement à l'équilibre, même sur un temps très long. Plusieurs données expérimentales de sorption de l'eau dans le silicone ont été rapportées par Barrie dans les années soixante [24, 27]; la méthode de mesure employée étant la balance de sorption, l'activité maximale explorée par ces auteurs dépasse rarement 0.8 (en raison des risques de condensation de la vapeur au delà de cette valeur). Ces isothermes partiellement tronqués ont été traités au point par point par diverses méthodes théoriques et sont présentés à la Figure III.5 b. Toute comparaison avec nos données expérimentales est délicate étant donné leur aspect fragmentaire. La variation la plus importante est en effet obtenue à partir d'une valeur d'activité de 0.99. Un calcul simple montre que le gonflement du PDMS dans l'eau pure correspond à une molécule d'eau dans le réseau pour 226 unités

élémentaires; cette valeur est extrêmement faible. Par comparaison le même rapport est de 10 dans le PET, polymère réputé hydrophobe, et de 0.16 dans le nylon [212].

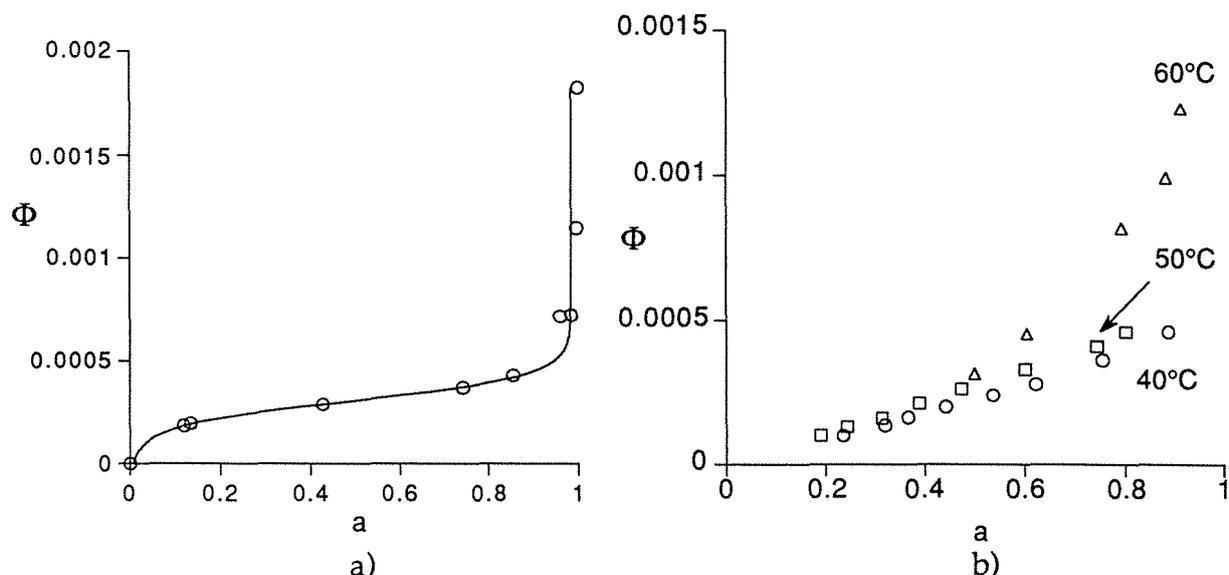


Figure III.5: a) Isotherme de sorption de l'eau dans le PDMS RTV141 à 40°C déterminé par gonflement dans des solutions aqueuses de LiCl.

b) Données expérimentales de sorption de l'eau dans le PDMS rapportées par divers auteurs [23, 24]

2.c Comparaison systèmes binaires / systèmes ternaires

Etant donné la quasi insolubilité de l'eau dans le silicone ($\phi < 0.002$), comparativement aux alcanols étudiés (ϕ compris entre 0.03 et 0.5), il pouvait sembler raisonnable de négliger l'influence de l'eau sur la sorption de l'alcool, et d'assimiler ainsi les résultats obtenus pour l'alcool avec le système ternaire eau / alcool / PDMS à ceux obtenus avec un système binaire alcool / PDMS. Nous avons donc comparé les résultats obtenus avec le s-butanol par gonflement dans le PDMS en mélange aqueux (système ternaire) avec ceux obtenus par une microbalance de sorption (système binaire vrai). La Figure III.6.a montre une concordance acceptable entre les deux méthodes; des écarts significatifs sont observés uniquement aux abords de la lacune de miscibilité, et peuvent être attribués aux incertitudes de calcul de l'activité de l'alcool dans la solution aqueuse à cet endroit (ce point a déjà été évoqué au paragraphe II.9.2). Ces résultats prouvent que le gonflement d'un élastomère silicone par un mélange aqueux peut être considéré, pour le solvant non aqueux, comme une partition entre deux phases immiscibles; l'isotherme solvant / PDMS obtenu dans ces conditions est donc assimilable à un isotherme pseudo-binaire. Différents auteurs avaient déjà postulé ce résultat sur la base de considérations théoriques et l'avaient appliqué au traitement de données expérimentales [32, 238], mais aucune vérification au sens strict n'avait encore été présentée. Notre étude comparative prouve donc la validité de cette approche, à condition de pouvoir déterminer précisément l'activité du solvant en solution aqueuse; nous ne prendrons pas en compte, par la suite, les mesures de gonflement effectuées aux abords de la lacune de miscibilité, afin de disposer de calculs d'activité des solutés les plus précis possibles.

La constatation précédente ne s'applique naturellement pas pour l'eau. Les isothermes obtenus en présence d'alcool (Figure III.6 b) diffèrent énormément de l'isotherme pseudo-binaire (Figure III.5 a), puisqu'une courbe non monotone est obtenue, avec un maximum très supérieur au gonflement du PDMS dans l'eau pure. Ce résultat ne peut s'expliquer que par une synergie de sorption, entre l'eau et le co-soluté du mélange liquide, puisque, pour un système binaire à l'équilibre, l'activité n'est jamais décroissante avec la fraction volumique. Des résultats similaires, traduisant un effet coopératif (association des deux types de molécules en sorption), ont déjà été rapportés pour l'eau dans le PDMS et le PVA [32, 342]. L'intensité de cet effet semble augmenter avec l'hydrophilicité de l'alcool (le maximum obtenu avec le t-butanol est supérieur à celui du n-butanol). Il est clair que, dans ce cas, il faut impérativement tenir compte de la présence des trois constituants du mélange (PDMS / alcool / eau) et faire appel à un modèle de sorption multicomposants. *Nous ne chercherons à décrire dans ce chapitre que les systèmes binaires eau / PDMS ou alcool / PDMS; les modèles multicomposants seront abordés dans le chapitre suivant.*

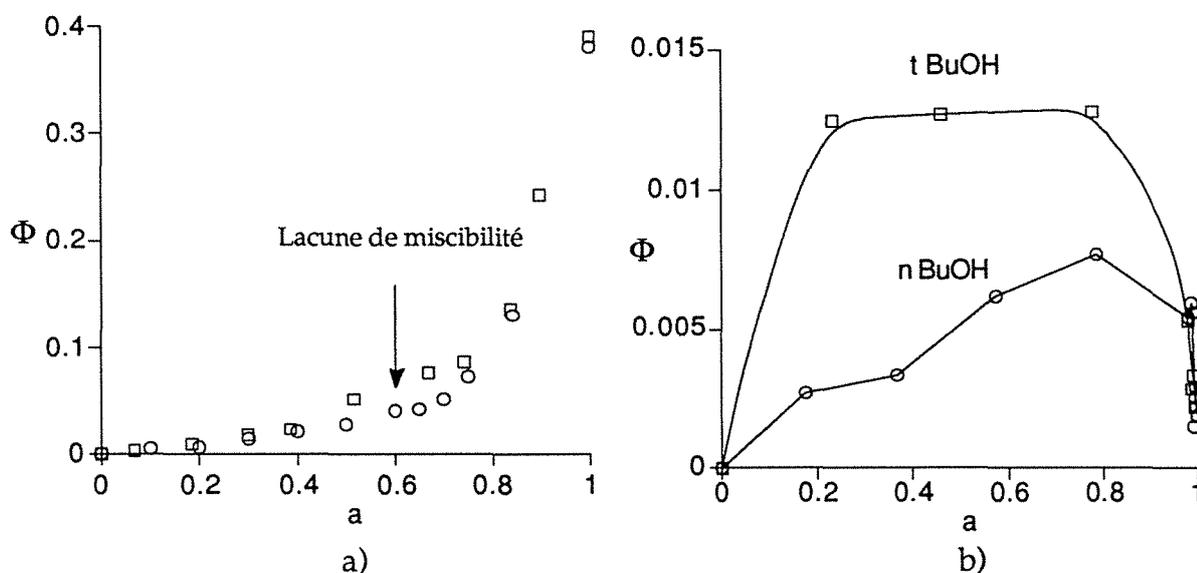


Figure III.6: a) Comparaison des fractions volumiques s-butanol mesurées dans le PDMS RTV141 à 40°C par gonflement en solution aqueuse (système ternaire, carrés) et par microbalance de sorption (système binaire, cercles)

b) Sorption de l'eau dans le PDMS RTV141 en fonction de l'activité de l'eau dans le mélange liquide pour le n et le t-butanol à 40°C. Les résultats obtenus ne correspondent absolument pas à l'isotherme binaire présenté à la Figure III.5.a

L'objectif de ce chapitre est d'aboutir à une description correcte de nos résultats expérimentaux (isothermes des alcanols et de l'eau dans le PDMS), afin de pouvoir dégager par la suite le rôle respectif des étapes de sorption et de diffusion dans le transfert de matière en pervaporation. Nous allons donc passer maintenant en revue les diverses théories appliquées aux équilibres polymère / solvant, et tenter de cerner, lorsque cela est possible, l'approche la plus adaptée à la description de nos résultats expérimentaux *binaires*. En appliquant cette démarche, nous espérons pouvoir tirer des renseignements sur l'état physique des solvants dans une membrane PDMS en analysant les hypothèses à la base du ou des modèles qui donneront une description correcte des résultats obtenus.

III.3 MODELES PREDICTIFS

3.a Théorie de Prigogine-Flory-Patterson

Dans les années 50, Prigogine a développé une théorie de l'état liquide basée sur des états correspondants, à l'aide de variables (pression, température, volume) réduites. Flory a par la suite appliqué cette même stratégie à des solutions de polymères [109, 112]. Cette approche suppose que chaque molécule de solvant et chaque segment de polymère vibrent dans une cellule formée par ses plus proches voisins:

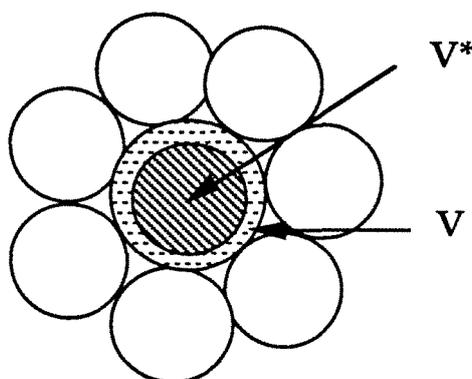


Figure III.7: Cellule de vibration d'une molécule (solvant ou polymère) formée par ses plus proches voisins. V^* volume "géométrique" (hard core volume), V volume de la cellule (accessible à la molécule).

L'utilisation de cette théorie nécessite la détermination des trois paramètres réduits, caractérisant chaque espèce en présence, à partir des coefficients d'expansion thermique (α) et de compressibilité (β) du corps pur.

$$\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \beta = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \gamma = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{soit } \alpha = \beta \cdot \gamma \quad (\text{III.1})$$

On tire alors les valeurs réduites v' , T' , P' selon:

$$v^{1/3} - 1 = \frac{\alpha T}{3} (1 + \alpha T) \quad \text{et} \quad v' = \frac{v}{v^*}$$

$$T' = \frac{v^{1/3} - 1}{v^{4/3}} = \frac{T}{T^*}$$

$$P' = T \cdot v'^2 = \frac{P}{P^*} \quad (\text{III.2})$$

Les valeurs P^* , T^* , v^* obéissent à une équation d'état du type:

$$P^* v^* = ckT^* \quad (\text{III.3})$$

Flory a développé cette approche dans le cas de solutions de polymères avec un certain succès. Horta a même développé les bases théoriques de ce modèle pour un système multicomposants [158]. Cependant, les isothermes de solvants apolaires dans le polydiméthylsiloxane n'ont cependant pas pu être prédits, comme de

nombreux travaux l'ont par la suite confirmé [66, 69, 112]. Des hypothèses explicatives de type structural (différence de section de la chaîne polymère et des solvants) ont été avancées pour rendre compte des fortes divergences obtenues [109].

L'intérêt principal de cette approche réside dans le fait qu'elle conduit à un terme permettant d'apprécier l'effet d'un volume d'excès non nul sur l'équilibre. Ce terme sera combiné par la suite à d'autres approches [49, 89, 242] pour corriger des écarts.

3.b Modèle Unifac-FV

Oishi et Prausnitz ont adapté le modèle prédictif Unifac (basé sur des contributions de groupe) aux systèmes contenant des polymères [242]. Développée dans les années 1975, cette méthode considère la solution comme un mélange de groupements fonctionnels, plutôt qu'un mélange de molécules. La part de l'activité due à l'interaction entre les groupements est obtenue selon [89]:

$$\ln a = \sum_k v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{III.4})$$

où v_k^i correspond au nombre de groupements k dans la molécule i , Γ_k à l'activité d'interaction du groupement k dans le mélange polymère-solvant et Γ_k^i à l'activité d'interaction du groupement k dans le composé i pur.

Le terme Γ_k est calculé par une méthode similaire à celle employée dans la méthode Uniquac:

$$\Gamma_k = q_k [1 - \ln(\sum_m \Theta_m' \Psi_{mk}) - \sum_m (\Theta_m' \Psi_{km}) / \sum_n \Theta_n' \Psi_{nm}] \quad (\text{III.5})$$

où q_k est le paramètre de surface du groupement k , Θ_m' le rapport de surface du groupement m , et Ψ_{nm} est obtenu à partir du paramètre d'interaction du groupement A_{nm} par: $\Psi_{nm} = \exp(-A_{nm}/T)$. L'équation ci dessus contient donc deux paramètres A_{nm} et A_{mn} pour un couple polymère solvant qui peuvent être calculés à partir des valeurs d'énergies d'interaction élémentaires entre les groupements constituant les molécules; ces dernières sont disponibles la plupart du temps dans des tables thermodynamiques et sont déterminées à partir de données expérimentales d'équilibre [261]. La méthode Unifac-FV associée à une théorie sophistiquée de calcul de contribution élastique a donné des résultats satisfaisants dans l'étude de sorption de vapeurs organiques dans des films de polyéthylène semi-cristallins par Doong et Ho [89]. Herskowitz et Gottlieb ont cependant montré clairement les limites de cette méthode, lorsqu'il s'agit de prédire correctement des isothermes de solvants dans des polymères de type silicone [148]; les déviations importantes, attribuées dans un premier temps à l'inexactitude des paramètres interactifs des composés dérivés du silicium, ont été par la suite corrigées en incluant un paramètre ajustable dans le terme de volume libre. Ce travail a donné lieu à une mise au point de Prausnitz [260] qui précise que la méthode Unifac-FV produit au mieux une estimation grossière des propriétés d'équilibres polymère-solvant et qui conteste la validité des modifications apportées au terme de volume libre par Herskowitz; l'inefficacité de la méthode dans le cas des polymères de type silicone n'est pas surprenante d'après Prausnitz, et pourrait provenir de l'extrême

flexibilité de la chaîne polymère, comparativement à celle des autres polymères, pour lesquels la méthode a donné des résultats acceptables [260]. L'usage de ce modèle est finalement conseillé à des fins de *prédiction approximative*, lorsqu'aucune donnée expérimentale n'existe; des déviations importantes entre les valeurs prédites et celles observées devraient être plus la règle que l'exception.

3.c Réseau avec lacunes

Partant d'une description de l'état liquide basé sur un réseau fluide, Sanchez et Lacombe ont développé en 1978 une équation d'état prenant en compte l'existence de vides statistiques (lacunes) dans un réseau polymère [288]. La procédure, proche de celle proposée par Prigogine, Flory et Patterson, conduit à déterminer trois variables caractéristiques pour chaque composé pur, et à les utiliser afin de prédire les propriétés thermodynamiques d'un mélange de ces composés à une température et une pression données. L'approche de Sanchez et Lacombe a permis principalement d'étudier le comportement théorique de solutions de polymères dans des gammes relatives aux températures et pressions élevées; en particulier, la possibilité de prédiction de températures critiques inférieures de solubilités de mélanges polymère / solvant a pu être vérifiée. Cependant, dans les domaines de température et de pression classiques, cette théorie n'apporte pas selon ces auteurs d'amélioration significative sur le plan prédictif par rapport à l'équation de Prigogine, Flory et Patterson.

3.d Théorie GCLF - EOS

Une des dernières approches prédictives rapportée dans la littérature est celle High et Danner [153] qui est basée également sur une équation d'état d'un réseau fluide de groupements chimiques (*group contribution lattice fluid equation of state*). L'originalité de l'approche repose sur le fait que les paramètres caractéristiques des molécules du mélange sont obtenus à partir des propriétés physico-chimiques des molécules homologues pures (pression de vapeur et densité). La méthode a été appliquée à la prédiction d'isothermes de sorption de divers solvants dans le polystyrène, le polyéthylène, le polyisobutylène et le polychlorure de vinyle avec un certain succès. Aucun système contenant un polymère à base de silicium n'a cependant été testé et les mélanges étudiés sont systématiquement un polymère et un de ses bons solvants. L'intérêt principal de ce travail est qu'il laisse entrevoir la possibilité de calculer les paramètres d'état caractéristiques d'un polymère à partir des propriétés physico-chimiques d'une petite molécule homologue (hexaméthylsiloxane pour le polydiméthylsiloxane par exemple).

3.e Conclusion sur les possibilités et limites des modèles prédictifs

Pouvoir *prédire* des isothermes polymère / solvant à l'aide de théories sophistiquées, sans faire appel à des mesures, est une idée séduisante; ce survol rapide des quelques modèles prédictifs de l'équilibre de sorption de solvants dans des matrices polymères a permis de montrer que ce type d'approche implique la maîtrise d'équations complexes ainsi que la connaissance de données physico-chimiques précises des corps purs en présence, avant de pouvoir tenter tout calcul

prédictif. Le principal défaut des méthodes exposées, outre leur grande complexité, est leur imprécision; cela semble particulièrement vrai pour les mélanges contenant des polymères silicone, sans qu'une explication claire à cet état de fait ait pu être donnée. Prausnitz fait remarquer que la situation est plus compliquée encore pour les polymères contenant une chaîne non carbonée (silicones) car les caractéristiques des petites molécules homologues de ces composés (hexaméthylidisiloxane, octaméthyltétrasiloxane pour les silicones) sont souvent mal connues [260].

Dans une étude comparative récente, Misovich [216] a clairement montré les limites des modèles prédictifs à la description correcte d'isothermes: seulement 22% des 200 données expérimentales étudiées ont pu être prédites avec une précision de 5% par la méthode Unifac-FV. Chen [69] rapporte des erreurs moyennes de prédiction variant de 3 à 55 % avec trois différentes équations d'état (Prigogine-Flory, Unifac FV et Holten-Andersen) appliquées à une trentaine de systèmes polymère / solvant. Guerreri [133] montre que la méthode Unifac aboutit à des prédictions acceptables pour des composés apolaires (benzène/ cyclohexane dans le polyéthylène) mais conduit à de fortes erreurs pour le mélange eau / éthanol / alcool polyvinylique.

Dans l'état actuel des connaissances des propriétés physico-chimiques des mélanges polymère / solvant, une description quantitative correcte (c'est à dire présentant une *erreur moyenne de l'ordre de 1%*) fait appel obligatoirement à des paramètres ajustables, idéalement interprétables a posteriori. Cette deuxième catégorie de modèles, de type *corrélatifs*, va maintenant être abordée.

III.4 MODELES CORRELATIFS DE TYPE SOLUTION

4.a Généralités

Les modèles de type solution, passés en revue ci-après, considèrent le système polymère / solvant comme une forme particulière de mélange à l'échelle moléculaire et cherchent à développer des équations contenant un nombre minimal de paramètres ajustables pour en décrire correctement le comportement.

Structure générale des modèles de solution polymère / solvant

Lorsqu'une membrane polymère est mise au contact d'un liquide ou d'une vapeur, son volume va augmenter suite à la pénétration des espèces mobiles dans la matrice, alors que l'espèce polymère constituant le réseau ne peut migrer. Un système de ce type, appelé gel, est donc partiellement ouvert au sens thermodynamique. L'équilibre thermodynamique sera atteint lorsque le potentiel chimique de chaque espèce mobile, dans la solution et à l'intérieur du réseau polymère, sera identique.

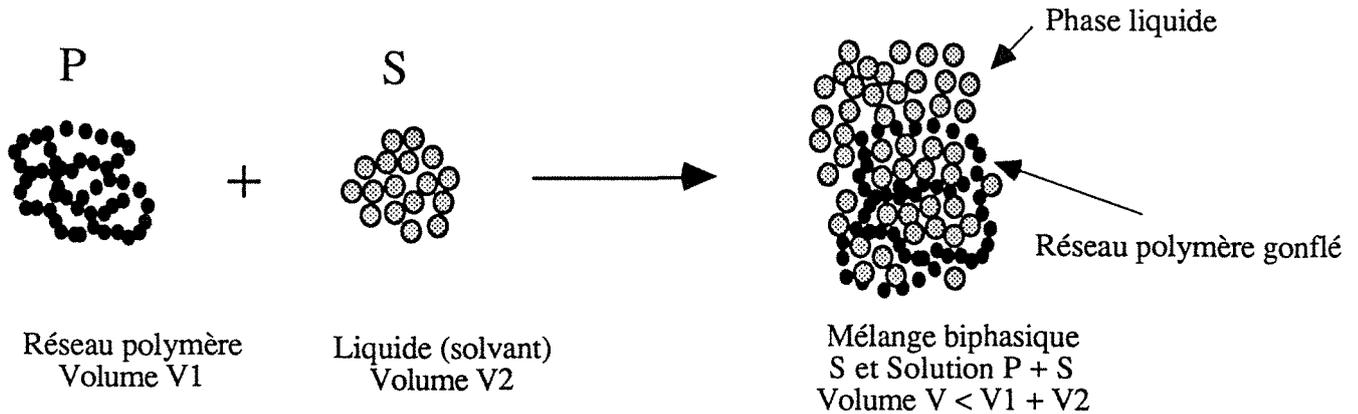


Figure III.8: Représentation schématique du processus de gonflement d'un polymère par un solvant (formation d'un gel) en conditions isothermes.

Dans des conditions isothermes, le potentiel chimique du solvant dans chacune des deux phases en équilibre (solvant et polymère gonflé) est identique lorsque l'équilibre est atteint, soit:

$$[\mu_s^\circ(T,P) + RT \ln a_s]_{\text{out}} = [\mu_s^\circ(T,P) + RT \ln a_s]_{\text{in}} \quad (\text{III.6})$$

Le point de départ des théories d'équilibre de type solution dans des réseaux polymères repose sur la compensation, à l'équilibre, des forces "chimiques" de dissolution (terme osmotique ou de mélange) avec celles, "mécaniques", relatives à la déformation du réseau (terme élastique), soit:

$$\Delta\mu_s = \Delta\mu_{s,m} + \Delta\mu_{s,el} \quad (\text{III.7})$$

Le terme de mélange ($\Delta\mu_{s,m}$) peut être déterminé simplement en étudiant l'équilibre du solvant avec le polymère non réticulé; il est considéré comme inchangé dans un réseau réticulé, la différence éventuelle entre les deux courbes d'équilibre étant attribué sans exception à la composante élastique du réseau (propre au réseau réticulé). Ce postulat, qui semble rigoureux sur le plan théorique, a été validé par Flory [110] dans le cadre d'une étude détaillée (système benzène et hexaméthylsiloxane dans le PDMS). *L'intégralité des modèles décrits dans cette partie repose sur cette hypothèse, qui est communément admise.* Il convient cependant de noter qu'une remise en question de ce principe a été formulée par certains auteurs [228], qui constatent une inadéquation entre théorie et expérience; le fait d'assimiler le potentiel chimique de dissolution du pénétrant dans le réseau réticulé à celui obtenu dans un polymère non réticulé (en solution) conduit, d'après ces auteurs, à des erreurs non négligeables. Cette question cruciale n'est donc pas encore tranchée et donne lieu à des confrontations de point de vue nourries entre spécialistes du domaine.

L'ensemble des modèles de type solution va donc chercher à exprimer les différentes composantes des potentiels chimiques de dissolution du solvant (*thermodynamique d'un mélange liquide*) et de résistance élastique du réseau au gonflement (*thermodynamique de la déformation d'un corps élastique*). En développant les diverses composantes incluses implicitement dans le potentiel chimique, on aboutit à 6 termes dont un certain nombre sont négligés dans les

diverses approches, et qui sont résumées dans le Tableau III.2. La majeure partie des modèles privilégie la composante de mélange, à l'image du modèle original de Flory-Huggins [107]. Quelques auteurs tentent de prendre en considération les effets de volume de mélange, particulièrement à l'aide du terme proposé par la théorie de Prigogine-Flory-Patterson [109].

La composante élastique est prise en compte à des forts gonflements (50% et plus) et est invariablement réduite à la modification entropique provoquée par la tension; la réaction élastique du réseau n'est supposée induire aucune modification de l'énergie interne du système. De même, la déformation du réseau est supposée parfaite dans la mesure où elle s'effectue à volume constant. Si ce dernier point est acceptable (les élastomères en particulier présentent souvent un module de Poisson de 0.5), il n'en va certainement pas de même pour celui qui le précède; cette simplification s'explique en fait par les difficultés théoriques associées au calcul d'une composante enthalpique de déformation.

$\Delta\mu_s, m$			$\Delta\mu_s, el$			Modèle
ΔS	ΔH	$P\Delta V$	ΔS	ΔH	$P\Delta V$	
X	X					Flory (1953)
X	X					Koningsveld & Kleinjens (1974)
X	X					Seeley (1968)
X	X		X			Flory & Rehner (1943)
X	X		X			Bitter (1991)
X	X	X				Cohen (1977)
X	X	X	X			Doong & Ho (1991)

Tableau III.2: Récapitulatif des diverses composantes de potentiel chimique de dissolution et de tension élastique prises en compte dans les modèles corrélatifs de type solution.

4.b. Modèles de solution: théorie de Flory - Huggins

La théorie de Flory-Huggins, élaborée de 1945 à 1970, se propose de calculer séparément les contributions entropique et enthalpique accompagnant la pénétration de molécules de solvant dans un réseau polymère; elle est à l'heure actuelle la référence incontournable dans le domaine de l'équilibre de sorption de solvants dans un polymère, et reste la théorie expérimentée le plus souvent avec succès à l'analyse *quantitative* de résultats de sorption dans des membranes de pervaporation. Son intérêt à la description de l'étape d'équilibre en pervaporation a été démontrée par Mulder en particulier pour le système eau-éthanol-acétate de cellulose [223, 225]. Nijhuis l'a par la suite appliquée dans le cas de l'extraction d'organiques dilués en solution aqueuse par des membranes élastomères (eau-toluène-PDMS, eau-trichloréthylène-PDMS) [238]; dans ce cas, la très forte sélectivité de sorption du composé organique permet de négliger le rôle de l'eau et simplifie grandement le traitement des résultats (système pseudo-binaire). Nous avons montré auparavant que cette observation est valable également pour des mélanges eau / alcool.

Dans le domaine de l'équilibre de sorption dans des élastomères, divers auteurs ont démontré l'efficacité de la théorie de Flory-Huggins; le système benzène caoutchouc naturel, abondamment étudié [277], est un exemple typique de l'efficacité d'ajustement parfaite de cette théorie (Figure III.9).

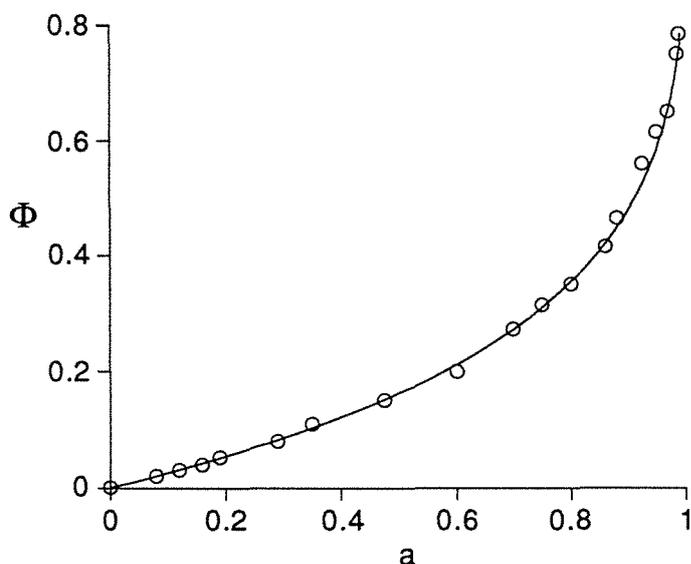


Figure III.9: Ajustement de l'isotherme de sorption du benzène dans le caoutchouc naturel à 25°C par la théorie de Flory-Huggins (d'après Rogers [277]).

Quelques travaux postérieurs ont démontré la validité de cette théorie pour décrire la sorption d'hydrocarbures dans les élastomères: benzène, dichlorométhane et 2,2,4-triméthylpentane dans le polybutadiène à différentes températures [51], toluène, tétrachlorométhane, iso-octane et cyclohexanone dans le caoutchouc naturel [252], par exemple. En ce qui concerne le PDMS, bien que de nombreux travaux aient été rapportés sur la sorption de gaz ou de vapeurs à faible activité [22, 161, 302], seuls quelques travaux, effectués par Newing sur le benzène [234], et par Suwandi et Stern sur des molécules d'anesthésiques (halothane et méthoxyflurane) [320], ont concerné des isothermes de sorption sur une plage complète d'activité. Plusieurs isothermes de sorption dans le PDMS ont été publiés de manière purement descriptive (chloroforme, toluène, tétrachlorométhane, dichlorométhane, méthanol, éthanol), sans donner lieu à une confrontation avec la théorie de Flory-Huggins [23, 28, 40]. Nous n'avons trouvé aucune tentative d'application de la théorie de Flory-Huggins au cas de *sorption de substances polaires (alcools) dans le PDMS* à ce jour; le travail présenté ci-après s'inscrit dans ce cadre et se propose donc d'étudier la validité de cette théorie à ce type de mélange particulier.

A l'instar de l'ensemble des méthodes de thermodynamique moléculaire des solutions, un calcul séparé des contributions entropique et enthalpique du mélange polymère-solvant étudié doit d'abord être effectué.

Entropie de mélange

Un calcul rigoureux, à l'aide d'un modèle de réseau, de l'entropie liée à la déformation des chaînes de polymère suite au gonflement par un solvant a été élaboré de manière indépendante par Flory [108] et Huggins dans les années 40. La théorie part d'une situation représentée schématiquement à la Figure III.10 où j molécules de polymère sont censées occuper $j \cdot x$ cellules d'un réseau (x = nombre de segments par polymère). La taille des cellules du réseau correspond à celle d'une molécule de solvant; les molécules de solvants sont donc supposées présenter une section identique à celle de la chaîne polymère. La méthode développée par Flory consiste à étudier les possibilités d'insérer successivement les x segments d'une nouvelle chaîne polymère (soit la $j+1$ ème) dans le réseau, à partir de la situation représentée à la Figure III.10. Le premier segment de cette nouvelle chaîne peut être inséré dans une des $N-x \cdot j$ cellules vacantes (N = nombre total de cellules du réseau). Le deuxième pourra occuper une des cellules voisines, soit z possibilités (z = degré de coordination du réseau); le troisième segment et les suivants n'auront plus que $(z-1)$ possibilités. Dans ces conditions, le nombre de possibilités de placer les x segments de la chaîne serait donc:

$$(N - x \cdot j) z (z - 1)^{x-2} \tag{III.8}$$

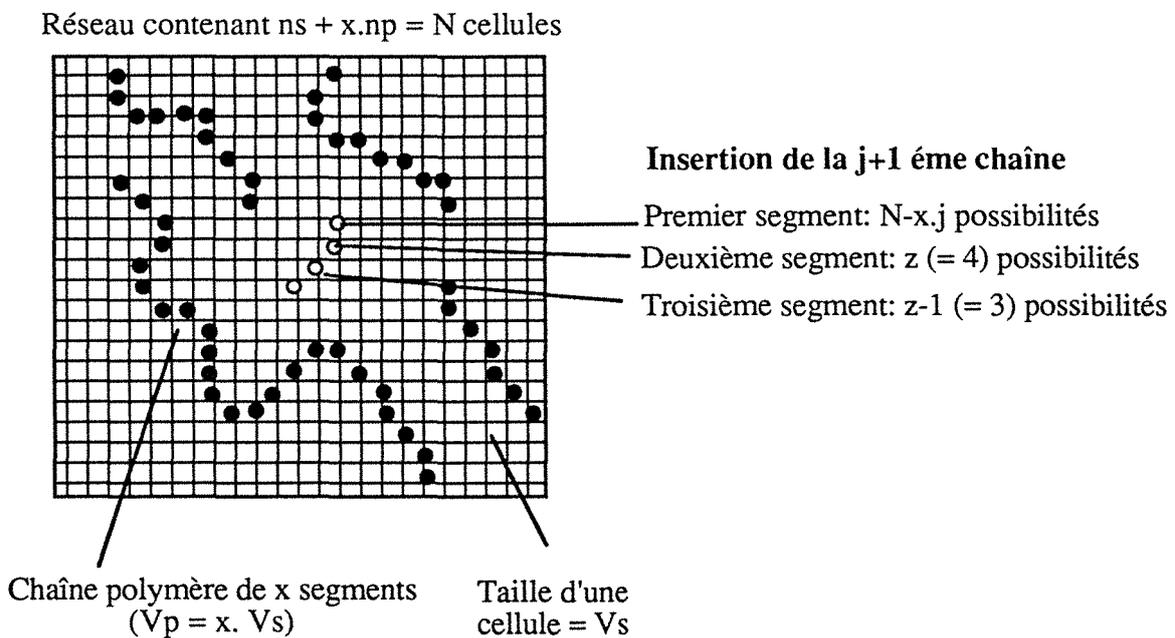


Figure III.10: Représentation schématique du modèle de réseau utilisé dans la théorie de Flory-Huggins.

Ce calcul n'est valable qu'à la condition que les j premières chaînes polymères insérées n'affectent pas l'insertion la $j+1$ ème. Or, la présence des j chaînes occupant le réseau au départ du processus restreint le nombre de possibilités; Flory suppose alors que la probabilité pour qu'une des cellules contigue de la nouvelle chaîne lors du remplissage du réseau soit occupée par un segment d'une autre chaîne polymère est simplement proportionnelle aux taux de remplissage du réseau, soit [266]:

$$(N - x.j) z (z - 1)^{x-2} \left(1 - \left(\frac{N - x.j}{N}\right)\right)^{x-1} \quad (\text{III.9})$$

Pour développer ce modèle, la phase fluide doit donc être assimilée à un réseau quasi cristallin qui n'est pas modifié par le mélange [83]. Les hypothèses sous jacentes au calcul présenté ci-dessus sont les suivantes:

- le polymère est homomoléculaire,
- la flexibilité de la chaîne est parfaite (en particulier, à partir du troisième segment, *la chaîne peut se replier sur elle même*),
- le taux d'occupation reste (quasi) inchangé lors de l'ajout progressif d'une nouvelle chaîne (hypothèse valable à fort taux de remplissage),
- le mélange se fait à volume constant (volume d'excès nul).

Les calculs, détaillés dans l'article original de Flory [107], aboutissent à l'expression suivante:

$$\Delta S = \ln\left(\frac{\Omega}{\Omega_0}\right) \quad (\text{III.10})$$

$$\Omega = \left((z-1)^{(x-1)n_p}\right) \cdot \left(\frac{x}{e^{(x-1)}}\right)^{n_p} \cdot \left(\left(\frac{N}{n_s}\right)^{n_s} \cdot \left(\frac{N}{x.n_p}\right)^{n_p}\right) \quad (\text{III.11})$$

avec z : nombre de coordination du réseau
 N : nombre total de cellules du réseau
 n_p : nombre de cellules contenant un segment de chaîne de polymère
 n_s : nombre de cellules contenant une molécule de solvant
 x : rapport des volumes molaires

Le premier facteur de l'expression ci-dessus représente le nombre de conformations internes, en l'absence d'interférences intermoléculaires, le second est un facteur correctif tenant compte des compétitions entre différentes chaînes de polymère pour un même site; le troisième traduit l'effet de dilution du solvant qui augmente le volume à disposition et crée ainsi de nouveaux sites possibles.

Le développement de cette équation permet, moyennant plusieurs simplifications, d'aboutir à l'expression suivante pour un système binaire,;

$$\Delta S = -k (n_s \ln \phi_s + n_p \ln \phi_p) \quad (\text{III.12})$$

soit:

$$\ln a_s = \ln \phi_s + \left(1 - \frac{V_s}{V_p}\right) \cdot (1 - \phi_s) = \ln \phi_s + \left(1 - \frac{V_s}{V_p}\right) \cdot \phi_p \quad (\text{III.13})$$

Il peut paraître surprenant que le degré de coordination du réseau (z) ne figure plus dans l'expression finale; ceci est la conséquence d'une simplification proposée par Flory et qui n'est valable que pour un degré de coordination élevé [266]. L'avantage énorme de cette approche est qu'elle permet d'exprimer d'une façon extrêmement simple l'entropie de mélange d'un solvant et d'un polymère; le résultat n'est pas sans rappeler celui obtenu pour un mélange gazeux idéal ($\Delta S = -k$

$(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$), que l'on retrouve lorsque les fractions volumiques s'identifient aux fractions molaires. Ce résultat a pour conséquence le fait que *les théories d'équilibre mettant en jeu des molécules de taille différentes expriment toujours les quantités de matière en présence en fraction volumique*, quelque soit le type de molécule. Silberberg a montré, dans un raccourci mathématique saisissant [305], que cette même conclusion pouvait être obtenue sans passer par un calcul des conformations d'un chaîne linéaire dans un modèle de réseau, mais simplement en considérant qu'une molécule de taille importante possède un certain degré de liberté par rapport à une molécule plus petite; dans ces conditions, aucune hypothèse sur la forme de la molécule n'est nécessaire pour aboutir à l'équation (III.12).

Enthalpie de mélange

Le calcul de la chaleur de mélange dans la théorie de Flory Huggins est calqué sur l'évaluation de l'enthalpie de mélange d'une solution régulière simple, présentée au paragraphe I.4.a. La chaleur de mélange est supposée correspondre au produit de l'énergie d'interaction d'une paire polymère / solvant (ϵ_{sp}) par la probabilité d'occurrence de ce type de paires (P_{sp}):

$$\Delta H_m = \epsilon_{sp} \cdot P_{sp} \quad (\text{III.14})$$

La probabilité de contact entre une cellule solvant et une cellule polymère est en toute rigueur [266]:

$$P_{sp} = \frac{z \cdot n_s}{2n_s + [(z-2) \cdot x + 2] n_p} \quad (\text{III.15})$$

Flory montre que cette valeur tend vers la fraction volumique en solvant ($\phi_s = n_s / (n_s + n_p)$) lorsque le degré de coordination du réseau (z) est élevé [108]. Cette hypothèse revient à considérer que le mélange polymère / solvant est parfait: *toutes les cellules du réseau présentent une probabilité d'occupation par une molécule de solvant qui est identique, et qui correspond à la fraction volumique occupée par le solvant dans le mélange*. Un développement simple, basé sur les interactions élémentaires segment-solvant, solvant-solvant et segment-segment, aboutit alors à l'expression:

$$\Delta H_m = (z-2) \cdot \epsilon_{sp} \phi_s \cdot \phi_p (n_s + x n_p) \quad (\text{III.16})$$

Sur cette base, un coefficient sans dimension d'énergie libre d'excès, appelé *paramètre d'interaction* χ peut être défini:

$$\chi_{ps} = \chi_{sp} = \frac{(z-2) \cdot \epsilon_{sp}}{R \cdot T} \quad (\text{III.17})$$

Ce paramètre permet le calcul théorique de l'effet thermique qui accompagne le transfert d'une mole de solvant pur dans le polymère pur à l'aide de l'expression $RT\chi$. Il est *strictement positif*, en théorie (des valeurs négatives pourront être obtenues pour des systèmes à forte interaction pour lesquels l'enthalpie libre d'excès est négative [222]).

La connaissance de ce paramètre χ permet de prédire quantitativement le volume de solvant dans la membrane pour une activité en phase liquide donnée; des compilations assez importantes sont données dans la littérature pour des couples polymère-solvant [245, 303]. Le paramètre χ donne une idée de l'affinité entre le solvant et le polymère; une valeur nulle (mélange athermique) traduira un mélange polymère / solvant idéal. Une augmentation χ de traduira une affinité moindre entre le polymère et le solvant (mélange endothermique).

Théorie de Flory- Huggins classique

La théorie de Flory-Huggins classique n'est autre que la somme des contributions entropiques et enthalpiques calculées précédemment; elle s'applique en toute rigueur à la sorption d'un solvant dans un *polymère non réticulé*. Pour un mélange binaire, il vient:

$$\ln a_s = \ln \phi_s + \left(1 - \frac{V_s}{V_p}\right) \cdot \phi_p + \chi \cdot \phi_p^2 \quad \text{(III.18)}$$

En négligeant le terme V_s/V_p , on aboutit à l'équation de Flory-Huggins simplifiée, qui est le plus souvent employée:

$$\ln a_s = \ln \phi_s + \phi_p + \chi \cdot \phi_p^2 \quad \text{(III.19)}$$

La résolution numérique de cette équation est facilement réalisable et les principaux résultats obtenus sont rassemblés dans les deux figures suivantes.

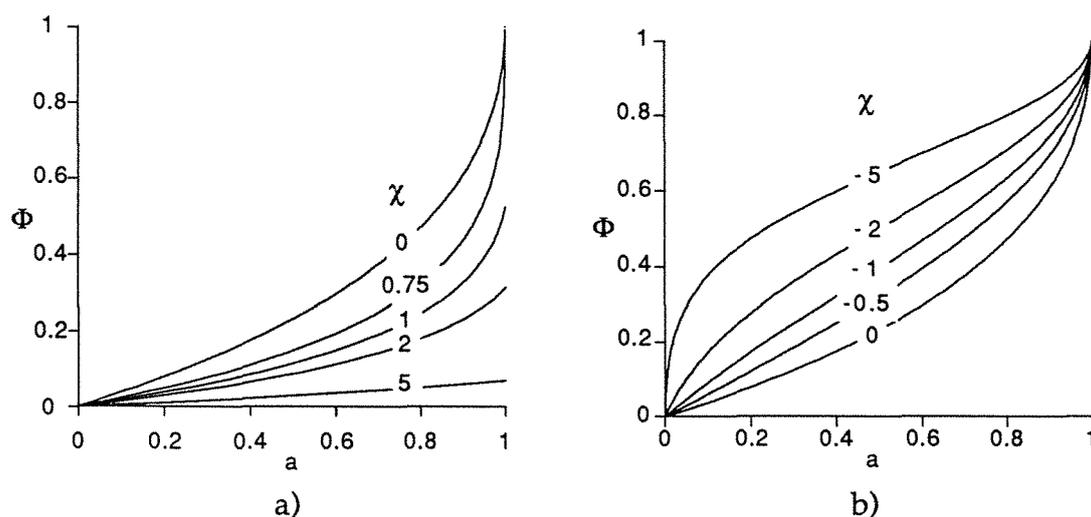


Figure III.11: Types d'isothermes décrits par la théorie de Flory-Huggins (Equation III.19) pour des valeurs positives (a) et négatives (b) du paramètre d'interaction χ .

Pour des valeurs de χ positives (mélange endothermique), on constate qu'une faible valeur du paramètre d'interaction conduit à des variations exponentielles de la quantité sorbée en fonction de l'activité; en particulier, lorsque χ est inférieur à 0.5, le polymère est totalement miscible dans le solvant pur ($\phi = 1$ à $a=1$); on parle alors de bon solvant. L'allure de l'isotherme devient par contre de plus en plus linéaire à mesure que le paramètre d'interaction augmente; de mauvais solvants

devraient donc présenter un isotherme de sorption quasi linéaire d'après la théorie de Flory-Huggins. Nous avons représenté à la Figure III.11.b quelques isothermes pour lesquels le paramètre d'interaction est négatif (mélange exothermique); bien que ce cas de figure ne soit pas traitable en toute rigueur par l'approche de Flory, il est souvent utilisé pour des mélanges à forte interaction (eau / PVA par exemple). La théorie prévoit invariablement une miscibilité totale du mélange dans ces conditions.

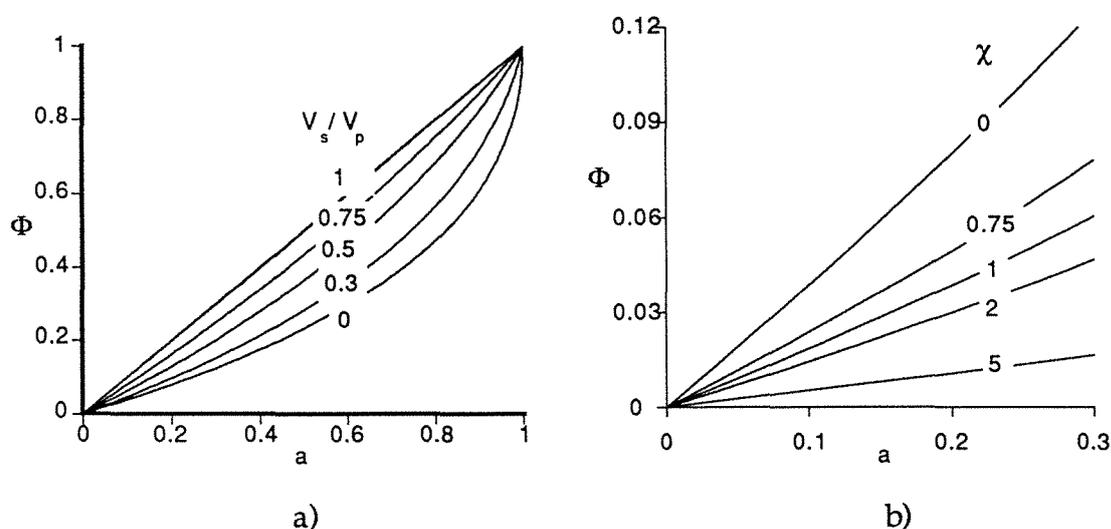


Figure III.12: Allure des isothermes décrits par l'équation de Flory-Huggins (III.19)
 a) Influence du rapport des volumes molaires du soluté et du polymère dans le cas d'un mélange athermique
 b) Influence du paramètre d'interaction dans le domaine dilué.

Nous avons représenté à la Figure III.12 a l'influence du terme V_s / V_p dans le cas où χ est nul; on constate que ce terme a un effet négligeable s'il n'excède pas 0.1. Cette condition est a priori remplie dans la plupart des cas (le volume molaire du polymère excède largement celui du solvant). Le terme V_s / V_p est donc souvent négligé et l'équation de Flory-Huggins ne contient plus qu'un paramètre: χ . On vérifie sur la Figure III.12 a qu'un mélange idéal ($\phi = a$) est obtenu lorsque les deux espèces en présence ont le même volume molaire ($V_s / V_p = 1$); ceci montre bien que l'équation de Flory-Huggins représente une généralisation de l'entropie de mélange de deux composés, lorsque le volume de ceux-ci diffère fortement. Pour de faibles valeurs d'activité (a inférieur à 0.3), l'isotherme est linéaire quel que soit la valeur du paramètre d'interaction (Figure III.12 b). Cette simplification est mise à profit pour interpréter les expériences d'extraction de traces d'organiques par des membranes élastomères, où une relation de type Henry (quantité sorbée proportionnelle à l'activité en solution) est utilisée [238]; la pente de la courbe est alors calculable si l'on dispose du paramètre d'interaction.

Application pratique: méthodes de détermination du paramètre d'interaction.

Le paramètre d'interaction est le seul terme indéterminé dans l'équation de Flory-Huggins classique. Sa détermination par des méthodes expérimentales adéquates

peut donc conduire à une prédiction de l'isotherme de sorption, extrêmement séduisante. Plusieurs méthodes de détermination du paramètre d'interaction de solvants avec un polymère ont déjà été proposées; elles reposent sur des mesures de pression osmotique [297] ou de pression de vapeur [134], et correspondent à des fractions volumiques occupées par le polymère comprises entre 0 et 0.3, et 0.3 et 0.8, respectivement. L'analyse de résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne contenant le polymère divisé peut également être utilisée [137, 190, 319]. Dans ce cas, les valeurs obtenues sont représentatives d'une fraction volumique en polymère proche de 1. Des mesures de dispersion de la lumière ($\phi_p = 0$), ou de limite de solubilité ($0 < \phi_p < 0.3$) sont applicables également [134]. Cependant, la méthode la plus directe reste celle basée sur le gonflement du polymère dans le solvant; en effet, si la membrane est en contact avec le liquide pur ($a_s = 1$), il vient:

$$\chi = - \left(\frac{\ln(1-\phi_p) + \left(1 - \frac{V_s}{V_p}\right)\phi_p}{\phi_p^2} \right) \quad (\text{III.20})$$

Le rapport des volumes molaires (solvant et polymère), très inférieur à l'unité, est généralement négligé. Cette méthode simple de détermination par gonflement dans un solvant a été déjà largement employée [58, 90, 141, 226, 238]. Sa validité suppose cependant une réaction élastique du réseau négligeable, condition satisfaite, a priori, lorsque le gonflement n'est pas trop important (soit ϕ_p assez proche de 1, voir Figure III.13).

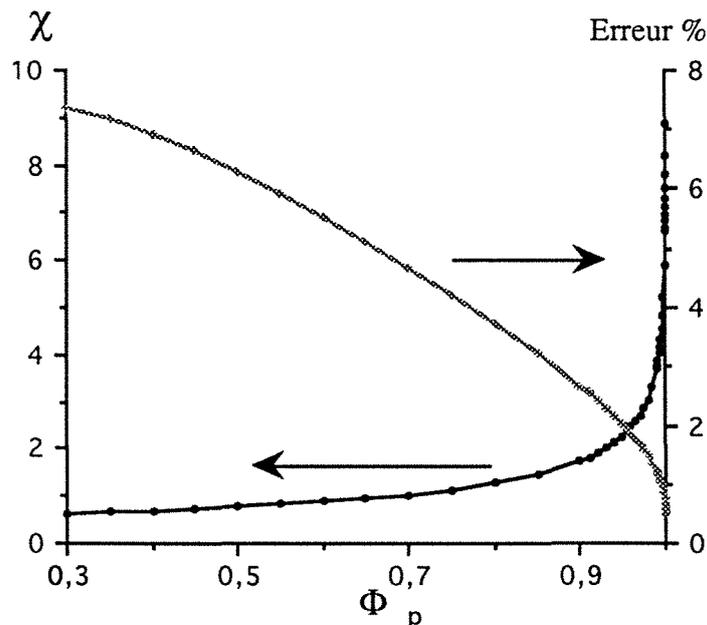


Figure III.13: Relation entre la fraction volumique occupée par le polymère et le paramètre d'interaction de Flory-Huggins correspondant, et erreur commise dans le calcul du paramètre de solubilité en négligeant les forces élastiques (M_c supposé égal à 1000).

Flory et Rehner [111] ont également proposé une méthode alternative, encore jamais employée à notre connaissance, de détermination du paramètre χ , pour laquelle le terme d'élasticité n'entre pas en jeu. Elle consiste à mesurer le gonflement dans le solvant à diverses températures et à résoudre l'équation:

$$\frac{d\phi_p}{dT} = \left(\frac{\chi \cdot \phi_p}{T} \right) \cdot \left(\frac{5(\chi-0.5)}{3} - \frac{8 \cdot \phi_p}{9} - \frac{11 \cdot \phi_p^2}{12} - \frac{14 \cdot \phi_p^3}{15} \right) \quad (\text{III.21})$$

La connaissance des paramètres de solubilité globaux du polymère et du solvant permet également un calcul approximatif de χ , selon l'équation [64]:

$$\chi = \chi_s + \frac{V_s}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (\text{III.22})$$

à condition de disposer des valeurs de χ_s et δ_p . Bueche [58] propose une valeur de χ_s de 0.39 pour le PDMS; cependant divers auteurs [63, 297] considèrent que χ_s n'est pas une constante, mais varie d'un solvant à l'autre, entre 0.2 et 0.6.

Nous avons cherché à déterminer les valeurs de χ_s et δ_s en effectuant une régression non linéaire de χ (obtenu à l'aide de l'équation III.20) en fonction de δ_s (Figure III.14). Pour les solvants apolaires, la régression donne les valeurs 0.736 et 8.28 pour χ_s et δ_p respectivement; en prenant la série d'alcanols seulement, un couple de valeurs légèrement différent (0.771 et 8.82) est obtenu.

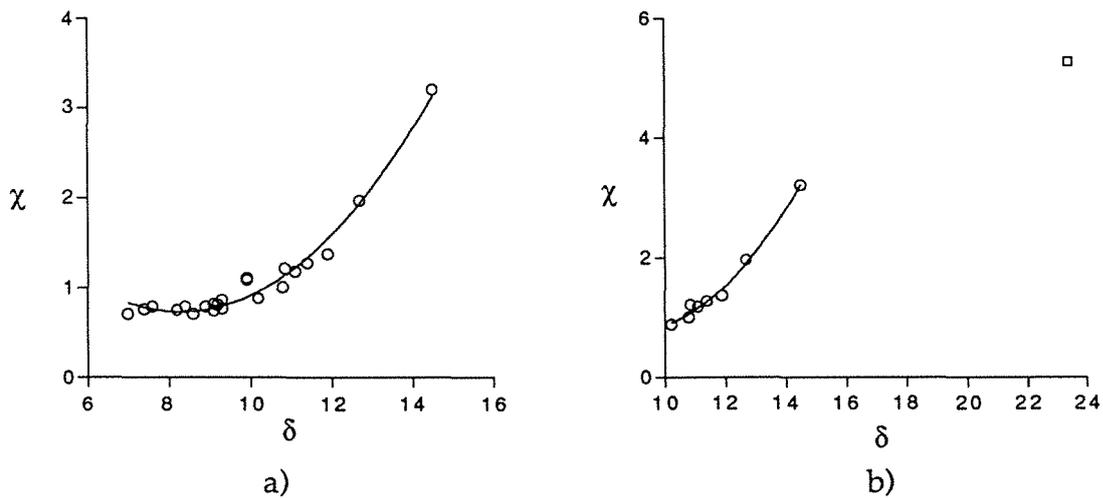


Figure III.14: Relation entre le paramètre d'interaction de Flory-Huggins déterminé par gonflement à 40°C dans le solvant pur (eqn (III.20)) et le paramètre de solubilité du solvant.

a) Solvants apolaires (hydrocarbures, hydrocarbures halogénés)

b) Alcanols (données du Tableau III.3). Le carré symbolise le point obtenu avec l'eau pure.

Les courbes des deux figures correspondent à l'ajustement obtenu avec l'équation (III.22).

Il faut noter que si l'ajustement des résultats a posteriori selon l'équation (III.22) donne de bons résultats, il serait très hasardeux de l'employer à des fins prédictives. Coleman [73] montre que, dans ce cas, une précision de l'ordre de $0.05 \text{ (cal.cm}^{-3}\text{)}^{0.5}$ sur les paramètres de solubilité est nécessaire, pour aboutir à des valeurs du paramètre d'interaction quantitativement exploitables. Ces conditions ne sont jamais remplies; Bagley [18] fait remarquer que, même pour un solvant, l'incertitude sur la valeur du paramètre de solubilité est supérieure 3%, selon le mode de détermination. Pour un polymère, les plages de variation des paramètres de solubilité sont bien évidemment beaucoup plus importantes, comme nous l'avons mentionné au paragraphe I.4 a. Les résultats des deux méthodes de détermination sont résumées dans le tableau suivant:

Composé	χ (Eqn III.20)	χ (Eqn III.22)
EtOH	1.97	1.95
PrOH	1.37	1.49
n-BuOH	1.27	1.30
i-BuOH	1.18	1.20
s-BuOH	1.00	1.01
t-BuOH	0.88	0.87
n-PeOH	1.21	1.20
i-PeOH	1.16	1.15
Eau	5.31	-

Tableau III.3: Détermination du paramètre d'interaction de Flory-Huggins de différents alcanols dans le PDMS RTV141 à 40°C par gonflement (eqn (III.20)) et à partir des paramètres de solubilité (eqn(III.22)).

Une concordance correcte est obtenue entre les deux méthodes; la valeur obtenue par gonflement pour le n-Butanol (1.27) est assez proche de celle donnée par Mulder (1.3) [223]; Doty et Zable [90] donne la valeur 1.58 pour le même système à 60°C. Pour l'eau, Nijhuis [238] rapporte un paramètre d'interaction avec le PDMS (6.3) supérieur à celui déterminé ici.

Application de l'équation de Flory-Huggins aux données expérimentales

Les résultats obtenus en appliquant l'équation de Flory-Huggins simplifiée pour un système binaire alcool / PDMS sont présentés à la Figure III.15; la courbe en trait plein correspond à la fraction volumique prédite par l'équation en prenant pour valeur du paramètre d'interaction celle obtenue par gonflement dans le liquide pur. De fortes divergences sont observées, la valeur prédite par la théorie surestimant systématiquement la valeur observée expérimentalement. Ces résultats tendent à prouver que l'équation de Flory-Huggins binaire simplifiée n'est pas adaptée à la description des isothermes; nous avons montré que la prise en compte de l'eau (équation de Flory-Huggins pour un système ternaire) ne modifiait pas significativement le résultat prédit par la théorie [101]. Cette constatation confirme le rôle négligeable joué par l'eau dans la sorption de l'alcool qui nous a permis de traiter le système comme pseudo-binaire (Faragraphe III.2.c).

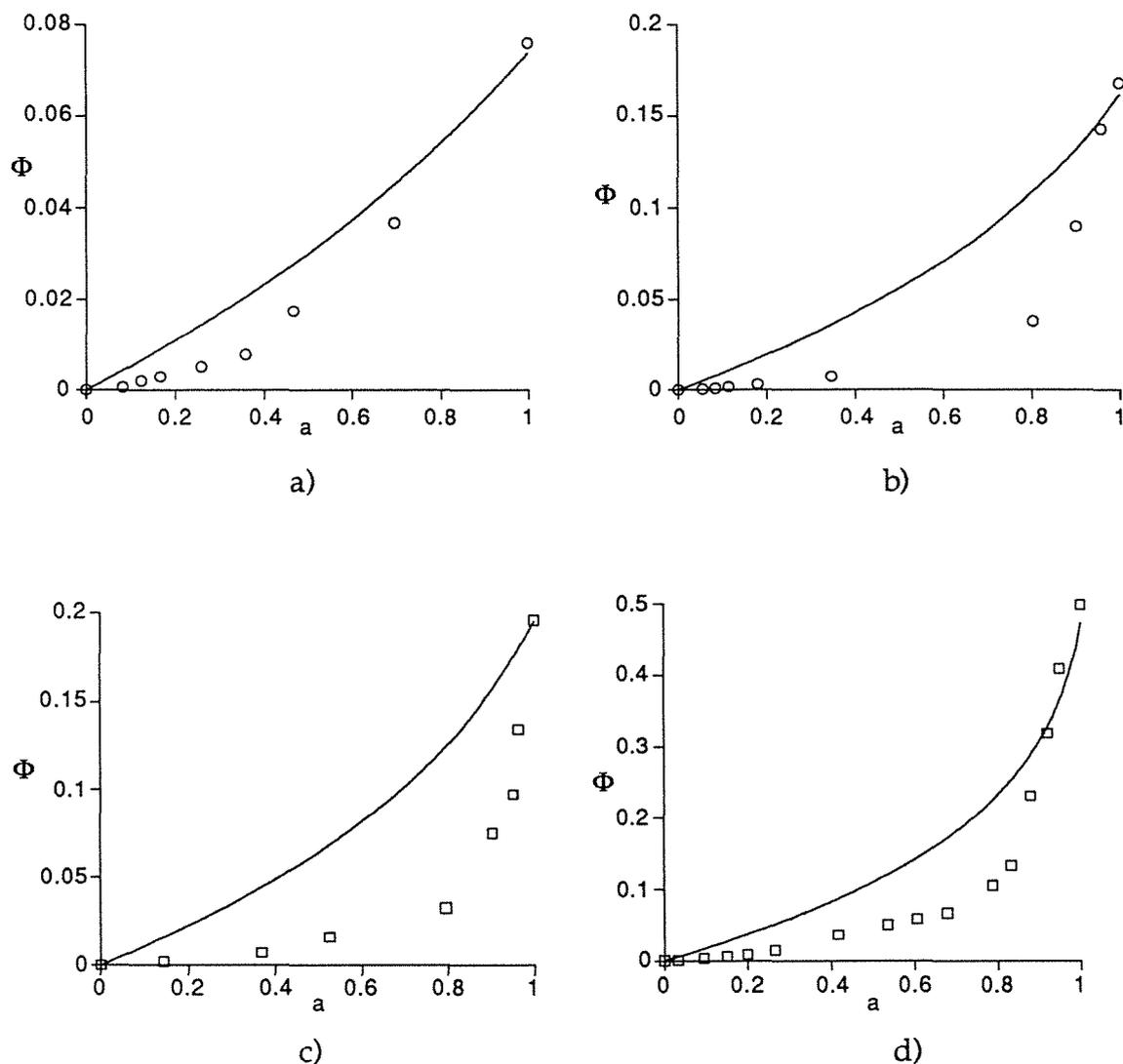


Figure III.15: Exemples d'ajustement des isothermes de sorption d'alcanols dans le PDMS RTV141 à 40°C par l'équation de Flory-Huggins.

a) Ethanol b) Propanol c) n-butanol d) t-butanol

Application à des données de sorption dans le PDMS rapportées dans la littérature

Plusieurs isothermes de sorption de solvants dans le PDMS ont été rapportés dans la littérature mais n'ont pas été traités dans le cadre de la théorie de Flory-Huggins. Nous avons cherché à appliquer l'équation de Flory-Huggins simplifiée pour ces données afin de voir l'éventuelle correspondance avec les résultats obtenus sur nos propres données. Les résultats sont présentés à la Figure III.16.

Un ajustement remarquable est obtenu pour le toluène et le chloroforme; la validité de la théorie de Flory-Huggins pour décrire la sorption de molécules apolaires dans les élastomères est bien confirmée.

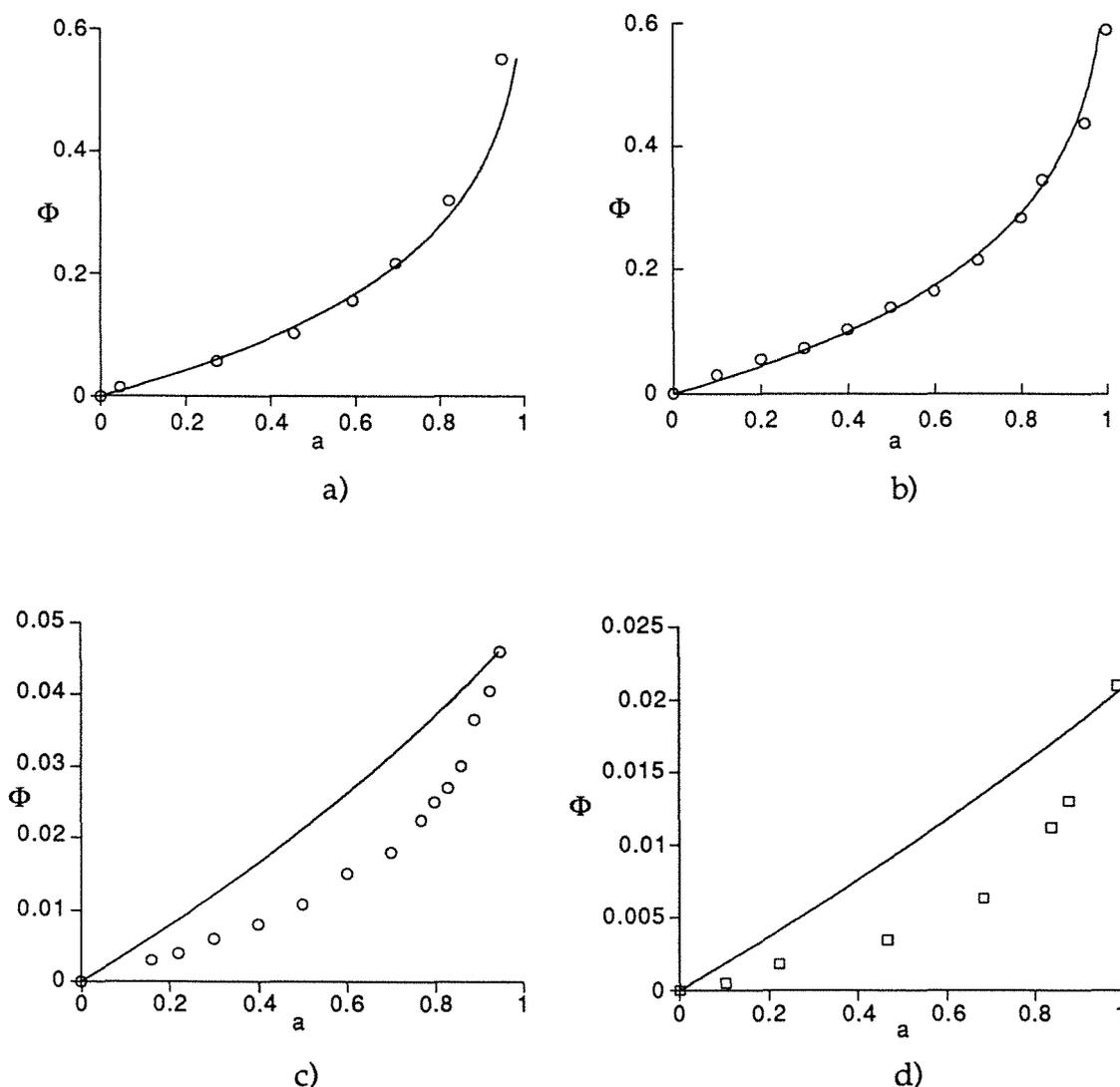


Figure III.16: Ajustement d'isothermes de solvants dans le PDMS par l'équation de Flory-Huggins simplifiée (III.19):

a) toluène 25°C [148]

b) chloroforme 40°C [41]

c) éthanol 80°C [28]

d) méthanol 25°C [23]

Les isothermes des alcools sont par contre extrêmement mal ajustés, tout comme nos propres résultats expérimentaux. L'inefficacité de l'équation (III.19) dans le cas de molécules polaires dans les élastomères semble donc également confirmée. Un meilleur ajustement est certainement envisageable dans ce cas avec une des nombreuses variantes et/ou amélioration à la théorie de Flory-Huggins.

4.c Extensions et améliorations de la théorie de Flory - Huggins

Depuis sa mise au point en 1947, la théorie de Flory-Huggins a été modifiée à de nombreuses reprises; les modifications les plus couramment employées sont présentées ci-après et leur application à la description de nos résultats expérimentaux va être étudiée.

Contribution élastique du réseau: Théorie de Flory-Rehner

Un calcul théorique de la contrainte élastique a été effectué en 1943 par Flory et Rehner [111]; le principe repose sur le calcul du travail de déformation d'un réseau idéal, qui peut être ramené, à l'équilibre et à température constante, à l'énergie libre du système:

$$\Delta W = \Delta G = \sigma dl - P\Delta V \quad (\text{III.23})$$

avec σ force de sollicitation et dl allongement. Les élastomères se déformant à volume constant (coefficient de Poisson = 0.5), le deuxième terme est nul. On peut alors écrire:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial l} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad (\text{III.24})$$

On considère alors que la variation d'énergie interne ∂U est négligeable devant la modification d'ordre ∂S ; l'allongement d'un élastomère est donc assimilé à un processus purement entropique (tout comme la détente d'un gaz), lorsqu'il ne dépasse pas 100%. Cette formulation implique cependant une réversibilité du système (soit retour aux conditions initiales après sollicitation), qui n'est jamais parfaitement respectée. Sur ces bases, Flory et Rehner, partant de formulations développées par Kuhn, calculent l'entropie associée à l'allongement d'un réseau de coordination quatre, suite au gonflement par un solvant; ils aboutissent à [111]:

$$\frac{\rho \cdot V_s}{M_c} \cdot \phi_p^{1/3} \quad (\text{III.25})$$

Flory [107] a par la suite généralisé l'expression ci-dessus à un réseau de coordination quelconque, en introduisant un terme correctif:

$$\frac{\rho \cdot V_s}{M_c} \cdot \left(\frac{1 - 2M_c}{M} \right) \cdot (\phi_p^{1/3} - 0.5 \phi_p) \quad (\text{III.26})$$

où M est la masse molaire du polymère avant réticulation. Le deuxième terme de la première parenthèse, faisant intervenir l'influence des extrémités des chaînes, est presque toujours négligé. On aboutit alors à la formulation classique de terme élastique dans la théorie de Flory-Rehner:

$$\left(\phi_p^{1/3} - \frac{1}{2} \phi_p \right) \quad (\text{III.27})$$

La sorption d'un solvant dans un *polymère réticulé* (terme élastique non nul), est donc décrite par l'équation:

$$\ln a_s = \left(\ln \phi_s + \left(1 - \frac{V_s}{V_p} \right) \cdot \phi_p \right) + (\chi \cdot \phi_p^2) + \left(\frac{V_s \cdot \rho_p}{M_c} \cdot (\phi_p^{1/3} - \frac{1}{2} \phi_p) \right) \quad (\text{III.28})$$

ou sous une forme simplifiée:

$$\ln a_s = (\ln \phi_s + \phi_p) + (\chi \cdot \phi_p^2) + \left(\frac{V_s \cdot \rho_p}{M_c} \cdot (\phi_p^{1/3} - \frac{1}{2} \phi_p) \right) \quad (\text{III.29})$$

Le calcul du terme élastique nécessite donc la connaissance de M_c , qui peut en théorie être déterminé à partir du module d'élasticité du polymère sec selon:

$$\varepsilon = \frac{RT\rho}{M_c} \quad (\text{III.30})$$

Le module de Young du PDMS employé étant de l'ordre de 0.92 MPa pour un allongement ne dépassant pas 60% (condition remplie par le gonflement exercé par les alcanols testés), nous pouvons déduire une valeur de M_c d'environ 7400 (soit une centaine de motifs $\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$ entre deux points de réticulation).

Nijhuis [238] utilise une autre méthode de détermination de M_c ; elle consiste à faire gonfler le polymère réticulé dans un solvant pour lequel le paramètre d'interaction avec le polymère non réticulé est connu. Pour le PDMS, Hauser et Kilbourne [141] donnent par exemple une valeur de χ de 0.465 avec le toluène. La différence de gonflement entre le polymère en solution (terme élastique nul) et le réseau réticulé (terme élastique supposé satisfaire l'équation de Flory-Rehner), permet de déterminer la valeur numérique du terme M_c . Appliqué à nos résultats de gonflement, une valeur de M_c de 5300 est obtenue (soit environ 74 motifs $\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$ entre deux points de réticulation).

Il convient de noter que des valeurs différentes de M_c seraient obtenues avec les autres données des mêmes auteurs (0.536 avec le benzène, 0.433 avec le cyclohexane et 0.364 avec l'octane). Cette méthode de détermination ne permet donc qu'une estimation grossière de la valeur M_c . D'autre part, la valeur déterminée par une technique physique ne correspond pas exactement à celle obtenue par voie chimique [110].

Connaissant la longueur moyenne des chaînes entre deux points de réticulation (M_c), l'influence du terme élastique sur l'allure d'un isotherme donné peut être simulée; les résultats, présentés à la Figure III.17 pour un bon solvant ($\chi = 0.5$), montrent un effet négligeable de cette composante dans la plage classique des valeurs de M_c rapportées dans la littérature (1000 à 300 000 pour un élastomère). Il faudrait atteindre un taux de réticulation irréaliste, conduisant à un M_c de l'ordre de 100, pour voir une différence significative avec les résultats obtenus pour un polymère non réticulé; cette observation a déjà été rapportée par différents auteurs [224, 233, 320].

Le terme élastique utilisé dans la théorie de Flory-Rehner ne décrit pas correctement la modification de sorption due à la contrainte élastique [38]; d'autres méthodes de calcul du terme élastique ont donc été proposées par la suite [228] et sont résumées dans le Tableau III.4.

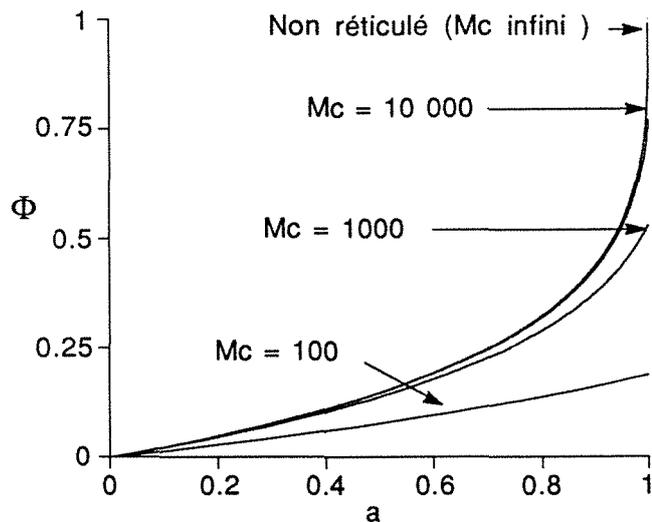


Figure III.17: Influence du terme élastique sur l'allure d'un isotherme de sorption décrit par l'équation de Flory-Huggins ($\chi = 0.5$).

Terme élastique	Auteur
$\left(\frac{V_s RT \rho}{M_c}\right) \cdot \phi_p^{1/3}$	Treloar
$\left(\frac{V_s RT \rho}{M_c}\right) \cdot \left(\phi_p^{1/3} - \frac{1}{2} \phi_p\right)$	Flory - Rehner
$K \left(\phi_p^{1/3} - \frac{1}{2} \phi_p\right) - \left(\frac{K C_2}{4 C_1} \phi_p^{7/6}\right)$	Moonley - Rivlin ($K \approx 4 \cdot 10^{-3}$ $C_2 / C_1 \approx 1.1$)
$RT V_s \cdot \phi_p^{2/3}$	Bitter
$RT V_s \cdot \left(K' \phi_p^{1/3} - K'' \phi_p\right)$	Dussek - Prins (empirique)
$RT V_s \cdot \phi_p (K - \phi_p)$	Nagy ($K = 1$)

Tableau III.4: Récapitulatif des principaux termes utilisés pour décrire la contrainte élastique d'un réseau polymère gonflé par un solvant. D'après Nagy [228].

En conclusion, le calcul théorique de la réaction élastique d'un réseau macromoléculaire réticulé au gonflement par un solvant est difficile à calculer et à prédire quantitativement. Aucun des termes proposés n'a permis d'améliorer l'efficacité d'ajustement de l'équation de Flory-Huggins pour nos données expérimentales. Ce résultat semble logique dans la mesure où des solvants provoquant un gonflement beaucoup plus important que celui qui est obtenu avec les alcanols sont correctement décrits sans terme élastique. D'autre part, l'influence du terme élastique se traduit invariablement par un gonflement moindre à forte activité, qui tend à diminuer l'allure exponentielle des isothermes en l'absence de terme élastique. Cela va à l'encontre de l'effet recherché dans le cas

présent: la théorie de Flory-Huggins classique prévoit déjà une allure d'isotherme plus linéaire que celle observée expérimentalement; un terme correctif impliquant une allure plus plate ne pourra en aucune manière améliorer l'ajustement des isothermes alcanols / PDMS. L'inefficacité de la théorie de Flory-Huggins à la description de nos résultats expérimentaux doit donc être cherchée ailleurs que dans l'absence de prise en compte d'un terme élastique. Une analyse du poids des diverses composantes dans l'équation de Flory-Rehner montre que la part prépondérante est due à la contribution entropique (Figure III.18); nous allons donc chercher à utiliser des formulations modifiées de la contribution entropique pour améliorer la qualité d'ajustement de nos isothermes.

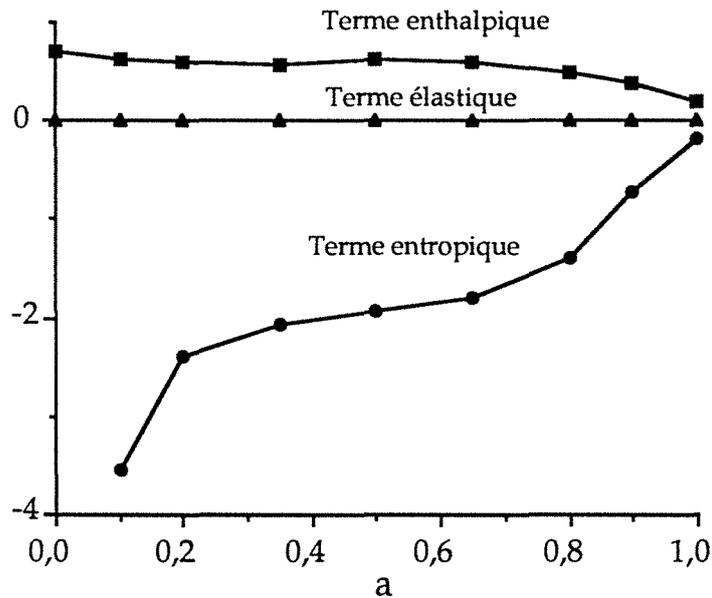


Figure III.18: Contribution respective (unités arbitraires) des termes entropiques, enthalpiques et élastiques de l'équation de Flory-Rehner dans le calcul de la fraction volumique théorique pour un solvant médiocre ($\chi = 1$) dans un réseau réticulé ($M_c = 1000$).

Contributions entropiques modifiées

Dans un ouvrage récent sur le transfert de matière dans les membranes denses, Bitter [38] a présenté un exposé critique de la théorie de Flory-Huggins et a développé, sur une base similaire, une équation d'équilibre présentant un terme entropique modifié. Cette formulation considère l'influence de la taille et de la forme du solvant sur le degré de coordination du réseau par le biais du terme z_{av} qui correspond au nombre de coordination moyen entre le polymère et le solvant; un volume molaire moyen V_{av} du mélange polymère / solvant est défini de façon similaire. Nous avons cherché à utiliser une équation combinant le terme entropique de Bitter avec le terme enthalpique de Flory-Huggins selon:

$$\ln a_s = \ln\left(\frac{z_s}{z_{av}} \cdot \phi_s\right) + 1 - \left(\frac{V_s \cdot z_s}{V_{av} \cdot z_{av}}\right) \phi_s + \chi \cdot \phi_p^2 \quad (\text{III.31})$$

$$\text{avec } z_{av} = \sum_{i=1}^n (\phi_i \cdot z_i) \quad \text{et} \quad V_{av} = \sum_{i=1}^n (\phi_i \cdot V_i)$$

Cette modification n'a malheureusement pas permis une description satisfaisante des isothermes (Figure III.19.a).

Une autre expression de la contribution entropique modifiée a été proposée par Lichtenthaler [190]; cette modification est censée prendre en compte les effets de taille et de forme (rapport surface / volume) des espèces en présence. Nous avons combiné cette expression au terme enthalpique de Flory-Huggins:

$$\ln a_s = (\ln \phi_s + \Phi_p - k \cdot \ln(\phi_s + k' \cdot \phi_p) + (1-k') \cdot \phi_p) + \chi \cdot \phi_p^2 \quad (\text{III.32})$$

Les variables k et k' sont des paramètres ajustables liés à la taille et à la forme du solvant. Nous avons appliqué l'équation III.33 à nos données expérimentales; les résultats sont présentés à la Figure III.19.b pour le *n*-butanol, le *t*-butanol et l'éthanol. Seul l'isotherme de sorption de l'éthanol est correctement décrit.

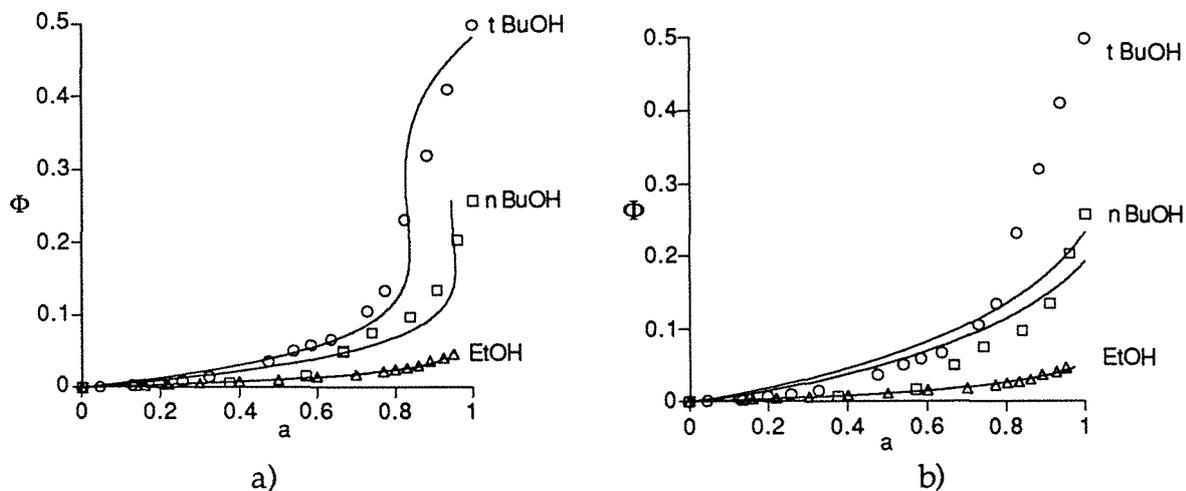


Figure III.19: Ajustement des isothermes de sorption du *n*-butanol, du *t*-butanol et de l'éthanol à 40°C dans le PDMS à l'aide de l'équation de Bitter (a) et de Lichtenthaler (b).

Prise en compte du volume d'excès : théorie de Cohen

Une des hypothèses à la base de la théorie de Flory-Huggins est l'idéalité du mélange sur le plan volumique; Dayantis fait remarquer que les solutions de polymères s'effectuent en réalité à pression constante [83]. Le Tableau III.5 présente les quelques valeurs de volume d'excès rapportés pour des mélanges PDMS / solvant; on constate que le mélange conduit systématiquement à une contraction de volume et que les valeurs observées sont faibles (des valeurs de l'ordre de 0.1 cm³.mol⁻¹ sont nécessaires pour correspondre un travail de 32 J.mol⁻¹). Aucune valeur de volume d'excès n'a été rapportée pour le PDMS avec des molécules polaires (alcools).

Solvant	Δv_m^∞ ($10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	T ($^\circ\text{C}$)	Référence
Heptane	-7.40	25	[35]
Benzène	-0.95	25	[318]
Toluène	-5.3	25	[318]
CCl_4	-2.13	30	[218]
CHCl_3	-3.83	30	[219]

Tableau III.5: Valeurs de volume d'excès à dilution infinie de différents solvants dans le PDMS.

Malgré la faiblesse des valeurs expérimentales, les effets de volume d'excès ont une grande influence sur les propriétés d'équilibre, comme l'ont démontré les travaux de Prigogine et Patterson [247]; ces effets sont pris en compte classiquement à l'heure actuelle dans les modèles prédictifs basés sur des équations d'état. A notre connaissance, une seule tentative de prise en compte d'effets de volume d'excès non nuls dans la formulation de Flory-Huggins a été rapportée, par Cohen [72]. L'auteur examine les conséquences d'une non additivité des volumes de solvant et polymère mis en présence selon:

$$\sum \phi_i = 1 - \Delta V/V \quad (\text{III.33})$$

Reprenant alors les calculs de contribution entropique et enthalpique dans le modèle de réseau de Flory, il aboutit à une formulation très différente du terme enthalpique, pour laquelle le paramètre d'interaction varie avec la fraction volumique des constituants du mélange:

$$\chi = \chi_0 + \beta \cdot \left(\frac{w_{11} V_s^2 \cdot \phi_p + w_{22} V_p^2 \cdot \phi_s}{V_p^2 V_s^2 \cdot \phi_s \phi_p} \right) \quad (\text{III.34})$$

Nous avons utilisé cette loi de variation dans l'équation de Flory-Huggins simplifiée; les résultats sont présentés à la Figure III.20 a et montrent l'inefficacité de cette méthode d'ajustement malgré les nombreux paramètres ajustables qu'elle contient.

A ce stade, nous pouvons conclure que ni l'ajout d'une contribution élastique, ni l'emploi de contributions entropiques modifiées, ni la prise en compte de volumes d'excès, combinées à la théorie de Flory-Huggins classique n'ont permis de décrire correctement les isothermes de sorption d'alcanols dans le PDMS. La dernière cause possible de l'inefficacité de la théorie de Flory-Huggins classique reste le mode de calcul de la contribution enthalpique. Nous allons maintenant voir dans quelle mesure un mode de calcul différent de cette contribution permet une description convenable de nos résultats expérimentaux.

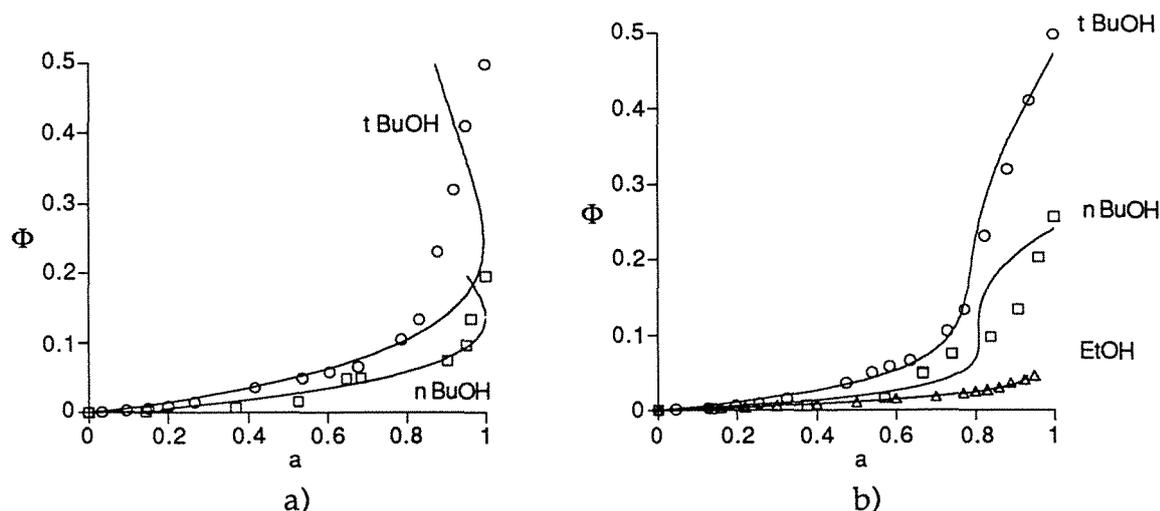


Figure III.20: a) Application de l'équation de Cohen à la description des isothermes de sorption d'alcanols dans le PDMS RTV141 à 40°C.
 b) Ajustement d'isothermes d'alcanols dans le PDMS par l'équation de Flory-Huggins avec un paramètre d'interaction variant de manière quadratique avec la fraction volumique en polymère.

Contribution enthalpique modifiée

L'analyse pratique des isothermes polymère / solvant montre que le paramètre d'interaction de la théorie de Flory-Huggins, considéré la plupart du temps comme constant, varie en fait souvent avec la concentration des espèces en présence, et ce d'autant plus que sa valeur dépasse 0.5 [261, 303]. Les alcanols étudiés dans ce travail présentant systématiquement un paramètre d'interaction supérieur à 0.8, une variation de χ avec ϕ est donc envisageable. Deux approches sont employées pour décrire ce type de variation; l'une, empirique et proposée par Flory, fait appel à un développement limité de χ en fonction de ϕ soit:

$$\chi = \chi_0 + \chi_1 \cdot \phi_p + \chi_2 \cdot \phi_p^2 + \dots \quad (\text{III.35})$$

Takagi [321] a montré cependant que ce type de polynôme pouvait être dérivé par des considérations purement théoriques. Appliqué à nos résultats expérimentaux, ce type de formulation génère des allures d'isothermes inattendues et peu réalistes, avec une erreur résiduelle importante (Figure III.20 b).

Une autre méthode repose sur une des considérations théoriques du modèle de réseau dans le calcul du terme enthalpique. Proposée par Koningsveld et Kleinjens [180] dans le cas du système polystyrène / cyclohexane, elle est souvent conseillée pour exprimer un paramètre d'interaction variable, mais est restée à notre connaissance quasi inemployée depuis sa mise au point. La base du calcul de Koningsveld et Kleinjens est basé sur la prise en compte d'une probabilité de contact polymère / solvant différente de la fraction volumique occupée par le solvant; reprenant des arguments de Flory et Tompa, les auteurs suggèrent de calculer cette probabilité de contact selon:

$$P_{sp} = \frac{1 - \frac{2}{z}}{1 - \frac{2 \cdot \phi_s}{z}} \cdot \phi_s \quad (\text{III.36})$$

L'hypothèse simplificatrice de Flory ($P_{sp} = \phi_s$) est toujours obtenue lorsque le degré de coordination du réseau est grand. Dans le cas contraire, les auteurs montrent que le paramètre d'interaction peut être mis sous la forme:

$$\chi = \alpha + \left(\frac{\beta \cdot (1 - \gamma)}{(1 - \gamma \phi_p)^2} \right) \quad (\text{III.37})$$

avec :

α : correction entropique empirique,

β : $\frac{(z - 2) \cdot \Delta w}{RT}$ (Δw = énergie d'interaction polymère / solvant)

γ : environ $2/z$ (z = degré de coordination du réseau)

Cette formulation donne d'excellents résultats sur le système polystyrène / cyclohexane; malheureusement le terme β varie significativement avec la température et la longueur des chaînes polymères pour un même système, ce qui limite fortement les possibilités d'extrapolation de cette équation. L'approche de Koningsveld et Kleinjens permet une excellente description des isothermes de sorption d'alcanols dans le PDMS (Figure III.21). Ce résultat suggère donc que le paramètre d'interaction varie significativement avec la concentration en solvant dans le réseau. Nous reproduisons dans le Tableau III.6 les valeurs des trois paramètres α , β et γ obtenus par ajustement des données expérimentales.

Solvant	α	β	γ	Erreur ($\times 10^3$)
EtOH	1.826	0.043	0.974	1.9
PrOH	0.996	0.222	0.897	2.2
n-BuOH	0.942	0.254	0.883	6.8
i-BuOH	0.755	0.254	0.832	7
s-BuOH	0.670	0.268	0.813	5.3
t-BuOH	0.415	0.412	0.745	11.0
n-PeOH	1.206	0.090	0.935	19
			Σ	53.2

Tableau III.6: Valeurs obtenues par régression non linéaire de l'équation de Koningsveld pour les isothermes de sorption d'alcanols dans le PDMS.

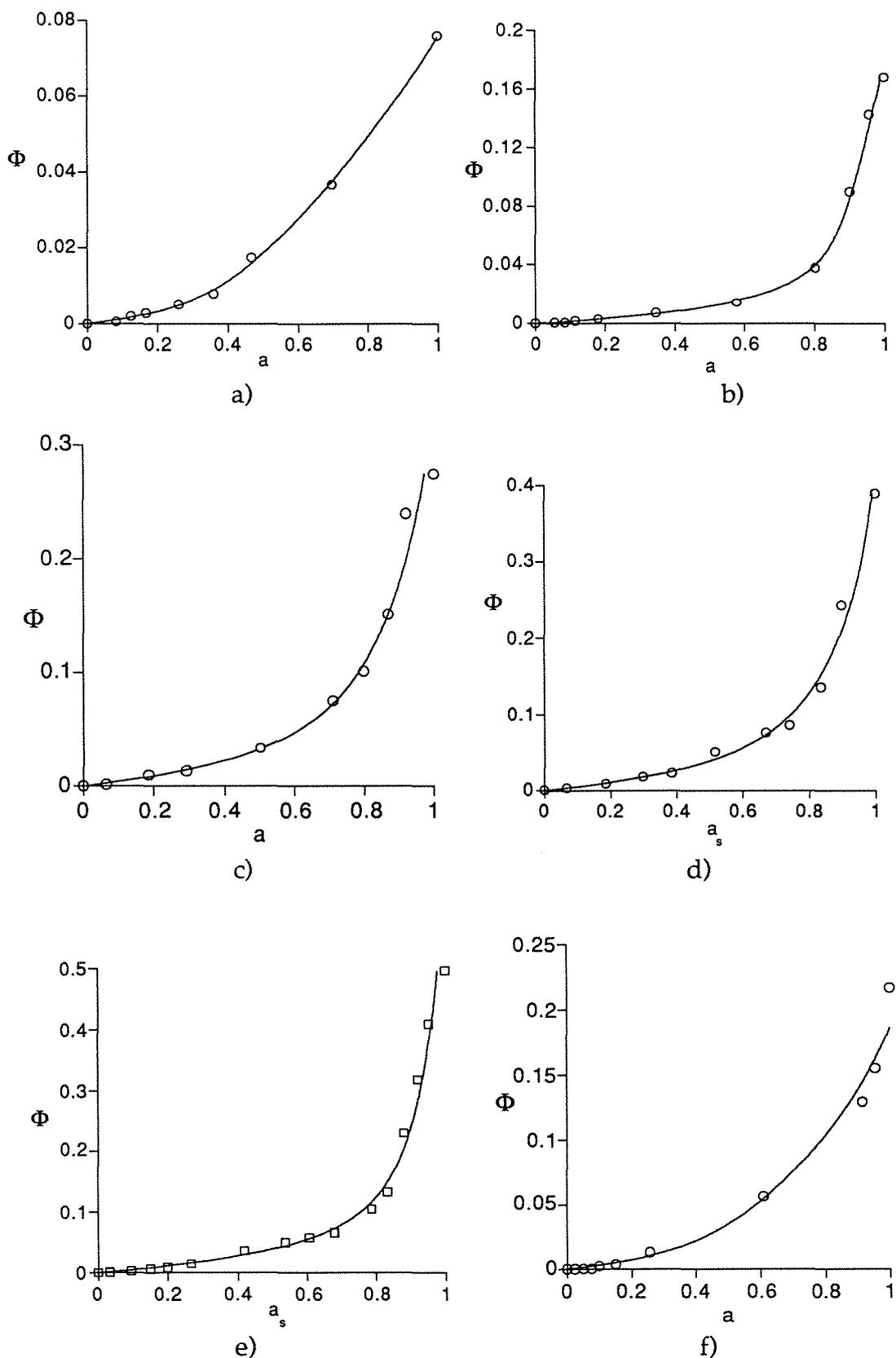


Figure III.21: Description d'isothermes de sorption d'alcanols dans le PDMS RTV 141 à 40°C par l'équation de Koningsveld et Kleinjtens

a) propanol

b) n-butanol

c) i-butanol

d) s-butanol

e) t-butanol

f) n-pentanol

Une variation régulière est obtenue de l'éthanol au t-butanol dans le PDMS RTV; les valeurs de β sont positives et suggèrent un mélange faiblement endothermique. Les valeurs de γ sont proches de un, ce qui amènerait un degré de coordination du réseau peu réaliste (légèrement supérieur à deux). Ces valeurs doivent donc être considérées comme celles de paramètres ajustables dont l'interprétation est délicate, plutôt que liées à un paramètre physico-chimique précis du mélange étudié.

4.d Conclusion sur la théorie de Flory-Huggins et ses variantes

Cette partie a permis d'étudier les possibilités et limites de la théorie de Flory-Huggins pour la description d'isothermes de sorption de solvants dans le PDMS. Nous avons montré que l'équation de Flory-Huggins simplifiée permet une excellente prédiction des isothermes lorsque le solvant est apolaire (hydrocarbure, hydrocarbure halogéné); la seule donnée nécessaire à cette prédiction est le gonflement du PDMS dans le solvant pur dont la détermination est des plus aisées. Cette observation confirme les études antérieures effectuées sur des solvants apolaires dans des élastomères.

Par contre, la même méthode appliquée à des solvants polaires (alcanols) n'a pas donné de résultats satisfaisants; la théorie prédit une allure d'isotherme quasi linéaire alors que les courbes expérimentales sont de type exponentiel. L'équation de Flory-Huggins simplifiée ne se prête donc pas à la description d'isothermes de sorption de solvants polaires dans le PDMS; la validité de cette conclusion pour d'autres types de polymères reste à prouver.

Nous avons cherché à ajuster au mieux les données expérimentales en ayant recours à des termes correctifs prenant en compte la réaction élastique du réseau (théorie de Flory-Rehner), un volume d'excès non nul (théorie de Cohen) ou une contribution entropique modifiée (théories de Bitter et de Lichtenthaler); bien que ces procédures amènent l'utilisation de 2 à 3 paramètres ajustables, aucune amélioration significative n'a pu être obtenue. Par contre, l'utilisation d'un terme enthalpique modifié selon la procédure de Koningsveld et Kleinjens a conduit à une excellente représentation des données expérimentales; cette méthode emploie trois paramètres ajustables et est très supérieure à une formulation polynômiale classique (qui repose également sur trois paramètres ajustables). Ces observations amènent donc à penser que la raison de l'inefficacité de la théorie de Flory-Huggins classique à la description des isothermes alcanols / PDMS, est à rechercher dans le mode de calcul du terme enthalpique; cette éventualité pourrait être interprétée de deux manières:

- l'hypothèse de Berthelot, utilisée dans la dérivation du paramètre d'interaction (identique au calcul des paramètres de solubilité), n'est pas valable pour les interactions élémentaires alcanol / PDMS,

- le mélange-polymère solvant n'est pas idéal (la probabilité d'occupation d'une cellule du réseau par une molécule de solvant est très différente de la fraction volumique en solvant).

L'une ou l'autre de ces éventualités complique singulièrement les calculs des contributions entropique et enthalpique des modèles de solution; par contre, un modèle mécanistique peut plus facilement rendre compte de la deuxième éventualité, en utilisant le concept de site de sorption. Nous allons voir maintenant si ce deuxième type de modèles corrélatifs (modèles dérivés pour la plupart des théories de l'adsorption de gaz) peut rendre compte plus simplement des isothermes alcanols / PDMS.

III.5 MODELES CORRELATIFS DE TYPE ADSORPTION

Les modèles dérivés de études d'adsorption de gaz sur des surfaces minérales ont été à l'origine les seuls utilisés pour décrire la sorption de solvants dans des polymères; dans ce cas, la matrice polymère est considérée comme un ensemble de surfaces élémentaires offrant des sites de sorption pour le solvant conformes au modèle élaboré pour une surface. Les principales approches de type adsorption considèrent soit:

- la formation d'une monocouche de molécules sorbées sur des sites identiques (modèle de Langmuir),
- la formation d'une monocouche de molécules sorbées sur des sites de différents types (modèle de Freundlich),
- la formation de multicouches de molécules sorbées sur des sites identiques (modèle BET).

Ces différentes approches sont schématisées à la Figure III.22.

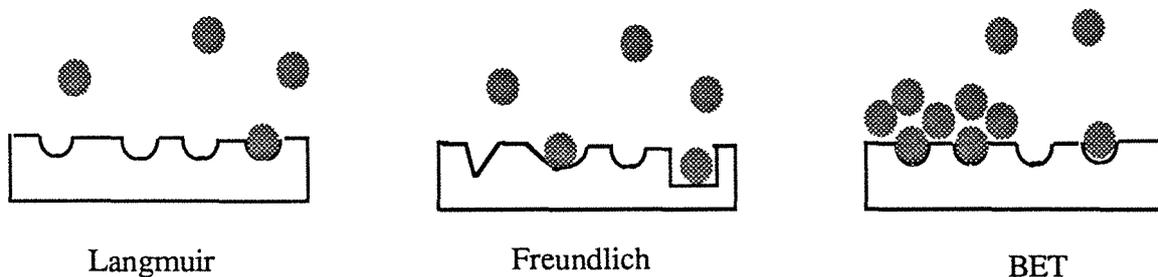


Figure III.22: Représentation schématique des trois principaux mécanismes d'adsorption sur des surfaces.

Le modèle BET (équation III.38), parfois présenté comme l'approche la plus efficace pour les polymères [199] n'a pas donné de résultats satisfaisants.

$$\phi_s = \frac{k_1 \cdot a}{(1 - a) \cdot (1 + (k_2 - 1) \cdot a)} \quad (\text{III.38})$$

L'isotherme de l'eau dans le PDMS en particulier, classé BET II [213] n'est pas ajusté de manière correcte. La Figure III.23 a montre le résultat obtenu en portant

$a/\phi(1-a)$ en fonction de a (procédure classique de linéarisation de l'équation BET [28]); les valeurs expérimentales devraient s'aligner selon la ligne continue si l'équation est respectée.

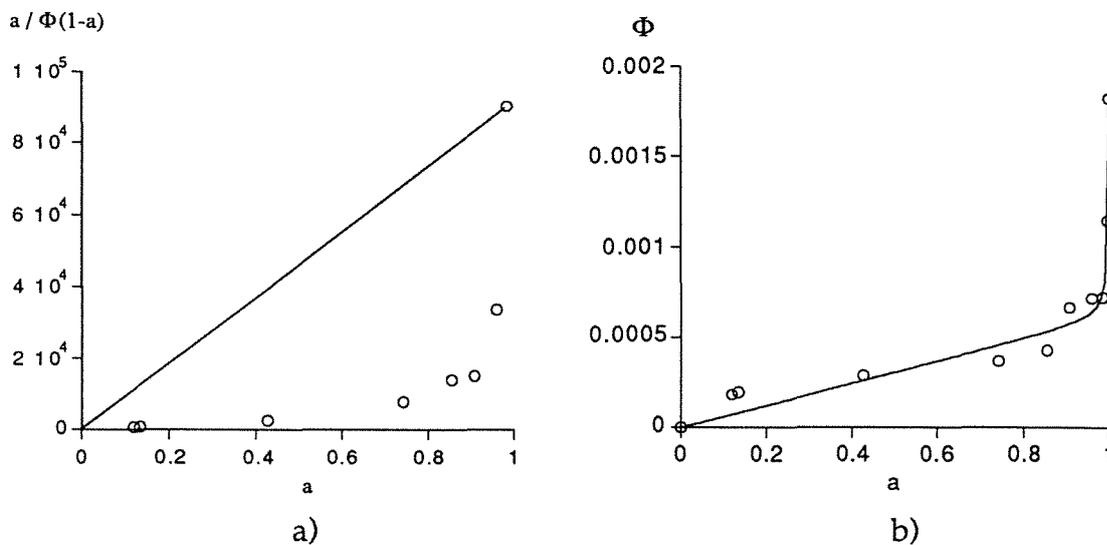


Figure III.23: Ajustement de l'isotherme de sorption de l'eau dans le PDMS par l'équation BET (a) et GAB (b).

Nous avons testé également pour l'eau une extension récente de l'équation BET notée GAB, qui n'offre qu'une description approximative de l'isotherme (Figure III.23 b).

$$\phi_s = \frac{k_1 \cdot a}{(1 - k_2 a) \cdot (1 + k_3 \cdot a)} \quad (\text{III.39})$$

Les difficultés rencontrées pour ajuster l'isotherme de sorption de l'eau dans le PDMS ne sont pas exceptionnelles; bien que des nombreux résultats expérimentaux aboutissent à des allures similaires dans les polymères hydrophobes, aucun traitement numérique correct des données n'est proposé, la plupart du temps. Les seules approches allant dans ce sens font appel à des combinaisons de termes provenant de différentes théories, et conduisent à quatre à six paramètres ajustables [82, 147].

Seul le modèle de Freundlich, correspondant à une simple loi de puissance (équation III.40), a donné des résultats acceptables, et ce pour les isothermes alcanols / PDMS (Figure III.24).

$$\phi_s = k \cdot a^n \quad (\text{III.40})$$

Les isothermes de sorption de l'eau et de l'éthanol dans l'acétate de cellulose sont également bien ajustés par cette équation [293]. Pour les alcools dans le PDMS, l'équation de Freundlich donne une erreur résiduelle du même ordre que celle obtenue avec l'équation de Koningsveld et Kleinjtens [101]. L'inconvénient principal de l'équation de Freundlich provient du fait qu'elle ne tend pas vers une droite à faible taux de gonflement; nous avons montré que cette caractéristique induit des écarts d'ajustement importants dans ce domaine, pour les isothermes des alcanols dans le PDMS [101]. Cette approche reste tout de même intéressante

étant donné la simplicité mathématique de l'équation de Freundlich (un paramètre ajustable) comparativement à l'équation de Koningsveld (trois paramètres ajustables). Le terme préexponentiel k est déterminable lorsque $a = 1$ et correspond donc au gonflement obtenu dans le solvant pur ($k = \phi_s \text{ max}$).

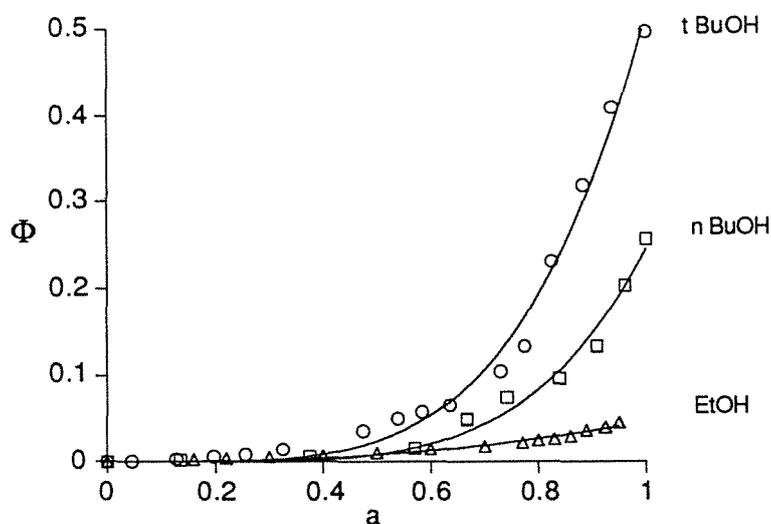


Figure III.24: Ajustement d'isothermes de sorption d'alcanols dans le PDMS à 40°C par l'équation de Freundlich.

L'exposant n de l'équation (III.40) est généralement inférieur à 1 pour les systèmes gaz / adsorbant minéral (isotherme convexe); dans le cas présent, les valeurs de n sont comprises entre 1.6 et 3 (isotherme concave). Cette particularité peut être interprétée selon une procédure proposée par Hayward [142] et Cooney [76]; elle consiste à montrer que l'équation de Freundlich dérive en fait d'une couche de molécules sorbées obéissant à une équation d'état du type Gibbs:

$$FA = n RT \quad (\text{III.41})$$

avec F force exercée, A surface de la couche de molécules, R constante des gaz parfaits et T température absolue. Selon ce développement, une valeur de n inférieure à un traduira l'existence de forces répulsives dans la couche sorbée (cas des gaz), alors qu'une valeur supérieure à un découlera de forces attractives entre molécules sorbées (cas observé ici).

L'existence de forces attractives entre les molécules d'alcool sorbées dans la matrice polymère est tout à fait envisageable étant donné la tendance de ces composés à former des liaisons hydrogènes [114, 163, 282]. Un mécanisme de sorption postulant la formation d'entités associées par des liaisons dans la matrice polymère peut être assez aisément développé, si l'on considère l'existence d'un équilibre chimique entre les diverses entités, régi par la loi d'action de masse. Quelques développements ont déjà été réalisés dans ce sens pour décrire la sorption de molécules polaires dans les polymères. Il nous a semblé intéressant de voir si l'un des modèles proposés dans ce type d'approche décrivait correctement nos résultats expérimentaux.

III.6 MODELES CORRELATIFS DE TYPE REACTION

Les modèles corrélatifs de type réaction correspondent à la catégorie la plus récente développée pour l'étude des isothermes polymère / solvant; la première approche a été présentée par Barrie et Platt [27] sur la base d'un mécanisme hypothétique de formation d'entités de solvants autoassociées (S_n) selon:



S correspond à une entité isolée (monomère). La constante d'équilibre de ce système est [261]:

$$K_n = \frac{a_n}{a \cdot a_{n-1}} \quad (\text{III.43})$$

Afin de minimiser le nombre d'inconnues, il est nécessaire de faire appel à des hypothèses simplificatrices. La première est de considérer que seules des entités de deux ou trois molécules seulement pourront se former. Dans le cas de dimères seulement, on peut aisément montrer que l'isotherme sera décrit par l'équation [261]:

$$\phi_s = K_1 \cdot a_s + K_2 \cdot a_s^2 \quad (\text{III.44})$$

La dimérisation de l'acide benzoïque dans le benzène est parfaitement décrite par cette méthode; par contre, nous avons montré son inefficacité pour les isothermes PDMS / alcanols [101]. L'explication la plus probable de cette inadéquation pourrait être la formation d'entités de plus de deux molécules dans la matrice polymère. Il faut alors faire appel à un autre type de modèle pour aboutir à une expression mathématique simple et éviter l'emploi de multiples paramètres ajustables; c'est ce type de modèle que Barrie a introduit en 1963 [27].

6.a Approche de Barrie

Dans une série d'articles décrivant les isothermes de sorption de l'eau dans des matériaux hydrophobes, Barrie [26, 27] a été amené à postuler la formation d'aggrégats de molécules d'eau, et a proposé de décrire ce phénomène par une approche de type polycondensation. Les deux hypothèses à la base des calculs sont:

- l'existence d'une loi de Henry entre la quantité de monomères dans le liquide et celle dans le polymère,
- l'égalité des constantes d'équilibre de formation des diverses entités S_n (soit $K_1 = K_2 = \dots = K_n$).

Un développement mathématique assez compliqué conduit à l'équation:

$$a = \frac{\left(\left(1 + \frac{3\phi_s}{\phi_{\max}} \right)^{0.5} - 1 \right)^4}{\left(\frac{\phi_s}{\phi_{\max}} \right)^3} \quad (\text{III.45})$$

Cette équation a permis une description approximative des isothermes observés dans le PEMA, PBMA et PMMA [26]. Nous avons cherché à l'utiliser pour les données d'équilibre PDMS / alcanols (Figure III. 25 a). Seul l'isotherme de sorption de l'éthanol est correctement décrit; des divergences importantes sont obtenues pour les autres alcools.

6.b Modèle de solutions associées physiquement: approche de Flory / Renon

Une approche différente des mécanismes de polycondensation a été proposée pour décrire les équilibres alcool / hydrocarbure. Renon a repris à cet effet l'équation de Flory-Huggins dans le cas d'une association de molécules régies par une loi d'action de masse, et suggère de l'employer sous la forme modifiée [261]:

$$\ln a_s = \ln \left(\frac{\phi_s}{\kappa^*} \right) + \phi_p + k (\phi_s \cdot \kappa^* - \phi_s^*) + \chi \cdot \phi_p^2 \quad (\text{III.46})$$

avec k et κ^* paramètres ajustables, et

$$\phi_s^* = \frac{1 + 2K\phi_s - \sqrt{1 + 4K\phi_s}}{2K^2\phi_s} \quad (\text{III.47})$$

Cette méthode n'a encore jamais été employée pour des équilibres polymère / solvant. Nous avons essayé de l'appliquer à nos résultats expérimentaux; les résultats obtenus sont acceptables pour l'éthanol, mais ne sont pas satisfaisants pour les isomères du butanol (Figure III.25 b).

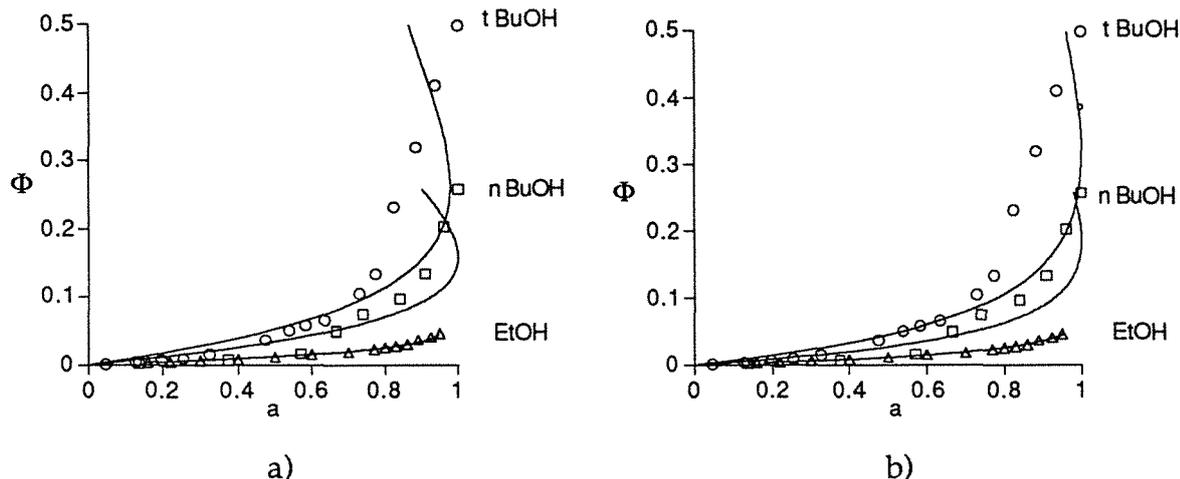


Figure III.25: Ajustement des isothermes d'alcools dans le PDMS RTV141 à 40°C avec l'équation de Barrie (a) et de Flory-Renon (b).

6.c Modèle Uniquac

Développé par Abrams et Prausnitz sur la base d'idées émises par Gugenheim, la méthode Uniquac (*Universal Quasi Chemical*) est rapidement devenu un standard dans les logiciels de calcul d'équilibres liquide / vapeur. Son développement est basé sur l'existence d'une réaction chimique hypothétique, caractérisée par une constante d'équilibre, entre les molécules d'un mélange liquide; cette approximation ("*quasichemical approximation*") permet de décrire

avantageusement des solutions pour lesquelles l'entropie de mélange n'est pas idéale. Les avantages principaux de la méthode Uniquac sont le fait qu'elle ne nécessite que deux paramètres ajustables (contre trois pour NRTL), s'applique aux mélanges partiellement miscibles et s'étend facilement aux mélanges multicomposants. Elle offre également un bon compromis pour l'ajustement de courbes d'équilibre de divers mélanges, bien que son efficacité dans le cas de mélanges aqueux ou du type alcool / hydrocarbure soit inférieure à celle d'autres méthodes (NRTL dans le premier cas, Wilson dans le second). Elle utilise, tout comme la théorie de Flory-Huggins, les fractions volumiques des espèces du mélange pour le calcul du coefficient d'activité et se prête donc à la description de courbes d'équilibre de composés différant fortement par la taille, comme les mélanges polymère / solvant. Cette potentialité a été démontrée récemment par Heintz et ses collaborateurs [95] pour des systèmes du type: toluène, cyclohexane et cyclohexène dans un polyuréthane, ainsi que divers composés apolaires dans un polyéther bloc amide (Peba). Aucun système mettant en jeu des composés polaires n'a cependant été étudié; il est à craindre que la méthode Uniquac soit peu efficace dans ce cas de figure, tout comme elle l'est pour des mélanges liquides de ce type. Un des inconvénients pour l'extension à des mélanges contenant des polymères est qu'il est impératif de disposer de paramètres structuraux pour les composés du mélange; ceux ci sont disponibles dans les banques de données pour la plupart des petites molécules, mais très peu ont été rapportés à ce jour pour des polymères. Cette carence oblige Heintz à utiliser les paramètres structuraux du polymère comme ajustables, ce qui porte à quatre le nombre de paramètres ajustables pour un mélange binaire polymère solvant [96]; des problèmes de racines multiples sont à craindre dans ce cas étant donné la complexité de l'équation. Ne disposant d'aucun paramètre structural pour les polymères à chaîne non carbonée, nous n'avons pu appliquer l'équation Uniquac à nos données expérimentales.

III.7 Conclusion sur l'emploi des méthodes corrélatives pour décrire des isothermes de sorption polymère / solvant

Nous avons présenté précédemment un ensemble détaillé, mais non exhaustif, des méthodes corrélatives employées pour décrire les isothermes de sorption de solvants dans les polymères. Nous avons vu que la théorie de Flory-Huggins classique, présentée couramment pour effectuer des simulations dans les systèmes polymère / solvant les plus divers, comporte des limitations importantes. Elle est en particulier inadaptée à la description des isothermes PDMS / alcool obtenus dans ce travail et par d'autres auteurs. Seule la modification de cette théorie proposée par Koningsveld et Kleinjens, qui était restée quasi inemployée jusqu'à présent, a permis d'ajuster correctement nos données d'équilibre PDMS / alcool, en ayant recours à trois paramètres ajustables. L'origine de la non validité de l'équation de Flory-Huggins est donc à chercher dans le mode de calcul du terme enthalpique, basé sur l'équipartition des molécules de solvants dans la matrice (pas de sites préférentiels).

La seule autre approche ayant donné des résultats corrects est l'équation simplissime de Freundlich (loi de puissance); dans ce cas, la valeur de l'exposant suggère l'existence de forces attractives entre les molécules d'alcools dans la

matrice, hypothèse naturellement plausible, et qui corroborerait la non validité du calcul de la contribution enthalpique selon Flory-Huggins.

Aucune fonction n'a permis d'ajuster correctement les données d'équilibre de l'eau dans le PDMS; la difficulté d'aborder quantitativement des isothermes de type IV se trouve confirmée.

Les trois modèles postulant la formation d'entités autoassociées dans la matrice polymère (dimérisation et modèles de Barrie et Renon) n'ont pas permis un ajustement correct de nos données; l'hypothèse de formation d'agrégats de solvants dans la matrice polymère, qui semble émerger des nombreuses tentatives d'ajustement d'isothermes effectuées auparavant, semble donc être remise en cause. Bien que les nombreuses hypothèses simplificatrices inhérentes aux modèles de réaction peuvent expliquer leurs mauvaises performances, il serait néanmoins idéal de pouvoir vérifier à ce stade, par une méthode indépendante, l'hypothèse de formation d'agrégats de solvants. Une méthode originale, basée sur un raisonnement thermodynamique (et encore trop rarement employée), devrait nous permettre d'atteindre cet objectif; elle passe par le calcul d'un critère dit "cluster integral" et est présentée ci-après.

III.8 Interprétation des résultats à l'aide du critère de Zimm & Lundberg

Zimm et Lundberg [356] ont développé une approche permettant d'estimer la probabilité de formation de clusters de pénétrant dans une matrice polymère, dans le cas d'isothermes de sorption non linéaires. Le principe est basé sur le calcul de la probabilité $P(i,j)$, pour deux molécules i et j , d'occuper des positions de coordonnées comprises dans l'espace délimitant deux volumes élémentaires $d(i)$ et $d(j)$ pour un système de volume total V (Figure III.26).

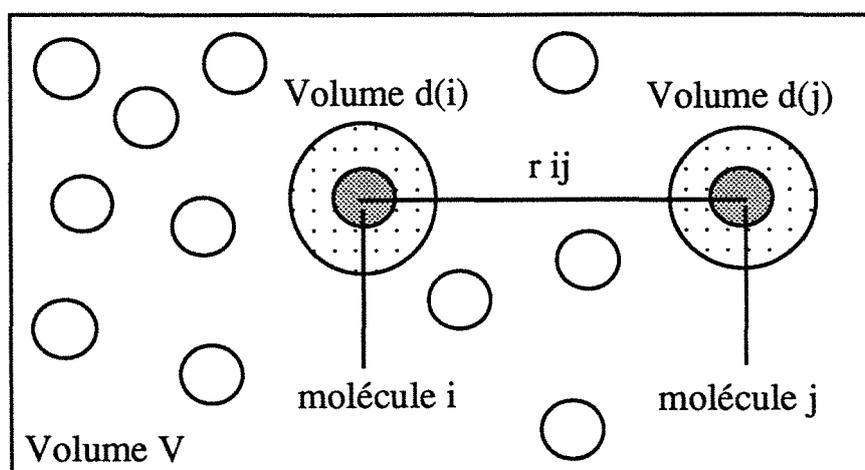


Figure III.26: Représentation schématique du calcul du critère de Zimm et Lundberg [356]

Le nombre moyen de molécules de type 1 dans le volume V , en excès par rapport au nombre moyen dans un mélange idéal (donné par la concentration moyenne de molécules 1 dans le système) est calculable par:

$$\left(\frac{\phi_1 \cdot G_{11}}{V_1} \right) \quad (\text{III.48})$$

avec ϕ_1 fraction volumique occupée par les molécules i dans le système et V_1 volume molaire partiel du composé 1. Le terme G_{11} , appelé "*cluster integral*", englobe la probabilité P développée auparavant:

$$G_{11} = \frac{1}{V} \int \int [P(i,j) - 1] d(i)d(j) \quad (\text{III.49})$$

Au terme d'un développement mathématique élaboré, Zimm est parvenu à une expression simple liant le terme G_{11} , avec l'activité et la fraction volumique de l'espèce 1 dans un système binaire:

$$\frac{G_{11}}{V_1} = \frac{kT\beta}{V_1} - \phi_2 \cdot \left(\frac{\partial(a_1 / \phi_1)}{\partial a_1} \right)_{T,P} - 1 \quad (\text{III.50})$$

Le premier terme de la partie droite de l'équation fait intervenir la compressibilité isotherme du système (β). Pour l'ensemble des liquides dans des régions éloignées des conditions critiques, il est compris entre 0.02 et 0.06 et peut donc être raisonnablement négligé [199]. Pour un système de molécules distribuées aléatoirement, la valeur de G_{11}/V_1 est de -1 et traduit le fait que l'insertion d'une molécule 1 dans le système conduit à une exclusion de son propre volume. Dans le cas contraire, des sites préférentiels de sorption des molécules 1 existent; une valeur de G_{11}/V_1 supérieure à -1 indique alors une tendance à la formation de clusters, une valeur inférieure à -1 est interprétée en terme de sorption du pénétrant sur des sites localisés du polymère et une valeur infinie est obtenue en cas de séparation de phase.

Ce type d'approche n'a donc aucun pouvoir prédictif, mais offre un moyen utile d'*interprétation* de données de sorption, basée sur des considérations géométriques. Son intérêt majeur réside dans le fait qu'il ne nécessite, pour être mis en oeuvre, que des données de sorption (a, ϕ), ainsi qu'une fonction analytique donnant une description correcte de l'isotherme (objectif que nous nous sommes employés à atteindre auparavant). Zimm et Lundberg [356] ont montré dans leur travail originel que pour les systèmes benzène / caoutchouc naturel et toluène / polystyrène, la valeur du terme G_{11}/V_1 restait proche de -1, indiquant un processus de sorption obéissant à une équipartition des sites. Barrie [23], Lundberg [199], Starkweather [140, 313] et plus récemment Bohdanecky [48] ont utilisé ce critère pour analyser différents systèmes polymère/solvant.

Le calcul le plus explicite est évidemment le nombre moyen de molécules par clusters (*mean cluster size* MCS); Starkweather [313] a montré que ce terme pouvait être calculé simplement, à condition de négliger la variation du volume molaire partiel du solvant avec l'activité, selon:

$$\text{MCS} = 1 + \left(\frac{\phi_s \cdot G_{11}}{V_s} \right) = (1 - \phi_s) \cdot \left(\frac{\partial \ln \phi_s}{\partial \ln a_s} \right)_{T,P} \quad (\text{III.51})$$

Appliquée à l'équation de Flory-Huggins simplifiée, la valeur du terme MCS est donnée par:

$$\text{MCS} = \left(\frac{1}{1 - 2 \chi \cdot \phi_s} \right) \quad (\text{III.52})$$

Un mauvais solvant (χ élevé) présentera donc, en première approche, une tendance plus marquée à la formation de clusters; d'autre part, une taille de cluster infinie pourra être atteinte lorsque χ prend une valeur non nulle, traduisant l'apparition d'un phénomène de séparation de phase. Starkweather [140] a développé le calcul de MCS lorsque le paramètre d'interaction n'est pas constant et est parvenu à l'expression:

$$\text{MCS} = \left(\frac{1}{1 - 2 \chi \cdot \phi_s + (1 - \phi_s) \cdot \left(\frac{\partial \chi}{\partial \ln \phi_s} \right)_{T,P}} \right) \quad (\text{III.53})$$

Une augmentation du paramètre d'interaction χ avec la fraction volumique en polymère ϕ_p , traduira donc une tendance marquée du solvant à former des clusters dans la matrice polymère. Nous avons cherché à représenter la variation de χ pour une série de solvants dans le PDMS, en incluant nos données expérimentales. L'équation de Koningsveld et Kleijnens, donnant l'erreur résiduelle la plus faible, à été utilisée pour calculer la valeur du paramètre d'interaction à divers taux de gonflement. Les résultats sont présentés à la Figure III.27, extraite d'une publication récente [101].

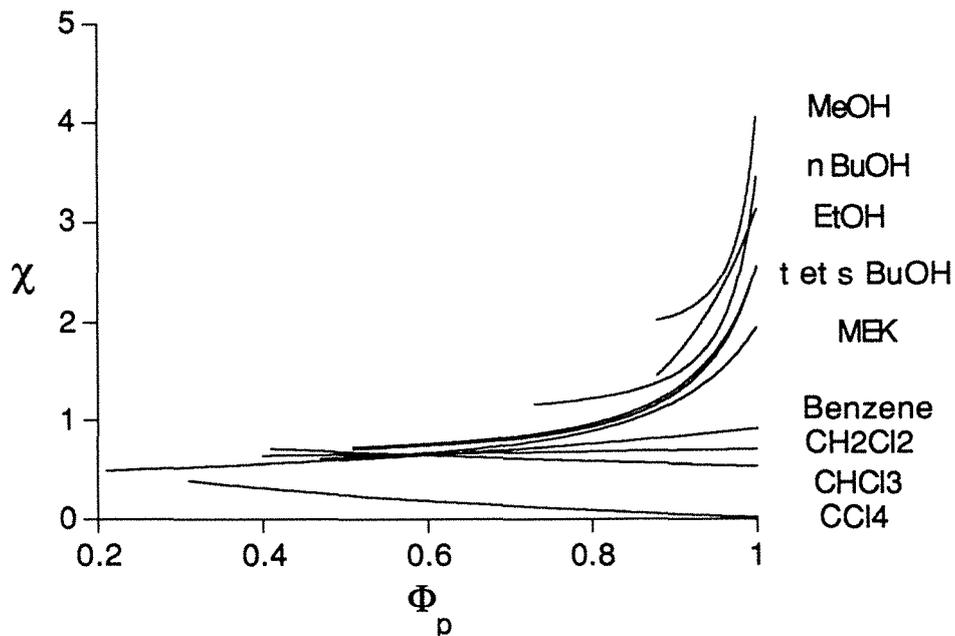


Figure III.27: Variation du paramètre d'interaction χ avec la fraction volumique en polymère ϕ_p pour différents solvants dans le PDMS [101]. Une augmentation de χ avec ϕ_p traduit une tendance à l'agrégation, d'après le critère de Zimm et Lundberg.

Le fait d'utiliser un mode de représentation de ce type permet d'obtenir un faisceau de courbes présentant une tendance graduelle à l'augmentation, lorsque l'on passe d'un bon à un mauvais solvant; cette observation peut être interprétée, schématiquement, en considérant que les molécules de bons solvants (χ faible) s'insèrent dans le réseau selon un processus constant. Les molécules de solvants médiocres ou de non solvants éprouvent par contre une difficulté à s'insérer dans un premier temps (χ élevé lorsque ϕ_p est proche de 1); l'insertion des premières molécules facilite ensuite l'incorporation des molécules congénères supplémentaires (χ diminue lorsque ϕ_s augmente). Sur la base de ce raisonnement qualitatif, les molécules de mauvais solvants auraient donc une affinité plus forte pour une molécule congénère que pour le polymère, alors que les molécules de bons solvants présenteraient une affinité identique pour l'un ou l'autre des espèces du mélange. Parmi les composés étudiés dans cette étude, seul le tétrachlorométhane présenterait une affinité plus forte pour le polymère que pour des molécules congénères; ce comportement particulier correspondrait à un solvant théta dans la classification de Flory. L'hexaméthylidisiloxane présente également cette particularité dans le PDMS d'après Orwoll [245].

Cette analyse des systèmes PDMS / solvant laisse entrevoir un comportement à l'échelle moléculaire qui présente une forte analogie avec des mélanges liquides classiques. En effet, les mélanges de molécules apolaires (type mélange d'hydrocarbures) sont très bien décrits par la méthode des paramètres de solubilité, qui postule une entropie de mélange idéale [146] (soit l'absence d'agrégation entre molécules); ce cas de figure correspond aux caractéristiques d'un mélange PDMS / solvant apolaire telles qu'elles transparaissent d'après le critère de Zimm et Lundberg. Par contre, un mélange liquide binaire de molécules polaires et apolaires (type hydrocarbure/alcool), n'est plus décrit correctement par la méthode des paramètres de solubilité et donne lieu à une forte ségrégation à l'échelle moléculaire; les fortes valeurs de l'énergie libre d'excès de ce type de mélange conduisent souvent à une miscibilité partielle et les données d'équilibre correspondantes exigent des modèles sophistiqués pour être correctement décrites [337]. Ce deuxième cas de figure (qui correspond aux systèmes PDMS / alcanol) recoupe parfaitement les observations que nous avons dégagées tout au long de ce chapitre (formations d'entités autoassociées et difficultés d'ajustement des isothermes).

III.9 Conclusion

Cette étude à caractère fondamental a conduit à passer au crible de nombreuses théories de l'équilibre polymère / solvant en les appliquant aux résultats expérimentaux obtenus avec l'eau et une série d'alcanols dans un polydiméthylsiloxane réticulé et exempt de charge. Quelques données d'équilibre dans le PDMS rapportées dans la littérature (toluène, chloroforme, éthanol, méthanol) ont été incluses et traitées pour les confronter aux résultats obtenus avec nos propres données, et tester ainsi le pouvoir de généralisation des conclusions dégagées.

Une première conclusion est que les résultats de gonflement obtenus pour un système binaire vrai (PDMS / solvant) ne diffèrent pas significativement de ceux obtenus dans un mélange aqueux (Eau / PDMS / solvant), à condition que le solvant non aqueux gonfle suffisamment la membrane (typiquement plus de 10 %) pour pouvoir négliger l'influence de l'eau (qui occupe au plus 0.1% en volume). Cette particularité, due à la forte hydrophobie du PDMS, nous permet de traiter les isothermes de sorption alcanols / PDMS déterminés par gonflement en solution aqueuse comme des systèmes pseudo-binaires; en conséquence, les théories de sorption de systèmes binaires polymère / solvant, d'usage mathématique beaucoup plus simple que celles s'appliquant aux systèmes ternaires, peuvent être employées pour décrire nos données expérimentales. *Cette simplification n'est cependant pas valable pour l'eau; dans ce cas, les données obtenues en présence d'un mélange eau / alcool diffèrent fortement de celles obtenues pour l'eau seule.* Des conclusions similaires ont déjà été obtenues pour le système PDMS / acétate d'éthyle / eau [32].

Un survol rapide des modèles totalement prédictifs des données d'équilibre entre un polymère et un solvant nous a conduit à privilégier les modèles de type corrélatifs, qui permettent en général une interpolation précise des données expérimentales.

L'allure générale des isothermes est de type III (convexe) pour les alcools et IV ("à plateau") pour l'eau dans le PDMS RTV141; *aucune des théories testées n'a permis d'ajuster correctement les résultats obtenus avec l'eau.* Pour les isothermes alcanols / PDMS, la théorie de Flory-Huggins classique n'a pas permis une description correcte, pas plus que l'emploi de termes élastiques supplémentaires ou de contributions entropiques modifiées. Seule l'utilisation d'un terme enthalpique modifié par Koningsveld et Kleinjens a permis une excellente description de ces isothermes; l'équation employée contient cependant trois paramètres ajustables et se prête mal à des calculs analytiques. En particulier, cette équation ne peut être transposée analytiquement sous la forme $\phi = f(a)$, nécessaire à la simulation de l'étape de sorption dans une membrane de pervaporation.

Diverses approches de type adsorption ont également été tentées; seule l'équation de Freundlich (loi de puissance ne contenant que deux paramètres ajustables) a donné une description correcte des isothermes avec un exposant supérieur à un;

cette particularité doit en théorie correspondre à l'existence de forces attractives entre les molécules sorbées dans la matrice, qui est naturellement envisageable pour des molécules d'alcool.

Une analyse de l'ensemble des résultats à la lumière du critère d'agrégation de Zimm et Lundberg laisse supposer l'existence d'agrégats de molécules d'alcanols (clusters) dans la matrice silicone; les quelques approches déjà proposées dans ce sens (Barrie, Renon) par des théories de type réaction n'ont cependant pas permis une description correcte des isothermes alcanols / PDMS.

Cette étude de cas menée sur une gamme de solvants dans le PDMS a permis de confirmer la validité de l'équation de Flory-Huggins pour les solvants apolaires, mais a également montré les limites et les difficultés de modification de cette théorie pour traiter des mélanges "moins idéaux"; ces limitations incitent à abandonner les approches basées sur le modèle de réseau de Flory lorsque les mélanges étudiés sont complexes*, ce qui est manifestement le cas ici.

Les difficultés rencontrées pour ajuster correctement les isothermes monotones obtenus expérimentalement pour les mélanges alcanols / PDMS peuvent surprendre; il est utile de souligner qu'il en est de même parfois pour des courbes d'équilibres liquide / vapeur, particulièrement pour les mélanges polaires / apolaires [337] (hydrocarbure / alcool par exemple). Le fait que les mélanges étudiés dans ce chapitre correspondent également à des mélanges de molécules polaires (alcools) dans une matrice apolaire (silicone), et se prêtent également mal à une description quantitative, n'est certainement pas fortuit.

Les conclusions tirées de cette étude prospective laissent supposer qu'une description correcte des isothermes alcanols / PDMS est possible, à condition de prendre en compte l'existence de mécanismes agrégatifs entre les molécules de solvants dans une matrice polymère apolaire. Ce type de développement est extrêmement délicat avec des modèles de type solution ou réaction et conduit à des équations élaborées contenant de nombreux paramètres ajustables; elle devrait par contre pouvoir s'exprimer plus simplement par une approche de type mécanistique. N'ayant pas connaissance de théories remplissant ces conditions (approche mécanistique d'un phénomène autoassociatif de sorption), nous allons chercher à développer un modèle de ce type dans le chapitre suivant.

*: "Because the lattice concept is not truly appropriate for liquids, reduction of experimental data for real mixtures often gives an exchange energy which depends also on composition. In that event, lattice theory is no longer useful".

J. M. Prausnitz (1986)

Chapitre IV

Isothermes de sorption dans les polymères: nouvelle approche

IV.1 Introduction

Les isothermes de sorption d'alcanols dans des membranes en PDMS, étudiés dans le chapitre précédent, sont difficilement décrits par la théorie de Flory-Huggins et ses variantes, à moins d'adopter le formalisme de Koningsveld et Kleinjens, qui conduit à trois paramètres ajustables. Ce résultat tranche nettement avec les travaux de nombreux auteurs qui semblaient indiquer que cette théorie donne d'excellents résultats avec des matériaux élastomères. L'explication réside probablement dans le fait que la plupart des études s'adresse à des bons solvants des élastomères, qui sont invariablement des molécules apolaires; ce type de mélange (molécules apolaires) étant généralement bien décrit par la théorie des paramètres de solubilité (qui est à la base du calcul de la contribution enthalpique dans la théorie de Flory-Huggins), il semble logique de pouvoir décrire correctement les isothermes correspondants. Le travail présenté ici s'adresse par contre à des mélanges de molécules polaires (alcanols, eau) dans une matrice apolaire (PDMS); les propriétés thermodynamiques de ce type de mélanges sont réputées difficiles à décrire correctement (les équilibres liquide-vapeur de mélanges hydrocarbures / alcools sont par exemple parmi les plus difficiles à ajuster).

Nous avons montré par la suite que les mêmes isothermes pouvaient être correctement décrits par une loi de puissance (type Freundlich) qui impliquait alors l'existence de forces attractives entre les molécules sorbées dans la matrice polymère (hypothèse cohérente avec les propriétés physico-chimiques des alcanols); l'application du critère de Zimm et Lundberg a montré que les molécules d'alcools étaient vraisemblablement sujettes à la formation d'agrégats (*clusters*), et ce d'autant plus que la molécule était polaire (et donc un mauvais solvant du PDMS).

Ce fait n'est pas nouveau; des structures autoassociées ont déjà été mises en évidence dans les membranes ionomères, et leur formation peut être modélisée en tenant compte des forces coulombiennes dans la matrice [208]. Des dimères de molécules d'eau semblent exister également dans certains polymères cellulosiques, mais n'ont pas donné lieu à un traitement quantitatif [106]. Mac Laren et Rowen [212] font remarquer que dans le cas de l'eau, la formation de clusters est souvent associée à l'apparition d'un trouble dans le film polymère, lorsque celui est transparent à l'état sec. Cette observation peut être faite dans le cas du PDMS gonflé par des mélanges hydroalcooliques. Il semble donc que, bien que l'existence de clusters de molécules polaires dans les matrices hydrophobes soit généralement admise de façon implicite, la description quantitative des isothermes correspondants est encore imparfaite; nous l'avons vu en particulier avec les approches de type réaction dans le chapitre précédent.

Dans ce chapitre, nous allons tenter d'appliquer une approche nouvelle à la description d'isothermes polymère / solvant, basée sur l'existence de plusieurs sites potentiels de sorption pour la molécule sorbée. Nous adopterons un *modèle mécanistique*; ce choix permet de s'affranchir du nombre inacceptable de paramètres ajustables requis lorsque l'on cherche à calculer la contribution

entropique d'un système où le mélange n'est pas aléatoire. Il suffit pour s'en convaincre de se référer à la tentative de modélisation effectuée par Prange *et al.* [259] dans le cas de sorption d'eau par des gels hydrophiles; une approche rationnelle de la fonction de partition pour l'eau (supposée posséder trois sites de contact différents) dans ce type de réseau conduit à un système d'équations contenant quinze paramètres. Les auteurs admettent que ce nombre d'inconnues est trop élevé et doivent alors procéder à des simplifications drastiques pour se ramener à trois paramètres ajustables; si la nouvelle équation obtenue donne des résultats satisfaisants pour décrire l'influence de la température sur la solubilité de l'eau dans le polyéthylèneglycol, son intérêt pour la description des isothermes n'est pas clairement démontré.

Le but de notre approche mécanistique est de décrire correctement les caractéristiques supposées des mélanges PDMS / alcanols, déductibles de l'utilisation de modèles classiques présentée dans le chapitre précédent, à savoir:

- existence de plusieurs sites potentiels de sorption (déductible du fait de la description correcte des isothermes par l'équation de Freundlich),
- formation possible d'agrégats (application du critère de Zimm et Lundberg),
- existence d'une partie linéaire de l'isotherme à faible activité.

IV.2 Développement d'un nouveau modèle mécanistique de sorption

La nouvelle approche proposée part, à l'instar de la théorie de Flory-Huggins, d'une description du mélange polymère solvant par un modèle de réseau, schématisée à la Figure IV.1. Chaque cellule du réseau est supposée suffisamment petite pour ne contenir qu'une portion de molécule de la chaîne polymère, ou une molécule de solvant sorbée dans la matrice. Nous partons du cas idéalisé d'une vapeur idéale en équilibre avec la matrice polymère gonflée; dans ces conditions, la phase polymère contient une quantité de solvant occupant n_s cellules du réseau, les autres cellules du réseau ($n_p = N - n_s$) étant évidemment occupées par la chaîne polymère. Supposons un incrément infinitésimal du nombre de molécules de solvant dans la phase gazeuse se traduisant par un incrément de pression dP ; cette modification est supposée induire un incrément infinitésimal de la quantité de molécules de solvant dans la matrice obéissant à deux lois de Henry élémentaires:

$$dn_s = (k_p' \cdot n_p + k_s' \cdot n_s) \cdot dP \quad (IV.1)$$

L'équation ci-dessus traduit simplement l'inégale probabilité d'insertion de la molécule de solvant en excès dans la phase gazeuse (par rapport aux conditions d'équilibre), selon qu'elle entre en contact avec une cellule occupée par une molécule de solvant préalablement sorbée (n_s) ou avec une cellule occupée par la chaîne polymère (n_p). Cette première approche postule donc l'existence de deux sites de sorption différents pour la molécule sorbée, un des deux sites étant simplement une molécule congénère préalablement sorbée. Les deux paramètres k_s et k_p peuvent être assimilés à des constantes d'affinité d'une molécule de

solvant pour un des deux types de cellules du réseau. En divisant les deux termes de l'égalité par la pression ambiante P_0 , il vient:

$$dn_s = (k_p \cdot n_p + k_s \cdot n_s) \cdot (dP/P_0) \quad (IV.2)$$

avec $k = k' \cdot P_0$. Pour une phase gazeuse idéale, la loi de Dalton est respectée ($P/P_0 = x_s$), soit:

$$dn_s = (k_p \cdot n_p + k_s \cdot n_s) \cdot dx_s \quad (IV.3)$$

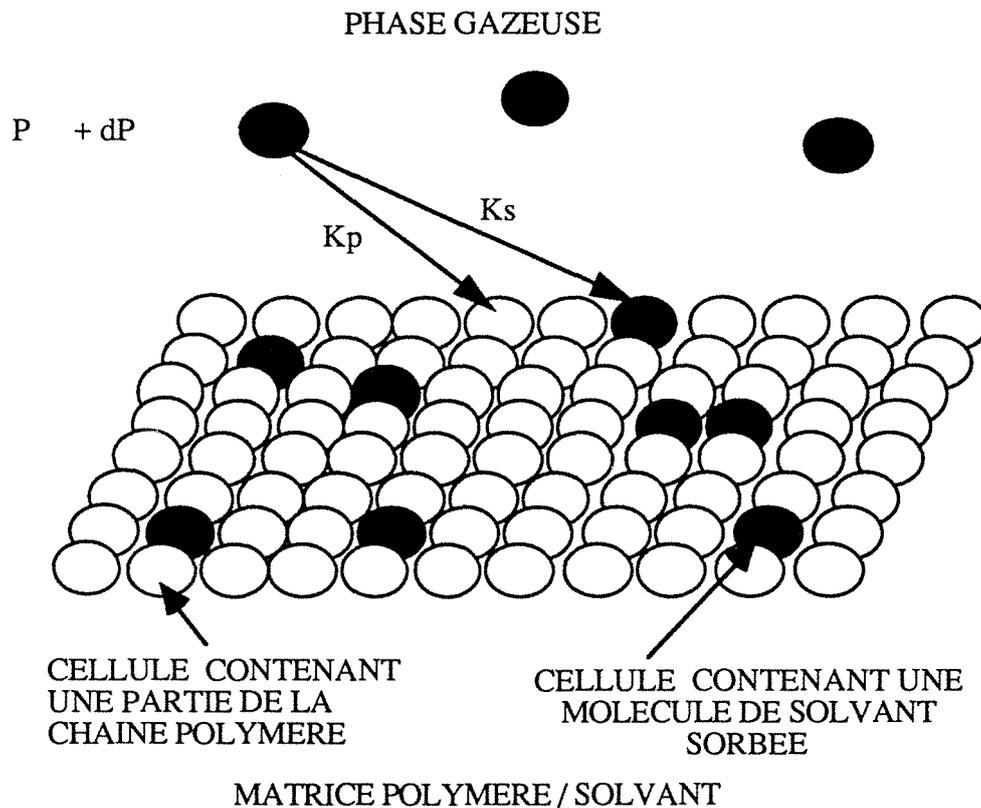


Figure IV.1: Représentation schématique de la matrice polymère / solvant adoptée dans la nouvelle approche proposée.

Il est alors possible de faire apparaître la fraction volumique de solvant dans la matrice polymère ϕ_s en divisant par le nombre total de cellules du réseau (n_p+n_s):

$$d\phi_s = (k_p \cdot \phi_p + k_s \cdot \phi_s) \cdot dx_s \quad (IV.4)$$

Et puisque $\phi_p + \phi_s = 1$, l'équation (IV.4) se ramène à:

$$d\phi_s = (k_p + (k_s - k_p) \phi_s) \cdot dx_s \quad (IV.5)$$

L'équation (IV.5) conduira donc à une simple loi de Henry ($\phi_s = k \cdot x_s$) lorsque $k_s = k_p$, c'est à dire lorsqu'il n'existera pas d'interaction spécifique entre la molécule s et une molécule congénère s ou la chaîne polymère p . Si cette condition n'est pas

respectée, l'isotherme ne sera plus linéaire mais sera décrit par la forme intégrée de l'équation différentielle ci-dessus:

$$\phi_s = \frac{e^{(k_s - k_p) \cdot x_s} - 1}{(k_s - k_p) k_p} = \frac{e^{(k_1 \cdot x_s) - 1}}{k_2} \quad (IV.6)$$

Pour un système non idéal, il faudra remplacer la fraction molaire du solvant en phase gazeuse par son activité thermodynamique, soit:

$$\phi_s = \frac{e^{(k_1 \cdot a_s) - 1}}{k_2} \quad (IV.7)$$

Nous obtenons par cette approche une allure d'isotherme décrite par une fonction exponentielle; il convient de noter que des expressions assez proches ont déjà été proposées de manière totalement empirique pour décrire des isothermes de sorption de solvants dans des polymères [257, 270, 275]. Nous avons reproduit une famille d'isothermes décrits par l'équation (IV.7) à la Figure (IV.2). On constate que des allures très différentes peuvent être obtenues sur la base de cette équation simplissime.

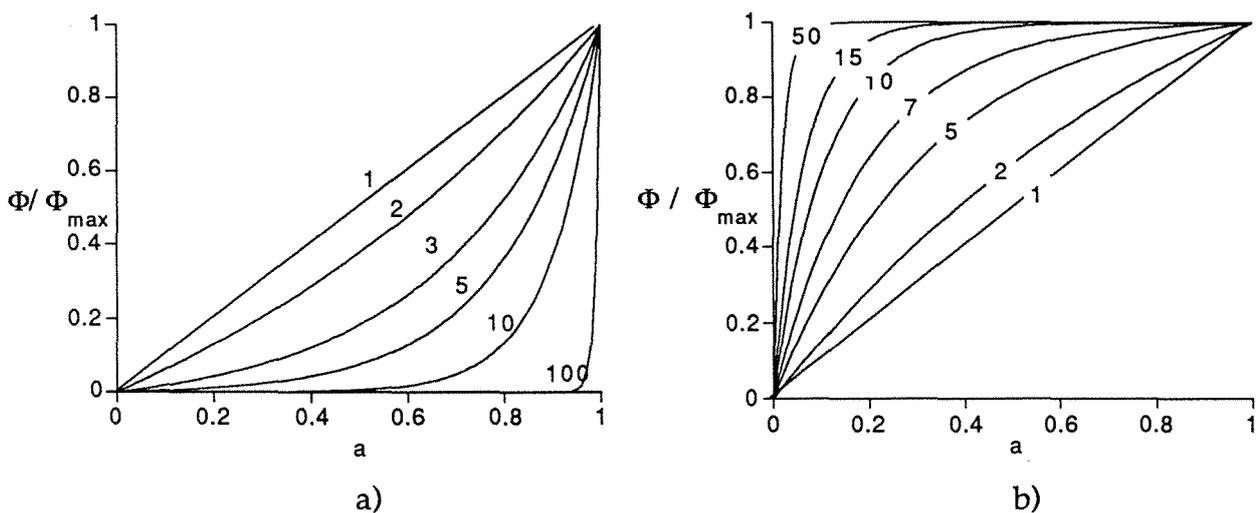


Figure IV.2 : Types d'isothermes réduits décrits par l'équation (IV.7).

a) k_p a été fixé à 1, les chiffres sur les courbes indiquent les valeurs de k_s

b) k_s a été fixé à 1, les chiffres sur les courbes indiquent les valeurs de k_p

En particulier, une allure concave est obtenue chaque fois que l'affinité du solvant est plus forte pour une molécule congénère que pour le polymère ($k_s > k_p$). L'allure exponentielle des courbes semble, pour des écarts $k_s - k_p$ intermédiaires, proche de celles décrites par la théorie de Flory-Huggins; des allures très différentes sont obtenues cependant pour des écarts plus importants. L'isotherme présente alors une partie linéaire sur une grande plage d'activité suivie d'une augmentation rapide vers les valeurs de forte activité; cette caractéristique rappelle qualitativement les critères recherchés par Yasuda et Stannett [347] pour interpoler

des données expérimentales d'équilibre de solvants dans divers polymères, pour lesquelles la théorie de Flory-Huggins s'était montrée inadaptée.

Dans le cas contraire ($k_s < k_p$), une allure convexe est obtenue, rappelant les isothermes décrits classiquement par l'équation de Langmuir. Les allures obtenues pour des cas convexes intermédiaires rappellent celles décrites par la théorie du double mode (dual mode) dans le cas de la sorption de gaz dans un polymère vitreux.

IV.3 Application de la nouvelle approche proposée aux isothermes de sorption obtenus

3.a Cas des alcanols

Nous avons cherché à appliquer la nouvelle équation (IV.7) proposée aux données expérimentales obtenues au cours de ce travail et dont l'ajustement par des modèles classiques a été décrit au chapitre précédent. Ce modèle, malgré ses hypothèses de départ et le mécanisme simplissime qu'il implique, a permis un ajustement très satisfaisant de nos résultats expérimentaux pour les alcanols, présenté à la Figure (IV.3).

Solvant	k_p	k_s	k_s / k_p	Erreur ($\times 10^3$)
EtOH	0.00857	4.285	500	0.6
PrOH	0.00525	5.247	999	0.1
n BuOH	0.01449	3.884	268	0.8
i BuOH	0.01600	4.397	275	22
s BuOH	0.01075	5.263	489	1.6
t BuOH	0.00491	6.535	1331	0.5
n PeOH	0.07157	2.301	32	23
			Σ	48.6

Tableau IV.1: Valeurs obtenues par régression non linéaire de l'équation (IV.7) pour les isothermes de sorption d'alcanols dans le PDMS à 40°C.

Nous avons représenté à la Figure IV.4 la variation des constantes d'affinité k_s et k_p en fonction du volume molaire des alcanols; alors que la valeur du terme k_s suit qualitativement l'ordre de gonflement du PDMS dans les solvants purs, une tendance totalement différente est obtenue pour le terme k_p , qui correspond à la pente de l'isotherme dans le domaine dilué (lors de l'extraction de traces par exemple).

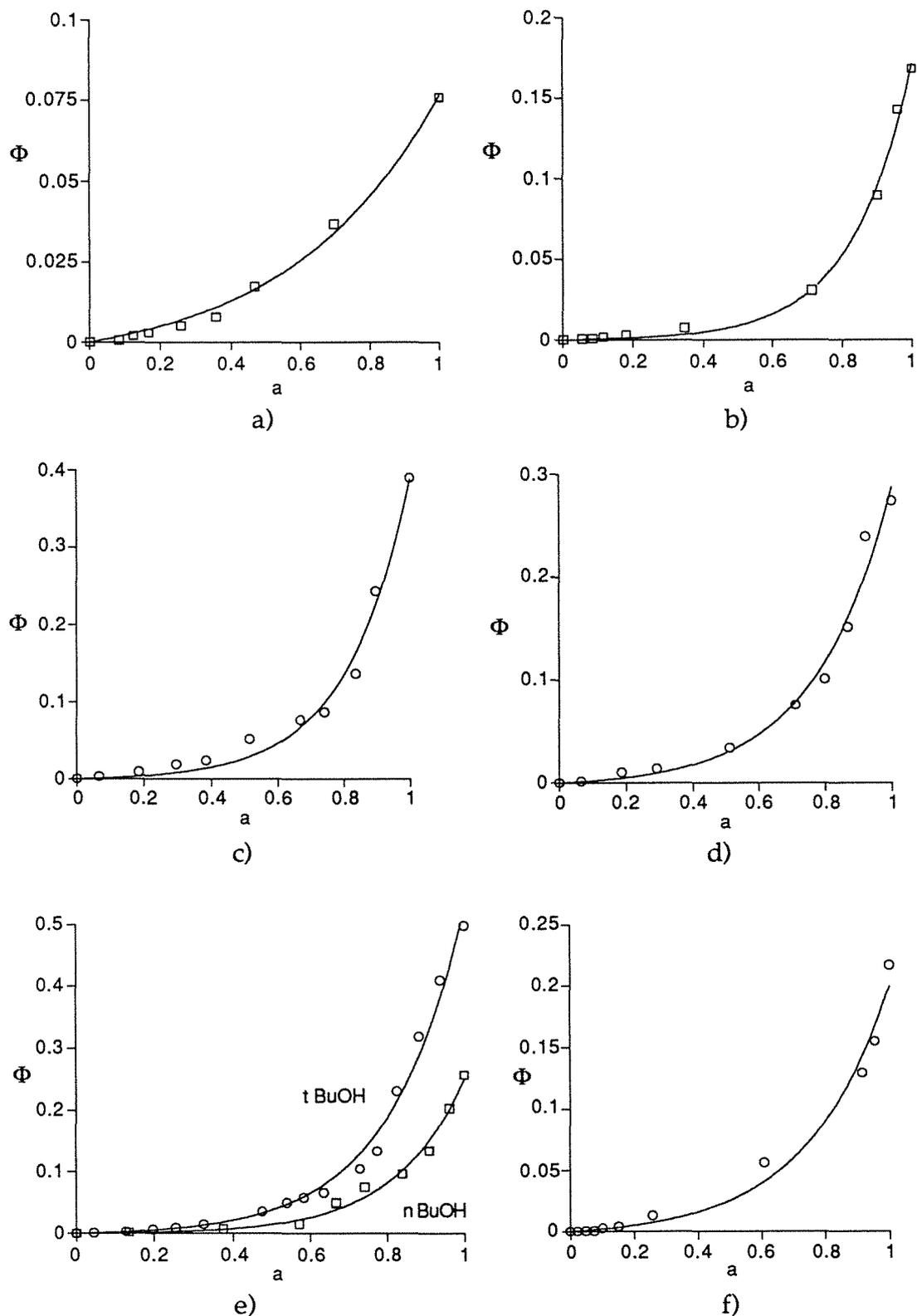


Figure IV.3: Ajustement des isothermes d'alcanols dans le PDMS RTV 141 à 40°C avec l'équation (IV.7).

a) EtOH

b) PrOH

c) i-BuOH

d) s-BuOH

e) n et t-BuOH

f) n-PeOH

Cette représentation tend à montrer que, pour les alcanols, l'affinité avec le PDMS croît avec le volume molaire et que, pour des isomères, elle est supérieure pour les molécules de forme linéaire. Nous n'avons pas pu obtenir de corrélations nettes entre le terme k_p et les facteurs de forme des molécules, pourtant déjà employés avec succès pour caractériser l'état physique des alcools dans le PDMS [351, 352].

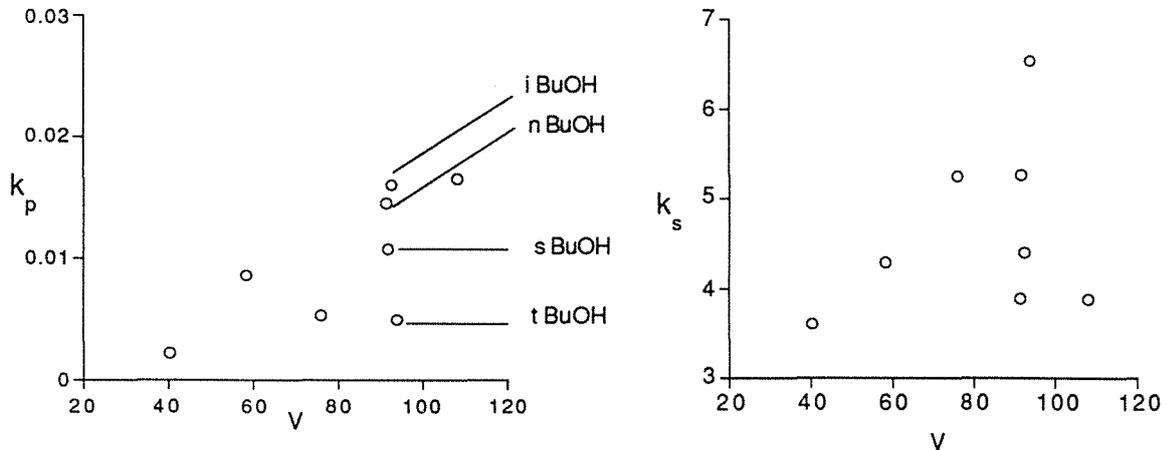


Figure IV.4: Variation des termes k_s et k_p de l'équation avec le volume molaire pour la sorption d'alcanols dans le PDMS à 40°C.

3.b Cas de l'eau

Alors que les allures concaves des isothermes des alcanols sont bien décrites par l'équation (IV.7), la forme particulière de l'isotherme de sorption de l'eau dans le PDMS ne peut être correctement interpolée, pas plus qu'elle ne l'était avec les nombreuses équations testées au chapitre précédent. Ce fait peut être interprété comme provenant de la non constance de la probabilité d'insertion des molécules d'eau, ou, d'une manière similaire, de l'existence de plus de deux sites de sorption (traduits par le nombre de constantes élémentaires d'insertion). En effet, le modèle proposé, contenant deux paramètres ajustables, ne décrit que des fonctions monotones (sans point d'inflexion). Il était donc intéressant d'étudier la forme obtenue lorsque k_s varie avec la quantité sorbée ϕ_s . Dans le cas d'une variation linéaire, une solution analytique peut être obtenue:

$$d\phi_s = (k_p + (k_s - k_p) \phi_s) \cdot da_s \quad (IV.8)$$

En supposant une simple loi de variation linéaire selon

$$k_s = a + b \cdot \phi_s \quad (IV.9)$$

Il vient:

$$d\phi_s = (k_p + (a - k_p) \phi_s + b \cdot \phi_s^2) \cdot da_s \quad (IV.10)$$

d'où:

$$a_s = \frac{2}{\sqrt{4bk_p - (a - k_p)^2}} \tan^{-1} \left(\frac{2k_p\phi_s + (a - k_p)}{\sqrt{4bk_p - (a - k_p)^2}} \right) \quad (IV.11)$$

Bien que des isothermes "à plateau" puissent être générés par ce type d'équation, l'application aux données expérimentales de l'eau dans le PDMS n'a pas donné de résultat satisfaisant (Figure IV.5). Une loi de variation autre que linéaire n'a pas pu être testée, puisque dans ce cas une solution analytique ne peut être obtenue.

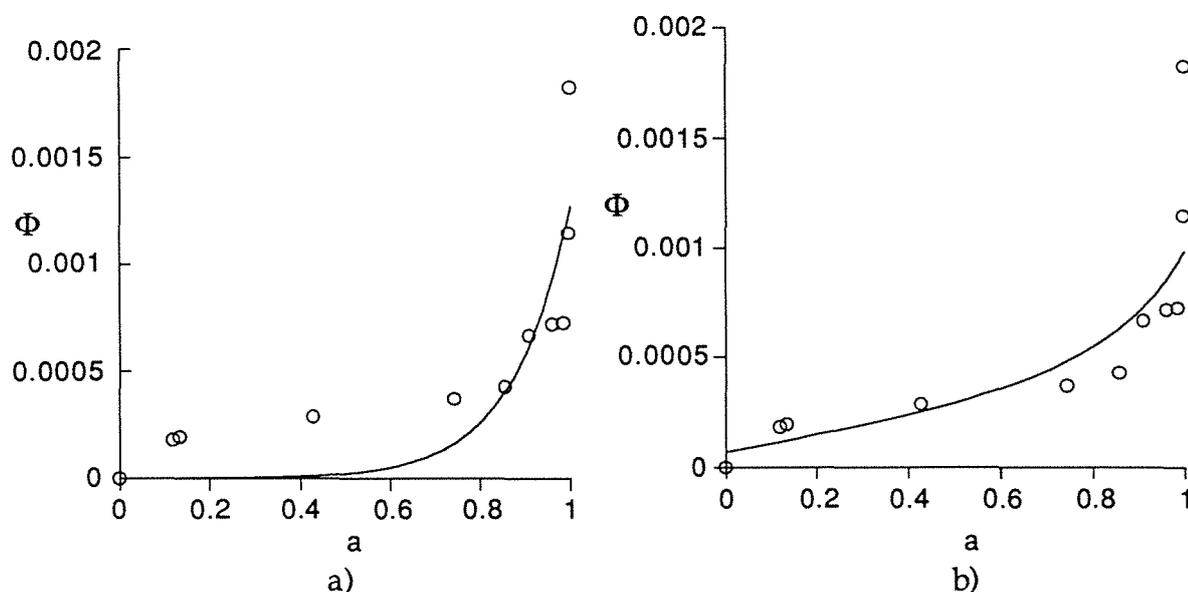


Figure IV.5: Ajustement de l'isotherme de sorption de l'eau dans le PDMS RTV141 à 40°C à l'aide de l'équation (IV.7) (a) et de l'équation (IV.11) (b).

IV. 4 Application à la description d'isothermes de solvants dans le PDMS et lien avec la théorie de Flory-Huggins

Etant donné les résultats encourageants obtenus avec l'équation dérivée dans cette nouvelle approche, nous avons cherché à voir les possibilités d'application de cette même approche aux isothermes de sorption de divers solvants dans le PDMS. Un ajustement satisfaisant est obtenu (Figure IV.6), bien que l'équation (IV.7) donne des erreurs résiduelles supérieures à celles obtenues avec l'équation de Flory-Huggins. D'autre part, il n'est pas possible de reproduire précisément les isothermes générés par l'équation de Flory-Huggins classique avec l'équation (Figure IV.7). Un lien formel peut cependant être établi entre l'affinité pour le polymère et le paramètre d'interaction. A faible activité de solvant, la pente de l'isotherme, dans le cadre de la théorie de Flory-Huggins, prend pour valeur [200]:

$$\lim_{a_s \rightarrow 0} \left(\frac{\phi_s}{a_s} \right) = \frac{1}{\exp(1+\chi)} \quad (IV.12)$$

Le paramètre d'interaction obtenu dans ces conditions est qualifié de paramètre d'interaction à dilution infinie et est noté χ^∞ ; il est déterminé le plus souvent par chromatographie en phase gazeuse, c'est à dire dans conditions pour lesquelles ϕ_p est proche de 1 [137, 319].

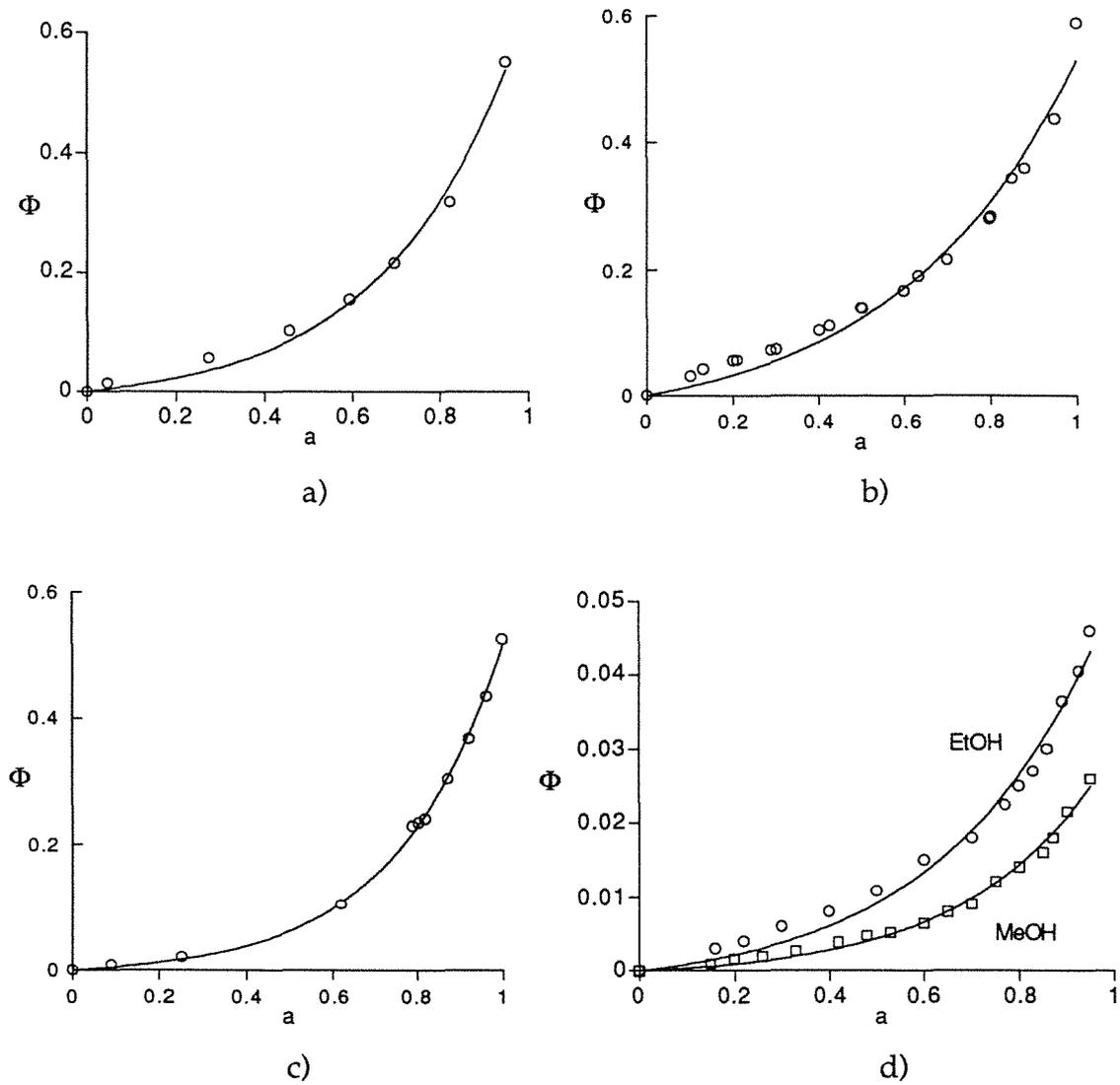


Figure IV.6: Ajustement d'isothermes de sorption de solvants dans le PDMS à l'aide de l'équation (IV.7).

(a) toluène 25°C [148]
 (c) méthyléthylcétone 40°C [101]

(b) chloroforme 40°C [41]
 (d) ethanol et méthanol 80°C [28]

Dans le cadre de la nouvelle approche proposée, il vient

$$\lim_{a_s \rightarrow 0} \left(\frac{\Phi_s}{a_s} \right) = k_p \quad (\text{IV.13})$$

Il est donc possible de relier formellement les deux variables selon:

$$\chi^\infty = \ln\left(\frac{1}{k_p}\right) - 1 \quad (\text{IV.14})$$

Le gonflement obtenu dans le solvant pur ($a = 1$) donne un autre moyen de détermination:

$$\phi_{s \max} = \frac{k_p \cdot e^{(k_s - k_p)} - 1}{(k_s - k_p)} \quad (\text{IV.15})$$

Les deux paramètres ajustables k_s et k_p apparaissant dans l'équation (IV.7) pourraient donc être, en principe, déterminés par deux mesures expérimentales différentes: gonflement dans le liquide pur et par chromatographie en phase gazeuse. Cette possibilité reste cependant hypothétique à ce stade.

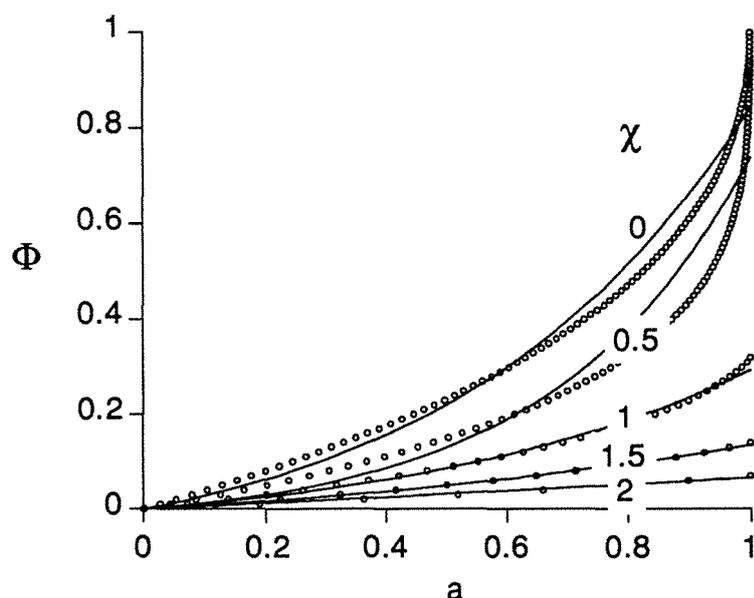


Figure IV.7: Ajustement d'isothermes prédits par la théorie de Flory-Huggins (points) par l'équation (IV.7) (lignes continues).

Notons enfin que l'application du critère de Zimm et Lundberg [356] à l'équation (IV.7) donne pour expression de la taille moyenne de clusters [100]:

$$\text{MCS} = \left(\frac{(1 - \phi_s) \cdot (k_2 \cdot \phi_s + 1) \cdot \ln(k_2 \cdot \phi_s + 1)}{k_2 \cdot \phi_s} \right) + \phi_s \quad (\text{IV.17})$$

avec $k_2 = (k_s - k_p)/k_p$.

Ce type d'équation permet de décrire, selon la valeur de k_2 , diverses allures d'évolution de la taille moyenne de clusters de solvants en fonction de la fraction volumique dans la membrane [100]. Le même calcul, dans le cadre de la théorie de Flory-Huggins classique, aboutit par contre à une valeur de MCS de un sur la plage complète de solubilité du solvant dans le polymère; ce résultat concorde avec les hypothèses à la base de la théorie de Flory-Huggins. Le fait que des allures d'isothermes apparemment semblables puissent être décrites par les deux modèles (Figure IV.7) ne traduit donc en rien une similitude des structures physiques impliquées par chaque modèle.

IV.5 Production d'images de la matrice polymère / solvant selon la nouvelle approche proposée.

La simplicité du modèle développé dans ce travail et le mécanisme de sorption qu'il suppose se prêtent facilement à la simulation par ordinateur d'"images" de la matrice polymère solvant, pour une fraction volumique de l'un des deux constituants donnée. Un programme Basic, développé au laboratoire, permet de générer une grille de 2116 (46 x 46) cellules, toutes occupées à l'origine par une portion de chaîne polymère, symbolisée par un cercle de diamètre circonscrit à la cellule.

L'incorporation de molécules de solvants dans les cellules du réseau se fait alors de la manière suivante:

- Une cellule du réseau est d'abord choisie selon un processus stochastique, et le programme examine son "occupant" (portion de chaîne polymère ou solvant).
- Si la cellule tirée au sort est occupée par une portion de chaîne polymère, le programme décide de l'insertion de la molécule dans le réseau, conformément à la valeur de k_p introduite au départ. Dans l'affirmative, la cellule polymère est remplacée par une molécule de solvant, ce qui se traduit concrètement par le remplacement par un cercle de diamètre inférieur (symbolisant une molécule de solvant).
- Si la cellule tirée au sort est occupée par une molécule de solvant préalablement sorbée, le programme procède de manière similaire, mais en tenant compte de la probabilité d'insertion k_s . La nouvelle molécule de solvant est alors insérée au contact de la cellule tirée au sort à un endroit disponible (c'est à dire dans une cellule occupée par une portion de chaîne polymère). Il se peut que la totalité des voisins de la molécule de solvant tirée au sort soient également des solvants (tirage au sort au sein d'un agrégat de solvant par exemple); le programme examine alors la cellule polymère au contact d'une des molécules de solvant de l'agrégat la plus proche et la remplace par une molécule de solvant.

Le processus itératif est répété jusqu'à ce qu'une valeur maximale de fraction volumique de solvant ou d'activité, choisie par l'opérateur au début du programme, soit atteinte. Il est alors possible d'imprimer l'image de la matrice polymère / solvant ainsi obtenue, et de demander un rapport donnant la répartition des types de voisins des molécules de solvant dans la matrice ainsi générée. La répartition du nombre moyen de molécules congénères pour une molécule de solvant dans la matrice, présentée sous forme d'histogramme, permet de visualiser différents types d'environnements pour les molécules sorbées; ces divers cas de figure tranchent nettement avec une situation de mélange totalement aléatoire, postulé dans l'approche de Flory pour le calcul du terme enthalpique. Le calcul du nombre de voisins est limité aux cellules en contact direct avec une molécule de solvant donnée; ce paramètre ne permet pas de déduire la taille effective des clusters de solvants dans la matrice, dont la répartition conduit à des structures présentant des allures proches de celles obtenues dans l'étude des processus percolatifs [314]. Il est possible en particulier de mettre en évidence, pour un couple (k_s, k_p) et un taux de remplissage donnés,

l'apparition d'une (ou plusieurs) zones continues de molécules de solvants contigües; cette situation correspondrait aux valeurs caractéristiques d'un seuil de percolation. Nous reproduisons à la Figure IV.8 un exemple de structure au seuil critique, pour un taux de remplissage par le solvant de 0.43.

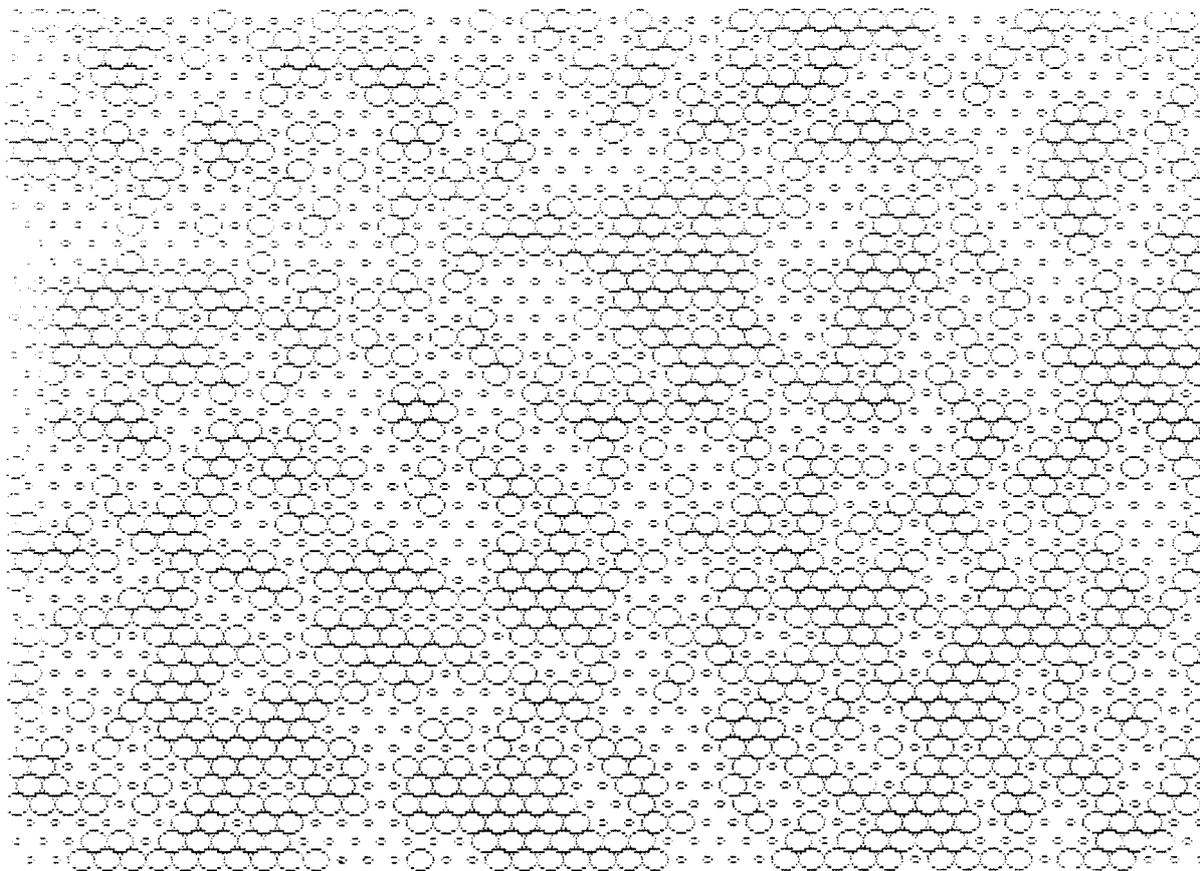


Figure IV.8: Exemple d'image de la matrice polymère/solvant générée conformément au nouveau modèle mécanistique développé (équation IV.7). Les cercles de diamètre supérieurs symbolisent une cellule occupée par un segment de chaîne polymère, ceux de diamètre inférieur par une molécule de solvant. Pour des valeurs de k_s très supérieures à k_p , la forte tendance à l'autoassociation des molécules de solvant conduit à l'apparition de structures de type percolatif dans la matrice à partir d'un taux de remplissage critique. Pour générer cette figure, des valeurs de 3.5 et 0.1 ont été choisies pour k_s et k_p respectivement; la fraction volumique de solvant est de 0.43.

Une série d'images, ainsi que les histogrammes de distribution du nombre de voisins de type solvant pour les molécules sorbées sont présentés sur les Figures IV.9, IV.10 et IV.11, pour les trois principaux types d'isothermes représentés par cette approche (Langmuir, Henry, Flory). Il est utile de noter que seul l'isotherme décrit à la Figure IV.11 correspond à un cas de figure réaliste; les isothermes de type Langmuir (Figure IV.9) ou Henry (Figure IV.10) sont généralement obtenus avec des gaz. Dans ces conditions, la fraction volumique maximale occupée par le pénétrant n'excède jamais 0.1. Cette situation correspond à une dispersion pratiquement totale de molécules *isolées* dans la matrice, telle qu'elle apparaît pour de faibles taux de remplissage pour ces deux systèmes.

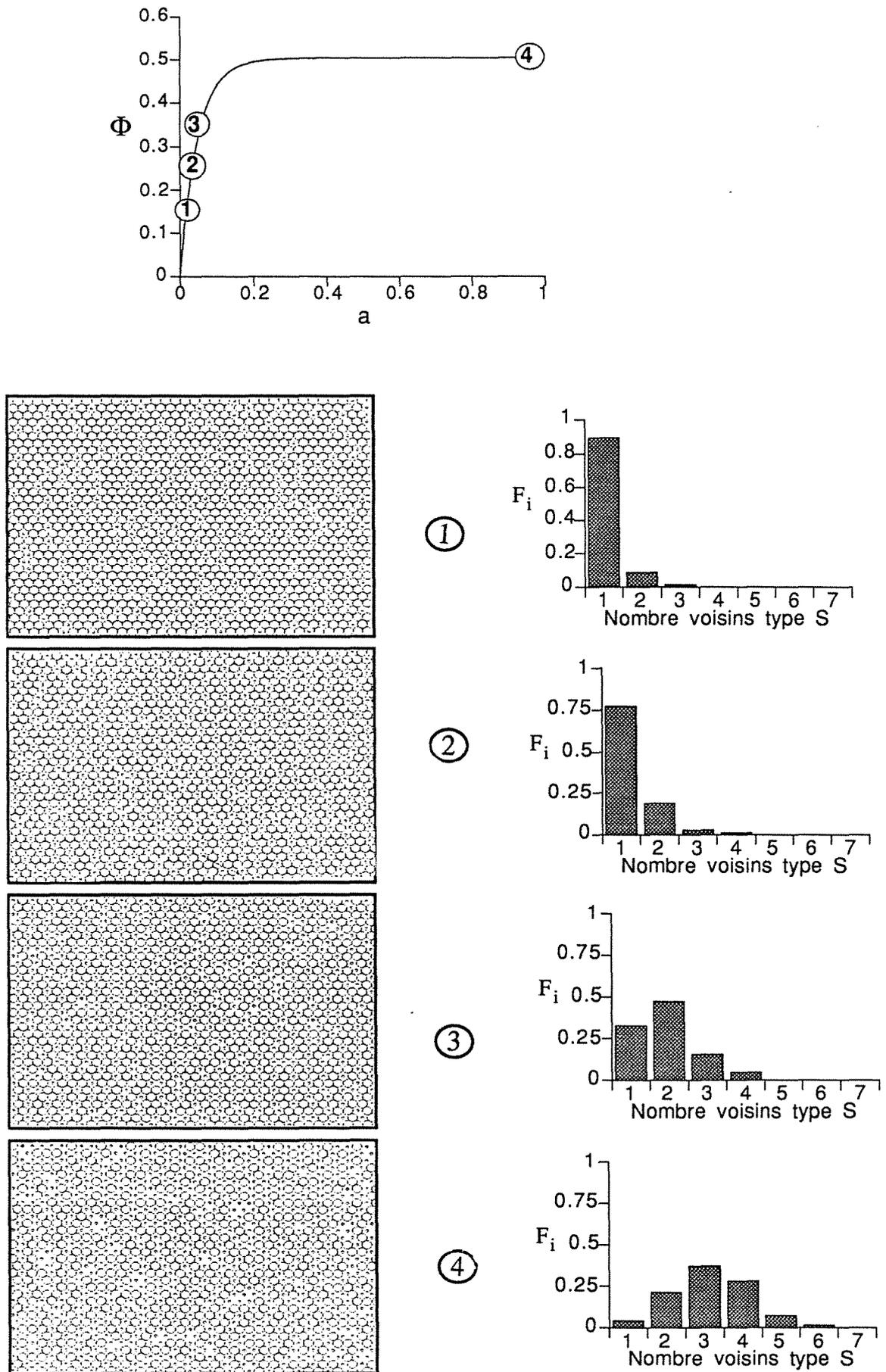


Figure IV.9: Images de la matrice polymère / solvant et distributions correspondantes des types de voisins des molécules de solvant sorbées, dans le cas d'un isotherme de type Langmuir.

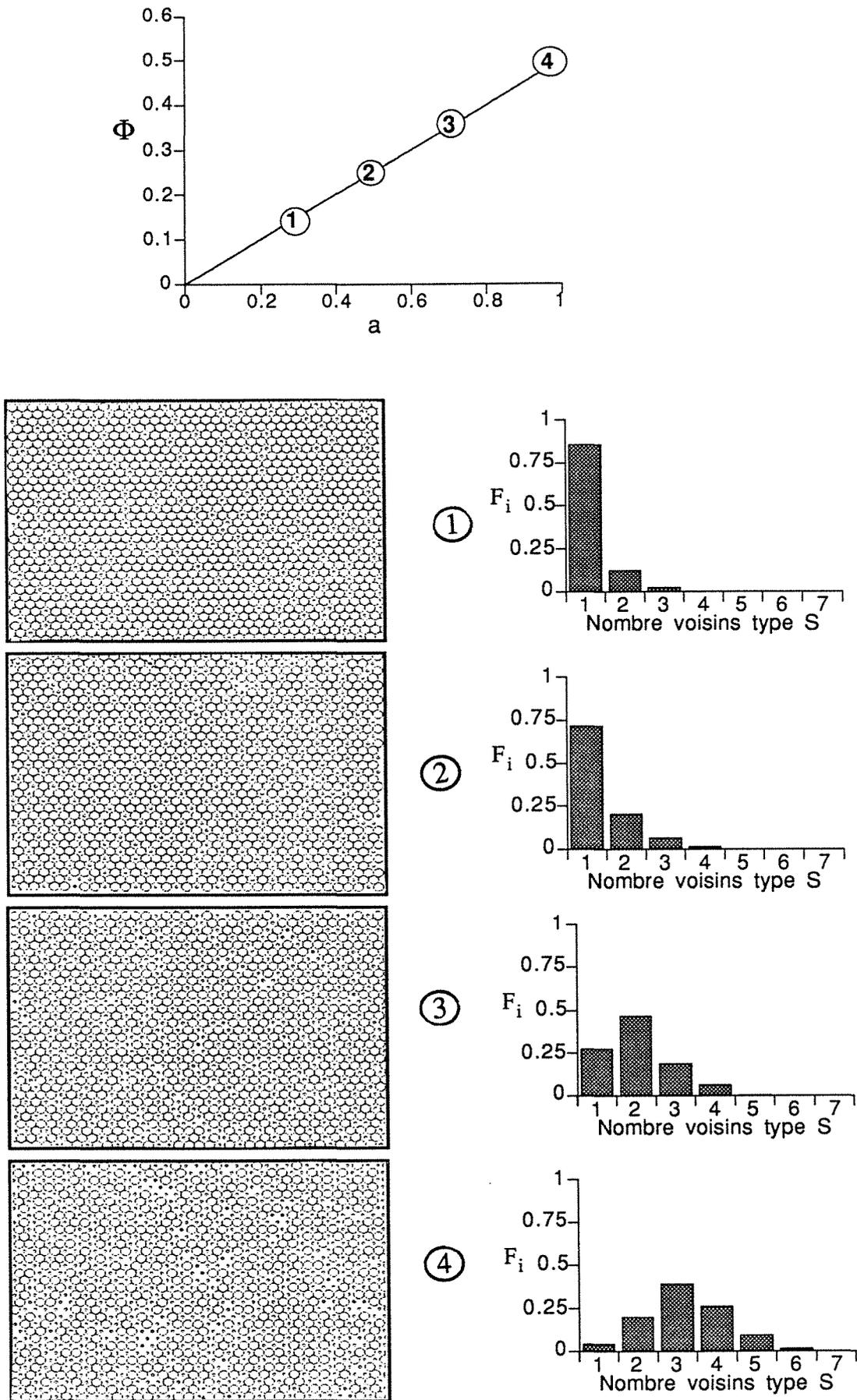


Figure IV.10: Images de la matrice polymère / solvant et distributions correspondantes des types de voisins des molécules de solvant sorbées, dans le cas d'un isotherme de type Henry.

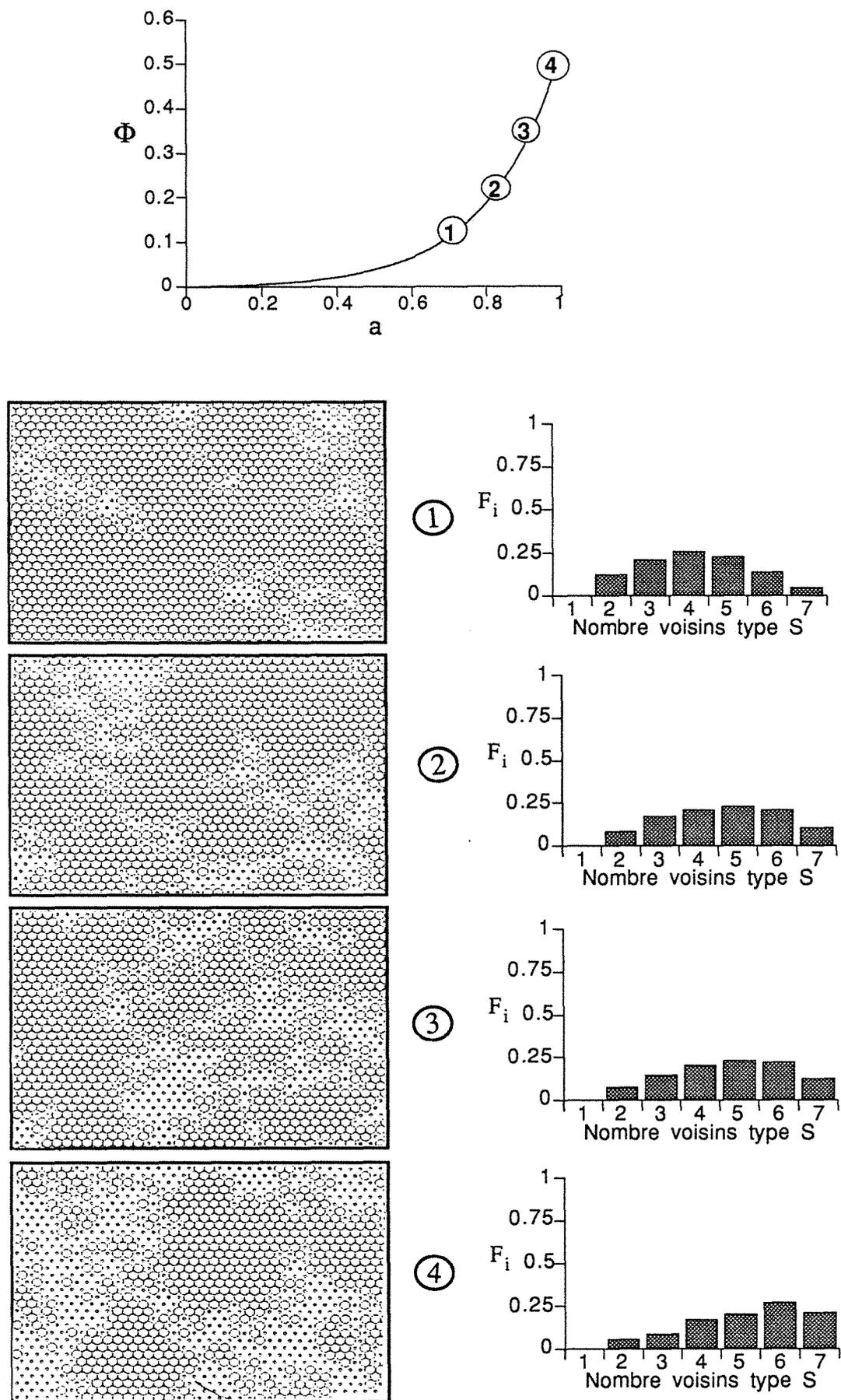


Figure IV.11: Images de la matrice polymère / solvant et distributions correspondantes des types de voisins des molécules de solvant sorbées, dans le cas d'un isotherme de type Flory.

IV.6 Application de la nouvelle approche proposée à la description d'isothermes de sorption pour différents systèmes expérimentaux

Nous avons cherché à voir les possibilités d'extension du nouveau modèle proposé, à d'autres cas de figure de sorption, représentant des situations diverses. En effet, il est utile de vérifier, avant tout développement ultérieur du modèle, si les divers types d'isothermes théoriquement générés par la nouvelle approche, peuvent effectivement décrire des données expérimentales précises. Nous avons donc cherché à collecter dans la littérature scientifique des données fiables de sorption dans les polymères et nous les avons traitées à l'aide de l'équation développée.

6.a Sorption de pénétrants dans le polyéthylène

Etant donné son importance commerciale, de nombreuses données expérimentales de sorption de solvants dans le polyéthylène ont été rapportées. Rogers [280] a en particulier publié toute une série de données d'équilibre dans ce matériau; nous avons comparé l'efficacité d'ajustement obtenue avec l'équation (IV.7) avec la théorie de Flory, préconisée par Rogers (Figure IV.12).

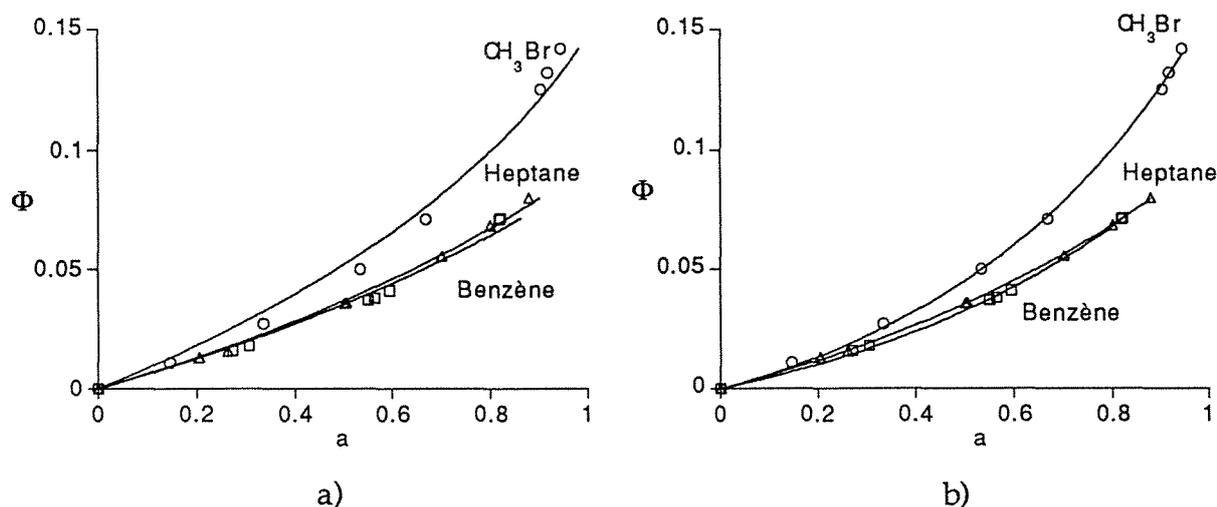


Figure IV.12: Description d'isothermes de sorption de divers pénétrants dans le polyéthylène à 25°C [280] par la théorie de Flory-Huggins (a) et par l'équation (IV.7) (b).

Les deux approches permettent une interpolation correcte des données; l'ajustement obtenu avec l'équation (IV.7) est cependant supérieur à celui obtenu avec la théorie de Flory-Huggins (équation III.18), si l'on considère l'erreur résiduelle (Tableau IV.2). D'autres données de sorption dans le polyéthylène ont été rapportées [65, 193], mais sont limitées à de faibles valeurs d'activité; la quantité de solvant sorbée dans le polymère étant proportionnelle à l'activité dans ce domaine, ces résultats ne peuvent être employés pour comparer l'efficacité d'ajustement de différents modèles.

Solvant	χ	Vs/Vp	Erreur	k_p	k_s	Erreur
CH ₃ Br	3.11	1.45	14	0.055	1.881	1.7
Benzène	4.93	2.95	11	0.043	1.578	0.5
Hexane	3.21	1.34	18	0.052	1.199	0.2

Tableau IV.2: Résultats de l'ajustement non linéaire des données expérimentales de Rogers [281] par la théorie de Flory-Huggins (équation III.18) et l'équation (IV.7). L'efficacité d'ajustement est traduite par l'erreur résiduelle (unité = $\times 10^5$).

6.b Sorption de pénétrants dans des polymères cellulosiques

Les isothermes de sorption de l'eau et de l'éthanol dans l'acétate de cellulose ont été déterminés par Burghoff [59] et Perrin [254]. Ils sont extrêmement bien décrits par l'équation (IV.7) (Figure IV.10) qui implique une tendance à l'autoassociation des molécules d'eau étant donné l'allure légèrement concave de l'isotherme; ce résultat peut être rapproché d'études spectroscopiques récentes [106] faisant état de dimères d'eau dans les polymères cellulosiques. Il est également intéressant de noter que ces isothermes ne sont pas correctement décrits par la théorie de Flory-Huggins, alors que Mulder [224] prétend parvenir à une description correcte du système ternaire eau/éthanol/acétate de cellulose dans le cadre d'un travail traitant des données d'équilibre et de transfert globales.

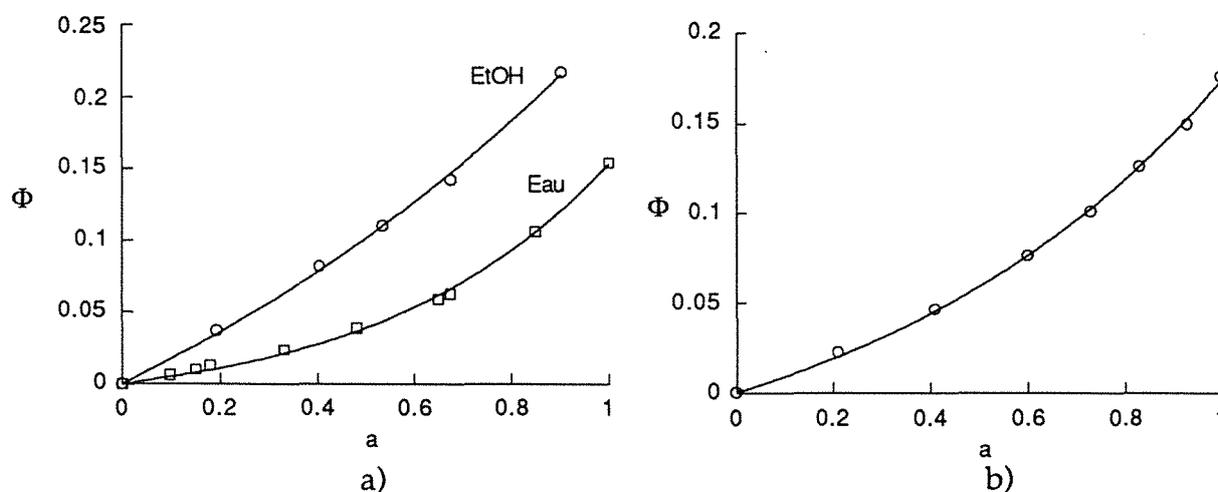


Figure IV.10: a) Ajustement d'isothermes de sorption de l'eau et de l'éthanol à 25°C dans l'acétate de cellulose [254] par la fonction (IV.7). Données de Perrin. b) Ajustement de l'isotherme de sorption de l'eau à 35°C dans l'acétate de cellulose [59] par la fonction (IV.7).

6.c Influence de la température

L'étude de l'influence de la température sur la variation des deux constantes d'affinité k_s et k_p peut, éventuellement, mettre en relief les principaux facteurs englobés dans ces deux constantes probabilistes d'insertion. Dans le cas d'un processus d'insertion gouverné par le seul état énergétique des molécules de solvants (matrice polymère "passive"), une loi de variation de type Arrhénius décrira vraisemblablement l'influence de la température sur ces deux variables. Par contre, si l'environnement énergétique dans la matrice polymère varie lui aussi significativement avec la température (matrice polymère aux propriétés variables en fonction de la température), la variation de k_s et k_p avec la température sera certainement beaucoup plus complexe. Nous avons pu obtenir des données récentes d'une grande précision donnant l'influence de la température sur la sorption de toluène dans le polyéthylène [89]. Les résultats des ajustements avec l'équation (IV.7) sont présentés à la Figure IV.11.

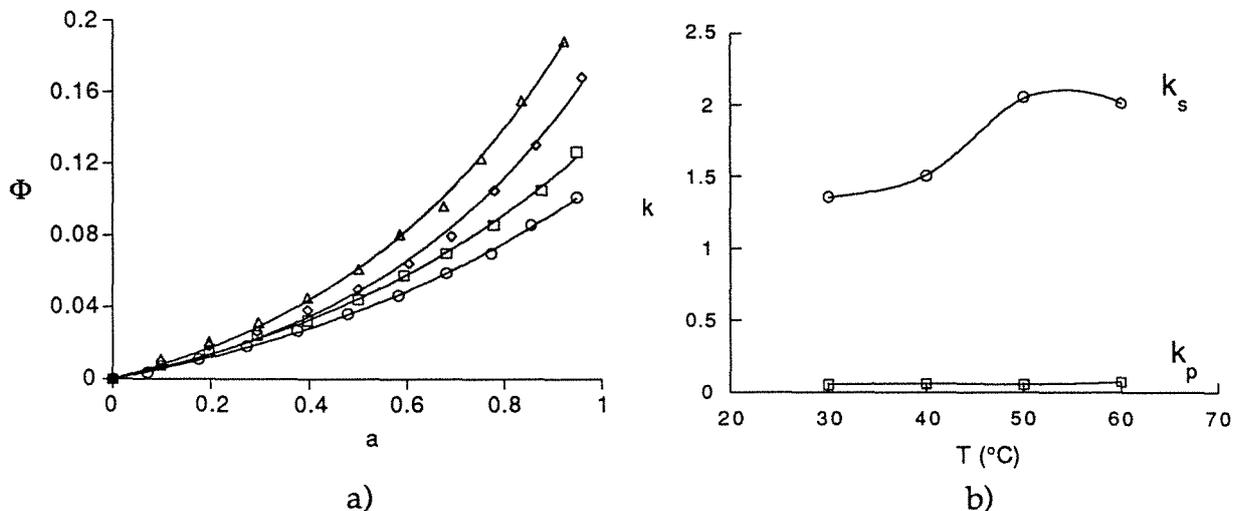


Figure IV.12: Sorption du toluène dans un film polyéthylène semi-cristallin à 30 (o) , 40, 50 et 60 (Δ) °C [89] ajustés par l'équation (IV.7) (a) et influence de la température sur les paramètres ajustables k_s et k_p correspondants (b).

L'ajustement obtenu est remarquable et nettement supérieur aux diverses équations de type corrélatif employées pour décrire ces isothermes [89]. Cependant, la Figure IV.11 b montre que les variables k_s et k_p ne semblent pas suivre une loi d'activation de type Arrhénius. La probabilité d'insertion d'une molécule dans le réseau (k_p) ne pouvant pas être correctement décrite selon une loi d'activation classique, les possibilités d'extrapolation pour des conditions de température différentes à l'aide du nouveau modèle proposé seront extrêmement restreintes. Il en est de même pour le modèle de Flory-Huggins: seule une loi de variation du paramètre d'interaction avec la température, contenant deux paramètres ajustables, a été proposée sur des bases théoriques limitées [63].

6.d Influence du taux de cristallinité

Bien que de nombreux polymères aient tendance à cristalliser, il existe encore peu de travaux concernant l'influence du taux de cristallinité sur l'équilibre de sorption d'un polymère et d'un solvant. Cette observation est valable également en pervaporation, où l'effet de la cristallinité des membranes sur les flux des perméants est rarement abordé. La théorie la plus courante de structure des polymères cristallins est celle dite "à micelles de frange", qui suppose l'existence de deux zones (cristalline et amorphe) séparées par des frontières bien délimitées. Le polymère est alors caractérisé par son taux de cristallinité, qui correspond à la fraction volumique occupée par les cristallites à l'état sec.

Il est intéressant de voir comment le modèle mécanistique simple développé précédemment peut rendre compte correctement de l'existence d'une fraction de polymère inaccessible au solvant, conformément à la structure hypothétique à la base de son développement. Un raisonnement simple, représenté schématiquement à la Figure IV.12, permet d'aboutir à une équation similaire à (IV.7). Le terme k_p effectif $k_{p,eff}$ (obtenu par ajustement des données d'équilibre) devra simplement être corrigé en fonction de la fraction amorphe du polymère (ϕ_a) selon:

$$k_{p,eff} = k_p \cdot \phi_a = k_p \cdot (1 - \text{cristallinité}) \quad (\text{IV.17})$$

Nous avons appliqué l'équation (IV.7) à deux séries de données expérimentales rapportées par Rogers [277] et Perrin [254] pour lesquelles le taux de cristallinité du film polymère à l'état sec est connu.

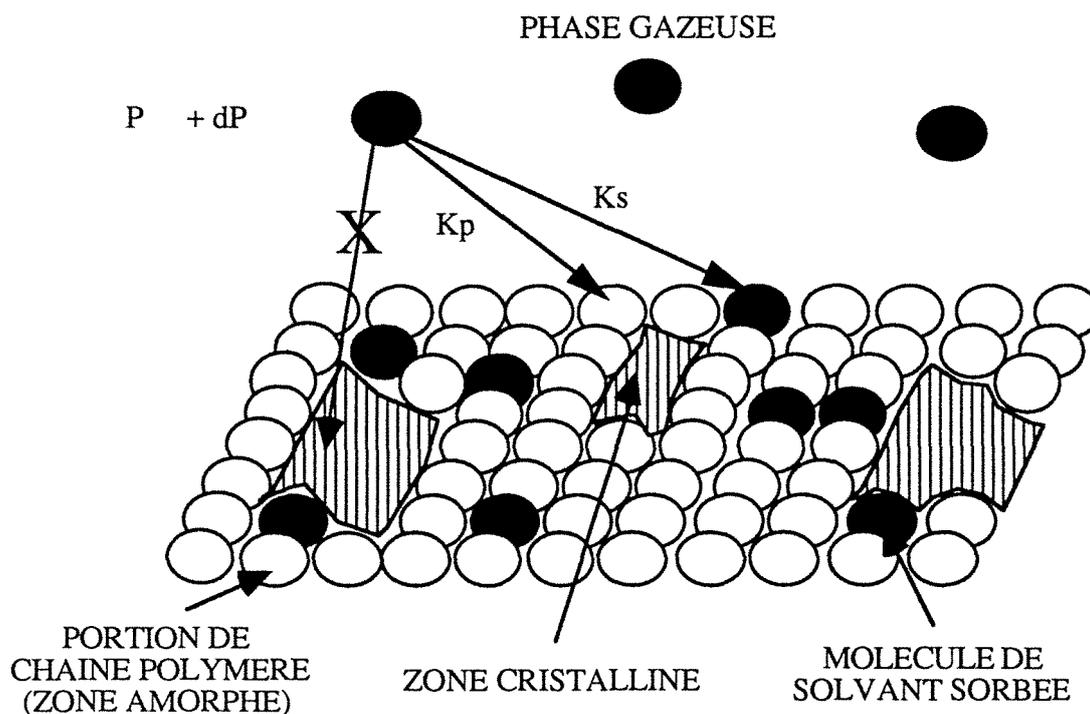


Figure IV.12: Représentation schématique du processus de sorption d'un solvant dans un polymère semi-cristallin. Seules les zones amorphes sont accessibles au solvant.

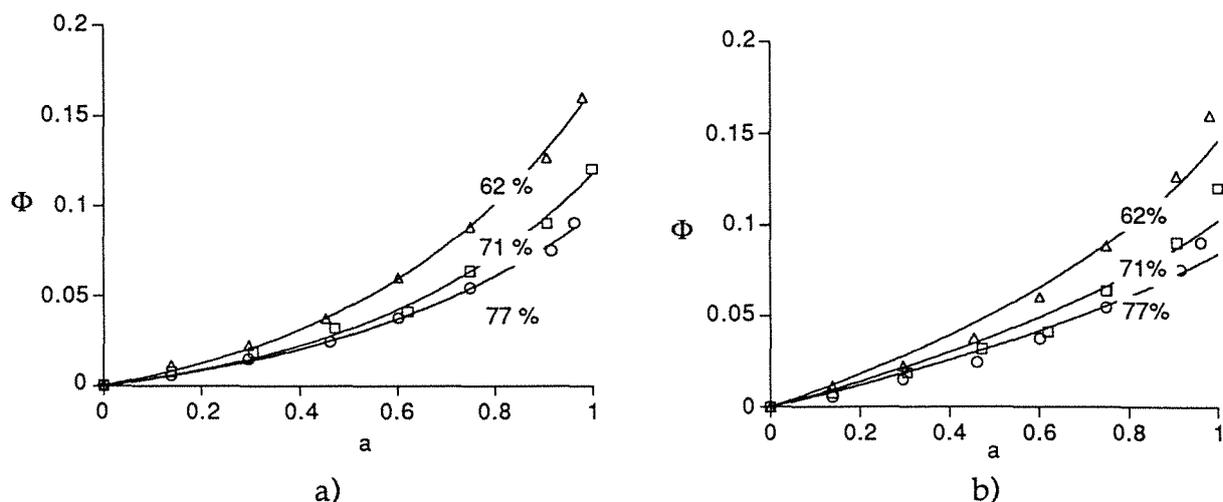


Figure IV.13: Description des isothermes de sorption de CH_3Br dans des films polyéthylène de différentes cristallinités [281] par l'équation (IV.7) (a) et par la théorie de Flory-Huggins (b).

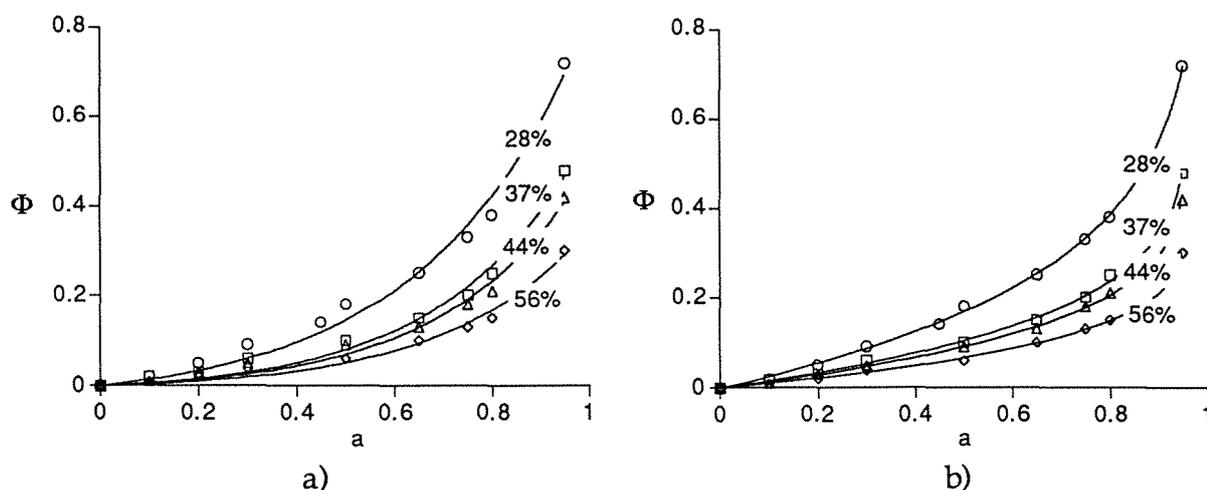


Figure IV.14: Description des isothermes de sorption de l'eau dans des films d'alcool polyvinylique de différentes cristallinités [254] par l'équation (IV.7) (a) et la théorie de Flory-Huggins (b).

Nous avons rassemblé dans le Tableau IV.3 les paramètres obtenus par les deux approches, ainsi que l'erreur résiduelle. Les deux systèmes étudiés présentent l'avantage de correspondre à des systèmes expérimentaux à faible (CH_3Br / polyéthylène) et forte interaction (Eau / PVA). Les résultats sont présentés aux Figures IV.13 et IV.14. De manière surprenante, l'équation de Flory-Huggins présente une erreur plus faible pour le système à forte interaction (PVA-Eau). L'erreur totale obtenue avec les deux équations pour l'ensemble des données est cependant comparable. Le terme k_s variant peu pour un système donné, les molécules de solvant présentent une affinité indifférenciée pour les molécules congénères retenues dans la matrice au cours du processus de sorption. Par contre, le paramètre d'interaction χ et le paramètre d'affinité pour le polymère k_p

6.e Sorption de l'eau dans des polymères hydrophiles

Herskowitz a mesuré récemment les données d'équilibre de l'eau dans une série de glycols [149-151], et a tenté de décrire les résultats à l'aide du modèle Unifac. Nous comparons sur la Figure IV.16 l'ajustement obtenu avec cette théorie et avec l'équation IV.7.

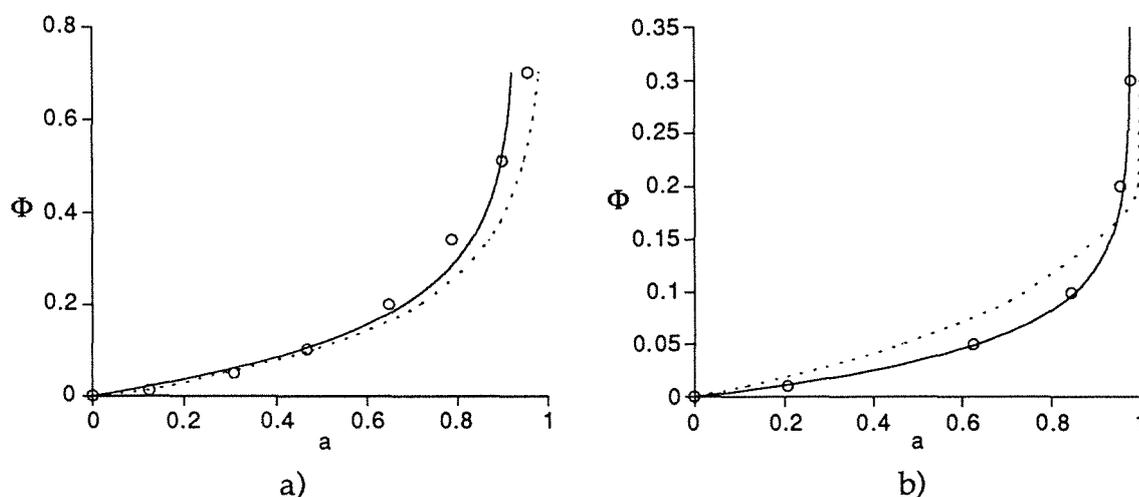


Figure IV.16: Isothermes de sorption de l'eau dans le polyéthylèneglycol 200 (a) et le polypropylèneglycol 400 (b) à 25°C [152]. La ligne continue représente l'ajustement obtenu avec l'équation (IV.7), la ligne discontinue l'ajustement obtenu par les auteurs avec la méthode Unifac.

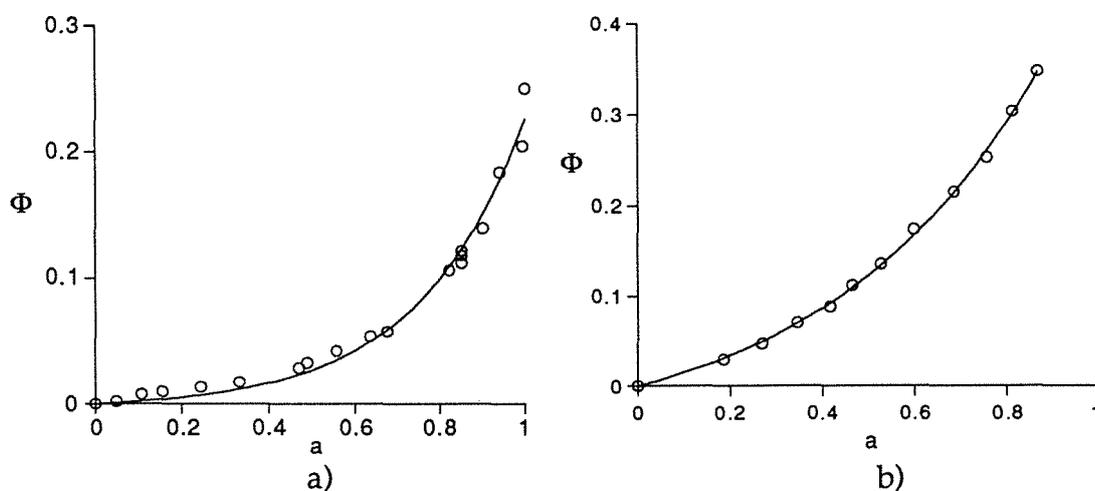


Figure IV.17: Ajustement de l'isotherme de sorption de l'eau dans un film polyuréthane (a) et en acide polycarylique (b) à 30°C [177].

De même les isothermes de sorption de l'eau dans un polyuréthane et dans un film d'acide polyacrylique sont très bien ajustés (Figure IV.17). Les isothermes de sorption de l'eau dans des polymères hydrophiles, qui sont rarement traités quantitativement, semblent donc pouvoir être traités par l'équation (IV.7).

6.f Sorption de gaz dans des polymères vitreux

Nous avons traité jusqu'à présent des isothermes de sorption concaves, correspondant, dans le cadre du nouveau modèle proposé, à une affinité des molécules de solvant plus forte pour les molécules congénères sorbées que pour le polymère. Nous allons maintenant tenter de décrire des isothermes convexes, obtenus classiquement pour des gaz dans des polymères vitreux. La description de cette famille d'isothermes est restée longtemps problématique et fait appel à la théorie du double mode à l'heure actuelle [222]. Cette approche postule l'existence de microcavités, figées dans le polymère, où la sorption des molécules gazeuses s'effectue selon un processus de Langmuir; parallèlement, des molécules gazeuses pourront être sorbées dans la matrice dense selon une loi de Henry [38]. Les quantités sorbées sont classiquement exprimées dans une unité différente de celle utilisée pour les liquides (cm^3 de gaz dans des conditions standard sorbés par cm^3 de polymère sec) et notées C . De même, l'abscisse des isothermes est le plus souvent la pression du gaz (en atmosphères), alors qu'en toute rigueur la fugacité devrait être employée. Nous avons montré que ce formalisme et ce type d'unités pouvait être conservé, en utilisant toujours le mécanisme de sorption envisagé, sans changer la structure générale de l'équation [104]; il vient alors:

$$C = \frac{k_p \cdot (e^{(k_s \cdot P)} - 1)}{k_s} \quad (\text{IV.18})$$

Pour un système binaire, l'équation en mode dual s'écrit:

$$C = C_H + C_D = k_D P + \frac{C'_H \cdot b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (\text{IV.19})$$

k_D , C'_H et b sont des paramètres ajustables obtenus par régression non linéaire des données expérimentales. Ce type d'équation permet de décrire correctement une allure d'isotherme intermédiaire entre le type Henry et le type Langmuir. Nous avons essayé d'appliquer l'équation (IV.7) à la description d'isothermes classiquement décrits par la théorie du double mode; quelques résultats, extraits d'un article à paraître, sont présentés sur la Figure IV.18. L'équation (IV.7) donne une efficacité d'ajustement comparable à celle obtenue avec la théorie du double mode. Ce résultat est remarquable car il prouve qu'il est possible de décrire correctement des isothermes de type double mode avec deux paramètres ajustables seulement (au lieu de trois avec l'équation IV.19), sans faire appel à la présence hypothétique de microcavités dans la matrice vitreuse. L'existence effective de ce type de structure est en effet remise en cause dans des travaux récents [38, 191].

Il est possible d'établir une relation explicite entre k_p et les paramètres ajustables de la théorie du double mode ($k_p = k_D + C'_H \cdot b$), mais pas avec k_s . Dans ce dernier cas, nous avons cherché à vérifier numériquement l'existence d'une corrélation sur la bases de nombreuses données expérimentales [104]; le résultat le plus probant est présenté à la Figure IV.18 b. Le paramètre k_s apparait lié de manière inversement proportionnelle au produit $C'_H \cdot b$ qui correspond à l'affinité des molécules de gaz pour les cavités dans la théorie du double mode.

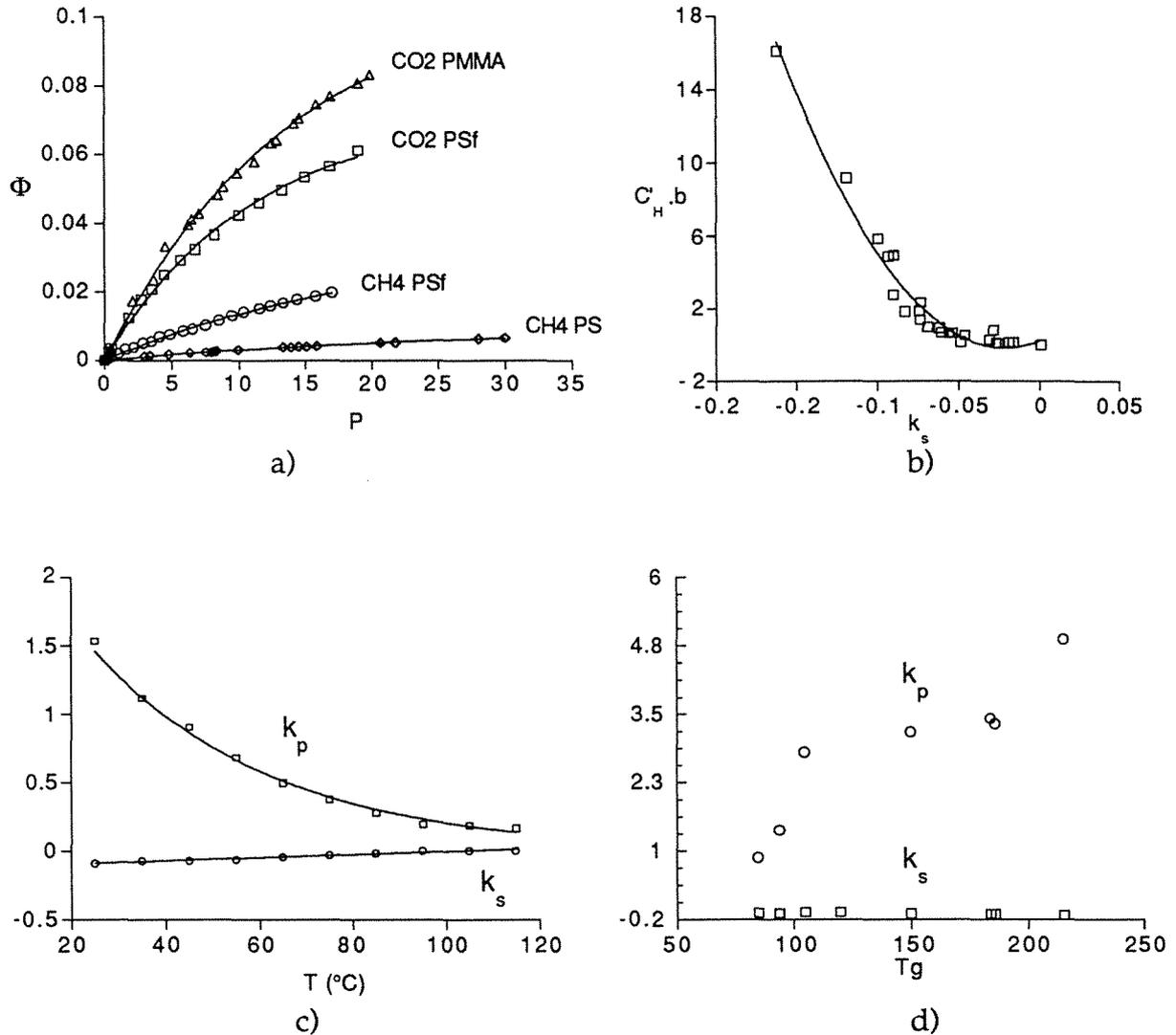


Figure IV.18: a) Description d'isothermes de sorption de gaz dans des polymères vitreux [289] à l'aide de l'équation (IV.7).

b) Relation obtenue numériquement à partir de différentes données expérimentales entre le terme k_s (équation IV.7) et le terme d'affinité pour les cavités dans la théorie du double mode ($C'_H \cdot b$)

c) Influence de la température sur les constantes k_s et k_p dans le système CO₂ PET.

d) Influence de la température de transition vitreuse du polymère T_g sur les constantes k_s et k_p pour la sorption CO₂ dans divers matériaux [104].

Nous avons cherché à déterminer l'influence de la température et de la nature du polymère sur les valeurs de k_s et k_p . Le dioxyde de carbone a été retenu comme substance modèle car de nombreuses valeurs d'équilibre ont été rapportées dans la littérature pour ce composé. L'étude de l'influence de la température a été effectuée dans le polyéthylènetéréphthalate (PET) entre 25 et 115°C (Figure IV.18 c). Le terme k_p diminue fortement avec la température, traduisant probablement une plus grande difficulté d'emprisonnement des molécules de gaz par la matrice

polymère, alors que le terme k_s augmente sensiblement. Enfin, l'influence de la nature physico-chimique de la matrice vitreuse, traduite par sa température de transition vitreuse T_g , sur les paramètres de sorption du dioxyde de carbone, est présentée à la Figure IV.18 d; à nouveau, l'affinité pour le polymère k_p augmente fortement avec la température de transition vitreuse du polymère, alors que le terme k_s est très peu affecté (faible diminution).

6.g Sorption d'hydrocarbures sur des adsorbants minéraux

Le nouveau modèle de sorption proposé est en théorie applicable chaque fois qu'une des deux espèces en présence présente une volatilité nulle (phase gazeuse occupée par le solvant seul). Ce cas de figure est rencontré également lors de l'adsorption de gaz sur des surfaces minérales. Dans ce cas, la quantité sorbée est exprimée en termes surfaciques, plutôt que volumiques, mais la structure générale de l'équation IV.7 reste inchangée (raisonnement dans le plan à la place du volume). Nous présentons quelques résultats obtenus avec l'équation (IV.7) dans le cas de l'adsorption d'hexane sur des zéolites [103]; pour ce système, l'équation (IV.7) permet un ajustement supérieur aux autres modèles couramment employés (Polyani-Dubinin en particulier [34]). Par contre, les isothermes de sorption dans des structures de type gel de silice sont ajustés de manière médiocre et très inférieure au modèle de Langmuir; ce résultat pourrait provenir de l'existence de différents sites de sorption sur la surface minérale [103]. Pour les systèmes minéraux, l'adsorbant est a priori "inerte" vis à vis de l'adsorbé, à la différence des mélanges polymère / solvant; dans ce cas, une dépendance de type Arrhénius est obtenue pour les paramètres k_s et k_p (Figure IV.19 b). Ce résultat tend à prouver que dans le cas où la structure du constituant faisant office d'adsorbant est inchangée avec la température, un processus activé classique est obtenu. Pour des systèmes polymère / solvant, l'impossibilité d'aboutir à ce résultat pourrait provenir d'une variation de la structure polymère, en terme de possibilités d'insertion des molécules de solvants, avec la température.

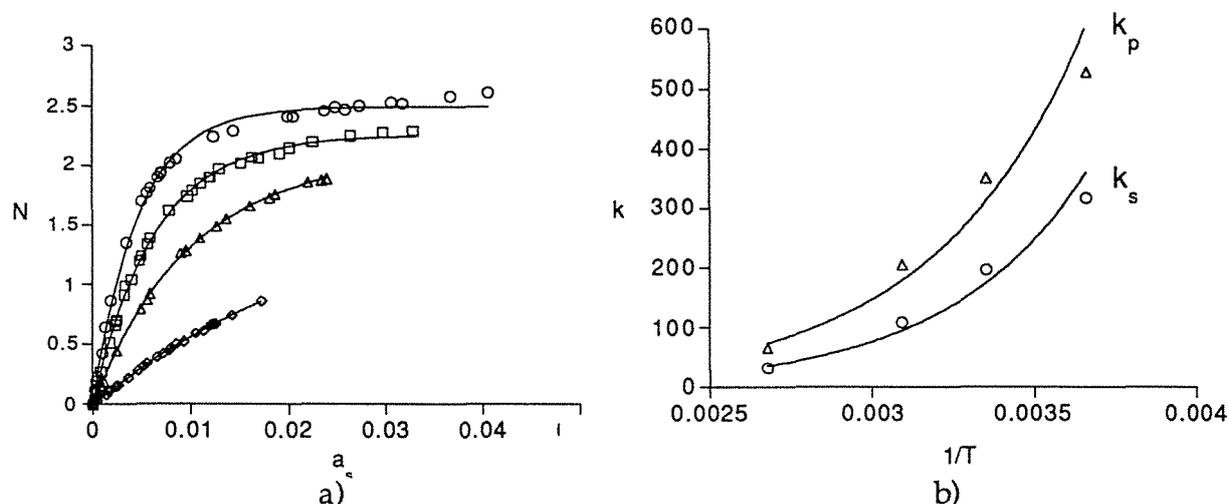


Figure IV.19: Ajustement d'isothermes de sorption de l'hexane par une zéolite X13 à différentes températures (a) et énergie d'activation des paramètres k_s et k_p correspondants (b).

IV. 7 Description de données d'équilibre dans des systèmes multicomposants

7.a Généralités

Nous n'avons jusqu'à présent abordé que des systèmes de sorption binaires entre une espèce volatile (solvant) et un milieu absorbant (polymère). La possibilité de décrire implicitement des systèmes multicomposants est cependant un atout majeur pour les théories d'équilibre. Cette propriété est impérative en pervaporation où trois espèces sont en présence (un polymère et deux constituants d'un mélange liquide). Une théorie d'équilibre idéale devrait pouvoir décrire l'évolution de la ligne d'équilibre avec la pression entre l'amont et l'aval d'une membrane de pervaporation (Figure IV.20); il va sans dire que cette situation est encore impossible à l'heure actuelle. Nous allons maintenant chercher à dégager qualitativement les avantages et inconvénients des différents modèles d'équilibre multicomposants dans les polymères, comparativement au nouveau modèle mécanistique développé dans ce travail.

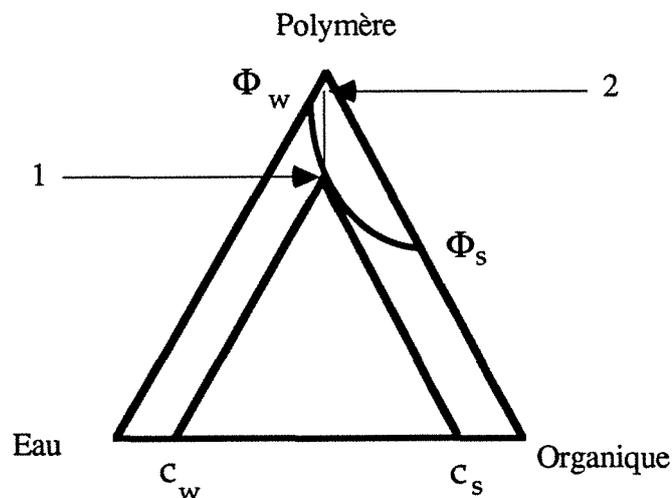


Figure IV.20: Représentation schématique d'un équilibre ternaire en pervaporation entre un polymère (membrane) et deux constituants liquides partiellement miscibles (eau et constituant organique). Le point 1 correspond à l'interface amont de la membrane au contact du mélange aqueux saturé, le point 2 à l'interface aval de la membrane (polymère quasiment sec). La ligne continue liant les points 1 et 2 correspond aux divers états d'équilibre successifs existant le long de la composante transversale de la membrane et qui correspondent à différentes pressions.

7.b Equation multicomposants pour le nouveau modèle mécanistique développé

Le mécanisme de sorption hypothétique développé à la partie IV.2 peut, en principe, être étendu à un système multicomposants selon:

$$\frac{dn_i}{dP_i} = \sum_{i=1}^{i=n} n_i \cdot k_i \quad (IV.20)$$

Dans le cas d'un système ternaire polymère / solvant 1 / solvant 2, rencontré en pervaporant un mélange liquide par exemple, et représenté schématiquement à la Figure IV.21, la détermination des constantes d'affinités impliquées passe par la résolution numérique du système d'équations différentielles:

$$\begin{aligned} d\phi_{s1} &= (k_{p1} \cdot \phi_p + k_{s1} \cdot \phi_{s1} + k_{12} \cdot \phi_{s2}) da_{s1} \\ d\phi_{s2} &= (k_{p2} \cdot \phi_p + k_{21} \cdot \phi_{s1} + k_{s2} \cdot \phi_{s2}) \cdot da_{s2} \end{aligned} \quad (IV.21)$$

avec la condition supplémentaire:

$$\phi_{s1} + \phi_{s2} + \phi_p = 1 \quad (IV.22)$$

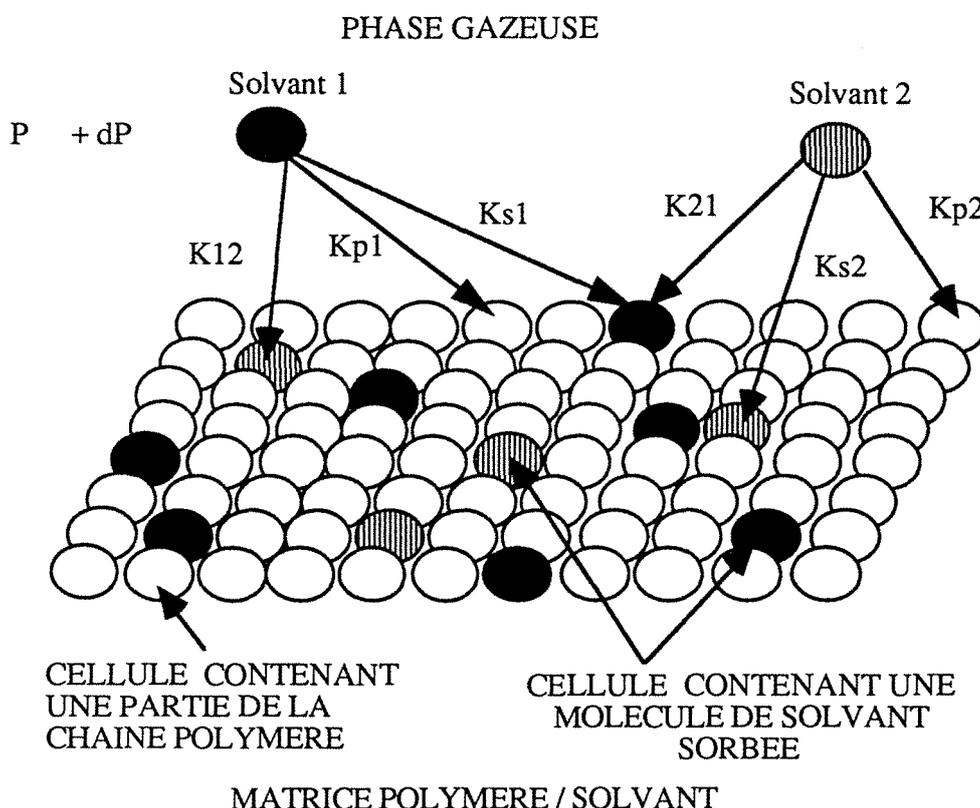


Figure IV.21: Représentation schématique d'un équilibre ternaire solvant 1 / solvant 2 / polymère selon le mécanisme développé en IV.1.

En toute rigueur, la vérification de l'extension d'un système binaire à un système ternaire devrait être effectuée de la manière suivante:

- des données expérimentales précises pour les deux binaires polymère / solvant doivent être disponibles. Les constantes k_{p1} , k_{p2} , k_{s1} , k_{s2} sont déterminées à partir

de ces données d'équilibre binaires et sont introduites dans le système différentiel.

- les données ternaires d'équilibre dans le même matériau et à la même température sont ensuite utilisées; la résolution numérique du système (IV.21) est alors impérative puisque ce type de système ne peut être résolu analytiquement. Elle peut être effectuée par la méthode des différences finies qui ramène à la résolution d'un système de deux équations algébriques non linéaires. On peut alors chercher à décrire les résultats expérimentaux ternaires à l'aide d'une seule inconnue supplémentaire ($k_{12} = k_{21}$) où en considérant que le terme croisé n'est pas identique dans les deux équations ($k_{12} \neq k_{21}$). L'équation (IV.7) ne permettant pas (comme tous les autres modèles testés) la description correcte de l'isotherme de sorption de l'eau dans le PDMS RTV141, nous ne pouvons vérifier en toute rigueur la validité de cette démarche pour un mélange ternaire. Seul un raisonnement qualitatif peut être développé.

Pour les systèmes PDMS / eau / alcool, nous avons vu que l'isotherme de sorption de l'alcool est in affecté par la présence de l'eau; en conséquence, le produit $k_{21} \cdot \phi_{\text{Eau}}$ doit avoir une valeur faible, voire nulle. Par contre, la sorption de l'eau est fortement affectée par la nature de l'alcool dans le mélange liquide. Dans ce cas, le terme $k_{12} \cdot \phi_{\text{ROH}}$ doit prendre une valeur comparable aux deux autres termes de l'équation IV.21. Il n'est pas possible de prédire si ces conditions pourront être remplies par une seule valeur de terme croisé ($k_{12} = k_{21}$).

7.c Comparaison avec les autres modèles multicomposants

Jusqu'à présent, deux théories ont été principalement étendues à des systèmes multicomposants incluant une espèce polymère: la théorie de Flory-Huggins [222] et la méthode Uniquac [96]. Dans le cadre de la théorie de Flory-Huggins pour un système à trois composants, le système à résoudre est le suivant (s = organique, w = eau, p = polymère):

$$\ln a_s = \ln \phi_s + (1 - \phi_s) \cdot \left(\frac{V_s}{V_w} \right) \cdot \phi_w - \left(\frac{V_s}{V_p} \right) \cdot \phi_p +$$

$$\left((\chi_{sw} \cdot \phi_w + \chi_{sp} \cdot \phi_p) \cdot (\phi_w + \phi_p) \right) - \chi_{wp} \cdot \left(\frac{V_s}{V_w} \right) \cdot \phi_w \cdot \phi_p \quad (\text{IV.23})$$

$$\ln a_w = \ln \phi_w + (1 - \phi_w) \cdot \left(\frac{V_w}{V_s} \right) \cdot \phi_s - \left(\frac{V_w}{V_p} \right) \cdot \phi_p$$

$$+ \left((\chi_{sw} \cdot \phi_s + \chi_{wp} \cdot \phi_p) \cdot (\phi_s + \phi_p) \right) - \chi_{sp} \cdot \left(\frac{V_w}{V_s} \right) \cdot \phi_s \cdot \phi_p \quad (\text{IV.24})$$

$$\phi_s + \phi_w + \phi_p = 1 \quad (\text{IV.25})$$

La résolution numérique de ce type de système non linéaire décrivant un mélange ternaire est délicate, et n'a été effectuée que pour quelques systèmes jusqu'à présent; en particulier pour des mélanges polymère / solvant / non solvant, dont la connaissance est utile dans le domaine de la formation de membranes microporeuses par inversion de phase, notamment [348, 350]. La seule étude

rigoureuse concernant un système ternaire incluant un polymère silicone a été rapportée par Campos *et al.* [61,62] pour le mélange MEK / Heptane / PDMS; une procédure compliquée, nécessitant un terme correctif supplémentaire aux équations du système (IV.23 - IV.25) est développée, et n'aboutit qu'à une description approximative des résultats expérimentaux.

Le modèle Uniquac a donné des résultats satisfaisants dans le cas de mélanges ternaires d'espèces apolaires [96, 133]. Guerrerri a montré cependant ses limitations importantes en présence d'espèces polaires (eau / éthanol / PVA par exemple [133]). De plus, étant donné l'absence de paramètres structuraux pour les polymères non carbonés [260], aucune étude avec le modèle Uniquac ne concerne le PDMS.

Les avantages *théoriques* de la nouvelle approche proposée, comparativement aux deux modèles présentés ci-dessus, peuvent être résumés comme suit:

- la théorie de Flory-Huggins pour un système ternaire cherche à décrire l'équilibre liquide-vapeur des deux solvants à l'aide d'une équation similaire à celle utilisée pour l'équilibre de sorption; dans le cas des mélanges polaires, divers travaux, cherchant à décrire par exemple des systèmes du type eau / éthanol / polymère [224, 348], doivent *auparavant décrire l'équilibre liquide-vapeur eau / éthanol à l'aide de l'équation de Flory-Huggins binaire*; cette procédure est délicate et conduit à un paramètre d'interaction χ_{sw} exprimé sous la forme d'un polynôme de degré cinq à six [224, 348], ou à l'emploi d'un terme correctif empirique [62]. Le nouveau modèle proposé inclut dans sa formulation les activités des deux espèces volatiles, qui peuvent donc être calculées indépendamment, à l'aide des méthodes classiques d'équilibre liquide-vapeur (présentées au paragraphe II.2.b),

- le modèle Uniquac est adapté à la description de données d'équilibre liquide-vapeur d'espèces volatiles; cependant, étant donné le faible nombre d'études effectuées jusqu'à présent, il n'est pas possible de juger de son pouvoir d'extension à des mélanges ternaires incluant une espèce polymère. Nous pouvons seulement remarquer que cette propriété sera probablement limitée par le fait que ce modèle ne permet pas la description d'isothermes de type IV ("à plateau") et qu'il n'offre pas une description correcte des mélanges polaire/apolaire.

La nouvelle approche proposée pourrait donc offrir un compromis intéressant pour une description d'un mélange ternaire polymère / solvants, dans la mesure où elle utilise les potentialités de calcul des activités des espèces volatiles par les méthodes classiques de la thermodynamique, et ramène la description du mélange ternaire à un système différentiel simple, incluant un à deux paramètres ajustables supplémentaires. Ces conclusions restent cependant *purement hypothétiques* à ce stade, étant donné l'absence d'un jeu de données expérimentales permettant une comparaison *rigoureuse* des trois modèles (deux systèmes binaires polymère/solvant et le système ternaire correspondant, à la même température).

IV.8 Conclusion

Nous avons développé dans ce chapitre une approche nouvelle qui, sur la base d'un *mécanisme de sorption simple*, a permis une interpolation très satisfaisante de nombreux systèmes expérimentaux binaires avec seulement *deux paramètres ajustables*. L'équation de type exponentielle dérivée de cette approche a permis un ajustement de nos données expérimentales pour les alcanols dans le PDMS, égal ou supérieur à toutes les approches classiques testées au chapitre précédent. Le fait que des données expérimentales d'équilibre correspondant à des allures d'isothermes diverses (type I, II et III) soient correctement décrites par une équation simplissime est remarquable; il suffit pour s'en convaincre de comparer l'équation (IV.7) à celles proposées récemment dans le cadre d'approches *unifiées* des phénomènes de sorption dans les polymères [38, 191]. Un avantage supplémentaire du mécanisme proposé est de permettre la simulation d'images de la matrice polymère / solvant et d'étudier ainsi les fréquences de distribution de voisins pour les molécules sorbées, selon l'état de la matrice. Cette particularité ouvre la voie à des études plus fines pour vérifier la validité du modèle (évolution de la chaleur de mélange avec la quantité de solvant sorbé pour un couple k_s, k_p donné par exemple).

Nous avons montré que des formes d'isothermes plus compliquées pourraient probablement être décrites par cette même approche, à condition d'inclure une loi de variation de la probabilité d'insertion d'un composé dans la matrice avec la fraction volumique du pénétrant. Bien que la forme compliquée de l'isotherme de sorption de l'eau dans le PDMS n'ait pas pu être décrite correctement sur cette base, il sera intéressant d'étudier d'autres isothermes de type BET II. D'autre part, l'extension du modèle proposé à des systèmes multicomposants, si elle semble directe au premier abord, n'a pas pu être formellement vérifiée; elle nécessiterait des données expérimentales précises sur deux systèmes binaires élémentaires, ainsi que le système ternaire correspondant. En l'absence de paramètres binaires imposés, la description d'un système ternaire se ramène à un système algébrique à six paramètres ajustables, et ne présente pas un intérêt particulier.

Les inconvénients de la méthode proposée concernent principalement l'interprétation des valeurs des constantes d'affinités obtenues (k_s, k_p) en lien avec la nature physico-chimique des espèces en présence; *étant donné l'aspect probabiliste du modèle, ces constantes englobent de nombreuses propriétés physico-chimiques du polymère et du solvant*. Il n'apparaît pas possible à ce stade de développement de la méthode d'établir des corrélations correctes. En particulier, des ajustements effectués sur différentes données d'équilibre de la littérature ont montré que:

- la constante d'affinité k_p ne varie pas de manière inversement proportionnelle avec le taux de cristallinité, alors qu'une structure de type micelles à franges laisse supposer ce résultat,
- les constantes k_s, k_p n'obéissent pas, la plupart du temps, à une loi de variation de type Arrhénius. La seule exception à ce résultat a été obtenue pour des adsorbants inertes.

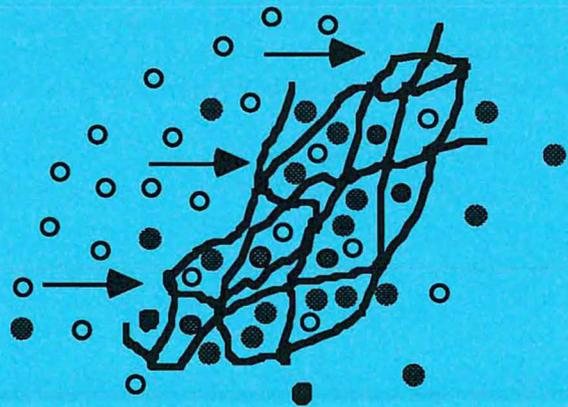
A ce stade d'investigation, l'intérêt majeur de la nouvelle approche proposée tient à sa *capacité d'ajustement d'isothermes divers, avec une équation simple* (facilement dérivable, facilement transposable); cette propriété est une condition nécessaire et fondamentale à toute étude du transfert de matière dans les membranes denses, puisqu'elle permet par la suite de distinguer correctement les rôles joués par l'étape de sorption et l'étape de diffusion dans le transfert de matière global. Il convient tout de même de rappeler, à la suite de McLaren [212], que l'efficacité d'ajustement d'une méthode de type corrélatif ne traduit pas nécessairement la validité physico-chimique des concepts sous-jacents sur lesquels elle est fondée*. Cette remarque vaut pour l'ensemble des méthodes exposées dans ce chapitre et le précédent.

Puisque nous disposons d'un outil théorique simple, permettant de décrire la ligne d'équilibre PDMS / alcanol, nous pouvons maintenant envisager l'étude de l'étape diffusionnelle de ces composés dans une membrane PDMS. Afin de simplifier au mieux l'analyse du processus diffusionnel, et puisque aucun modèle ne permet pas la description correcte de systèmes ternaires eau / alcanol / PDMS, nous devons employer une méthode expérimentale qui permet d'étudier le transfert global de matière d'un seul perméant à travers une membrane dense, pour différentes activités en amont: seule la *perméation de vapeur d'un perméant unique* offre cette possibilité, et va être utilisée à cet effet dans le chapitre suivant.

*: "It is evident that a comparison of the theoretical with the experimental isotherm is not a sufficiently critical test of the soundness of a theory" McLaren & Rowen (1951)

Deuxième partie

Transfert de matière dans les polymères



Chapitre V

Diffusion isotherme de
solvants dans le PDMS.

V.1 Introduction

L'étude de la diffusion d'une ou de plusieurs espèces dans une membrane dense revêt un intérêt fondamental en pervaporation puisque l'étape diffusionnelle est le facteur limitant le transfert de matière; à l'instar des objectifs définis dans les chapitres traitant de l'équilibre thermodynamique, nous chercherons maintenant à mettre en relief les approches les plus adaptées à une description correcte des données expérimentales, par des modèles corrélatifs simples et permettant, si possible, une interprétation des mécanismes à l'échelle moléculaire. Un des avantages de l'étude de la diffusion dans un matériau polymère est en effet la possibilité d'obtenir des informations sur la structure moléculaire intime du système matériau / solvant, à condition de choisir convenablement le (ou les) pénétrant(s) (concept de "*molecular probes*" [85]). Deux méthodes expérimentales différentes ont été utilisées pour déterminer les coefficients de diffusion et seront comparées.

Nous examinerons dans un premier temps une série de résultats concernant le transfert d'un pénétrant unique dans une membrane PDMS à l'état stationnaire par la technique de perméation de vapeur. Une série de six solvants, présentant une gamme étendue de pouvoir de gonflement du PDMS RTV141, sera étudiée à 40°C. Les résultats, traités à l'aide des données de sorption correspondantes (développées dans les Chapitres III et IV), nous permettront de dégager l'influence de la concentration locale (ϕ) sur le coefficient de diffusion (D) d'une espèce dans le PDMS.

Dans une deuxième partie, une série de résultats obtenus par la technique de perméation *en régime transitoire* sera analysée; cette méthode ne nécessite pas la connaissance des données de sorption du pénétrant étudié. Elle est employée pour différentes raisons techniques:

- lorsque les données d'équilibre ne sont pas correctement décrites par une fonction analytique (cas de l'isotherme de sorption de l'eau dans le PDMS par exemple),
- lorsque les flux sont faibles et se prêtent difficilement à une détermination par perméation de vapeur pour des raisons de durée d'expérience (cas de l'eau également),
- pour la détermination simultanée des coefficients de diffusion de deux perméants (ce problème nécessiterait la connaissance de données d'équilibre ternaires pour être abordé par perméation de vapeur).

Nous étudierons ainsi ponctuellement l'influence d'un deuxième pénétrant (n et t-butanol) sur la diffusion de l'eau dans le PDMS à 40°C. Ce type d'étude est rarement effectué; il constitue pourtant la seule méthode rigoureuse de mise en évidence d'effets de couplage diffusionnels. L'objectif principal de ce travail ponctuel sera de définir les possibilités expérimentales et numériques de description de la diffusion simultanée de deux espèces dans une membrane.

Avant de passer à l'examen et à l'analyse des résultats expérimentaux, nous allons définir les bases théoriques permettant une approche rigoureuse du phénomène de diffusion d'une espèce dans un matériau polymère.

V.2 Aspects théoriques

Les modèles de diffusion dans les matériaux polymères s'apparentent, en première analyse, aux théories utilisées pour les liquides (cas des élastomères) ou pour les solides (cas des matériaux vitreux). Les coefficients de diffusion dans les matériaux polymères sont généralement compris entre 10^{-8} et 10^{-15} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ et sont en effet intermédiaires à ceux obtenus dans les milieux liquides ou solides (Figure V.1).

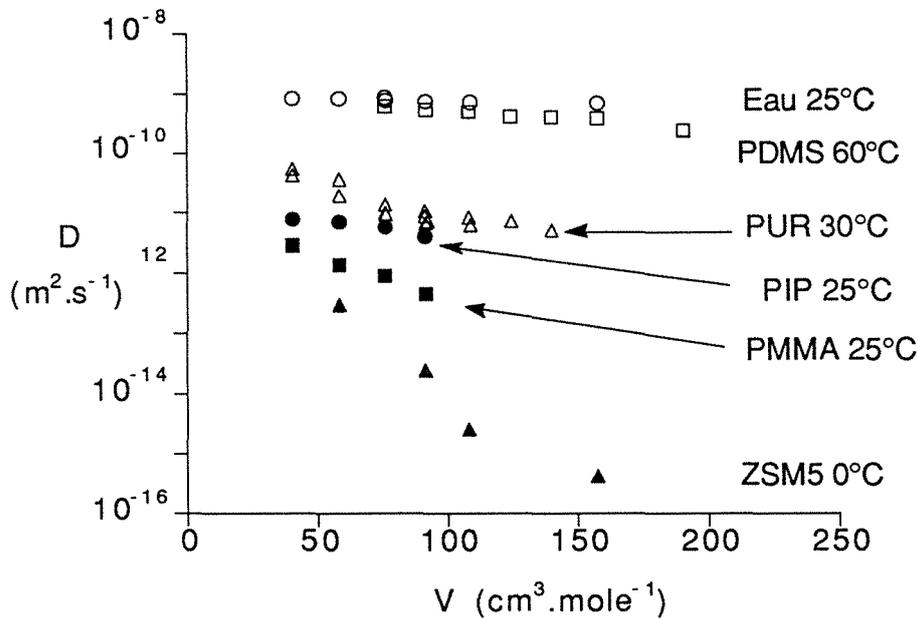


Figure V.1: Coefficients de diffusion en fonction du volume molaire pour divers alcanols dans différents milieux: eau à 25°C [80], PDMS à 60°C [338], PUR 30°C [3], PIP et PMMA à 25°C [301], zéolithe ZSM-5 à 0°C [70].

La forte similitude entre les coefficients de diffusion dans l'eau et dans le PDMS, suggère une correspondance plus marquée entre ces deux milieux qu'avec la diffusion dans un solide. Certains auteurs [21, 41] assimilent de ce fait le PDMS à un liquide visqueux sur le plan des propriétés de diffusion. Par contre, la structure rigide des matériaux vitreux (PMMA par exemple) conduit à des coefficients de diffusion beaucoup plus faibles et plus proches de ceux observés dans les solides microporeux (zéolithe par exemple).

A l'instar de l'ensemble des processus diffusionnels, le point de départ des théories de transfert dans les polymères est la première loi de Fick:

$$J = - D \cdot \frac{d\phi}{dz} \quad (\text{V.1})$$

La description du transport d'une espèce dans un polymère pourrait donc être ramenée à une seule constante D (coefficient de diffusion de Fick), lorsque l'utilisation de l'équation V.1 est fondée; cela n'est possible que lorsque les hypothèses à la base de la démonstration de Fick sont remplies, à savoir [37]: le système étudié est immobile, isotherme et présente un volume total constant.

D'autre part, le système est à l'état stationnaire, ce qui implique l'existence d'une contrediffusion équimoléculaire (pas de mouvement total appréciable) [341]. Ces conditions ne sont pas toujours remplies dans les matrices polymères; plusieurs phénomènes viennent compliquer le processus et amènent à adopter différentes formulations de la loi de Fick, qui aboutiront à différentes expressions du coefficient de diffusion.

Une première complication tient au gonflement de la matrice polymère / solvant, consécutif à la sorption; le choix d'un référentiel fixe oblige alors à prendre en compte l'augmentation de volume provoquée par le gonflement en définissant un *coefficient de diffusion intrinsèque* [213]:

$$D = \frac{D}{(1 - \phi_s)^3} \quad (\text{V.2})$$

Cette correction *a posteriori* est critiquable; il serait préférable d'utiliser un référentiel variable (à l'aide de coordonnées lagrangiennes par exemple) pour prendre en compte cet effet [293].

Une alternative au choix d'un référentiel fixe, consiste à calculer un coefficient de diffusion relié à la vitesse de déplacement relative du solvant par rapport à un segment de chaîne polymère. Les équations de diffusion de ce type (Stefan-Maxwell par exemple [37]) font apparaître alors un *coefficient de diffusion mutuel* D_{12} . Une comparaison entre le coefficient de diffusion mutuel et le coefficient de diffusion de Fick pour le système benzène-caoutchouc naturel à 25°C est représentée à la Figure V.2 [277]; on constate que le coefficient de diffusion mutuel présente un maximum caractéristique et une plage de variation beaucoup plus restreinte que le coefficient de diffusion de Fick, qui croît continuellement avec la fraction volumique en pénétrant.

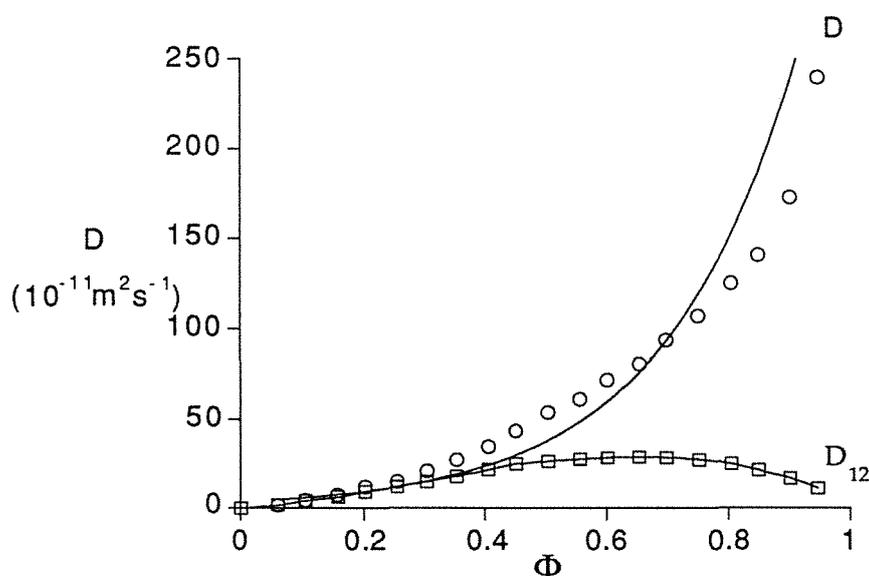


Figure V.2: Variation du coefficient de diffusion de Fick D et du coefficient de diffusion mutuel D_{12} du benzène dans le caoutchouc naturel à 25°C [277]. Le coefficient de diffusion de Fick a été ajusté par une fonction exponentielle.

Un deuxième type de limitation de la loi de Fick (équation V.1) provient du fait qu'elle considère le système idéal; en conséquence, la quantité de solvant peut être exprimée indifféremment en fraction volumique ou massique. Cette condition n'est pas remplie par les mélanges polymère / solvant qui sont fortement non idéaux. Il est alors indispensable de considérer l'activité du solvant dans la matrice. Ce type de formulation est couramment adoptée par les théories basées sur la thermodynamique des processus irréversibles; elle conduit à la définition d'un *coefficient de diffusion thermodynamique* (\mathbf{D}), qui peut être relié au coefficient de diffusion de Fick lorsque l'équilibre de sorption est décrit par une fonction analytique [220].

$$\mathbf{D} = \frac{D}{(d \ln a / dc)} \quad (\text{V.3})$$

Enfin, il est utile de noter que certaines méthodes expérimentales conduisent à un quatrième type de *coefficient de diffusion*, qualifié d'*intégral* et qui s'exprime par [279, 105]:

$$D = \frac{1}{c} \int_{c=0}^{c=c} D \cdot d(c) \quad (\text{V.4})$$

Ces quatre types de coefficients de diffusion s'égalent lorsque la concentration en solvant dans la matrice tend vers zéro (gonflement nul, solution idéale) [330]; des différences importantes peuvent apparaître en dehors du domaine dilué (Figure V.2); il est donc fondamental de préciser dans une étude du transfert de matière le type de coefficient de diffusion qui a été déterminé ou employé. Nous ne considérerons dans ce chapitre que les *coefficients de diffusion de Fick* notés D et les *coefficients de diffusion mutuels* notés D_{12} , obtenus par exemple par la théorie de Stefan-Maxwell.

V.3 Principaux types de modèles de diffusion dans les matrices polymère/solvant (gels)

L'intérêt majeur de la loi de Fick est la possibilité de ramener l'étude d'un processus diffusionnel à une variable caractéristique D ; cependant, pour appréhender globalement et interpréter les mesures de diffusion dans un polymère, il est fondamental de *pouvoir estimer ou prédire la dépendance de cette variable D avec la température du système et la concentration locale du perméant*. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de faire appel à des *modèles de diffusion*, dont le développement repose sur un mécanisme diffusionnel hypothétique. Nous avons représenté à la Figure V.3 les trois principaux mécanismes qui ont été envisagés jusqu'à présent dans les modèles de diffusion dans les polymères, selon leur ordre chronologique d'application à ce domaine. Nous allons maintenant décrire brièvement les diverses expressions qui peuvent être dérivées pour chaque type de mécanisme.

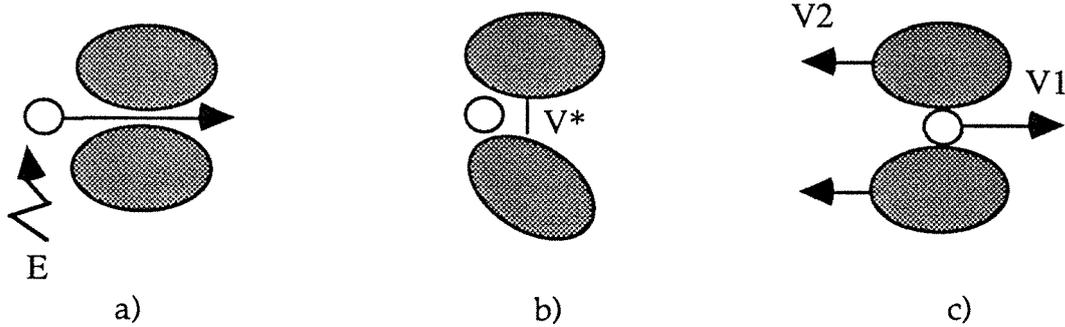


Figure V.3: Principes à la base des différents types de modèles de diffusion dans les polymères:

Dans les modèles de type zone activée (a), la molécule de solvant doit fournir une certaine quantité d'énergie pour provoquer l'écartement des chaînes de polymère et permettre ainsi un saut translationnel. Dans les théories de type volume libre (b), la diffusion du pénétrant sera possible lorsqu'il rencontrera un espace vide de taille supérieure à un volume critique V^* , caractéristique de la molécule perméante; la distribution des vides dans la matrice est obtenue par une théorie statistique. Dans les approches basées sur la théorie de Stefan-Maxwell (c), les forces de friction exercées sur la molécule en mouvement peuvent être calculées à partir de sa vitesse de déplacement relatif V_1-V_2 et sont compensées, à l'équilibre, par la force motrice (gradient de potentiel chimique).

3.a Modèles de type zone activée

Une première catégorie de modèles diffusionnels, postulant la nécessité d'une quantité d'énergie minimale à fournir par le perméant pour provoquer l'écartement des chaînes polymères, a été proposée par Barrer dans les années 60 [210]. Le point de départ de cette approche consiste à ramener le coefficient de diffusion du pénétrant au nombre de sauts diffusionnels d'une distance élémentaire d , effectués par unité de temps selon une marche au hasard:

$$D = \frac{d^2}{6t} \quad (\text{V.5})$$

Chaque saut diffusionnel est supposé correspondre au franchissement par le perméant d'une barrière potentielle d'énergie. Barrer suggère de prendre en compte le nombre de degrés de liberté (noté f'), ainsi que la fréquence de vibration de la molécule transférée (notée ν) et aboutit à l'expression [210]:

$$D = \left(\frac{\nu d^2}{6t} \cdot (f' - 1)! \right) (E/RT)^{f'-1} \cdot \exp(-E/RT) \quad (\text{V.6})$$

L'énergie d'activation apparente du processus diffusionnel vaut alors:

$$E_D = E - (f' - 1) RT \quad (\text{V.7})$$

Pour la diffusion de solvants dans les élastomères, les valeurs de f' se situent le plus souvent entre 13 et 15 [329]; Barrer [22], et plus récemment Watson [339] ont

tenté d'interpréter des résultats de diffusion d'hydrocarbures dans le PDMS sur la base de cette approche. L'efficacité de cette théorie est appréciée en comparant l'influence de la température selon une représentation classique d'Arrhénius ($\ln(D) = f(1/T)$) et selon la relation $\ln(D/T) = f(1/T)$, dérivée de l'expression (V.6); par contre, cette approche ne permet pas d'aboutir à une loi de variation du coefficient de diffusion avec la concentration locale en perméant.

3.b Modèles de volume libre

Une approche différente du phénomène de diffusion dans les polymères est basée sur la fraction de volume libre présent dans la matrice polymère /solvant [79]. Elle suppose que la progression d'une molécule de solvant dans un gel sera fonction essentiellement des espaces libres à disposition dans la matrice; l'ensemble des espaces correspond au volume libre du système, qui est fonction de la nature et des concentrations des espèces en présence.

Pour un polymère sec, Newns et Park donnent une équation simple permettant d'estimer rapidement la fraction volumique libre (v_f) à la température T à partir de sa température de transition vitreuse selon [235]:

$$v_f = v_{f,0} + \Delta\alpha.(T - T_g) \quad (V.8)$$

Le terme $v_{f,0}$ correspond au volume libre existant dans le polymère à la température absolue; une "constante universelle" valant 0.025 a été proposée pour l'ensemble des polymères [235]. Le terme $\Delta\alpha$ correspond à la différence de coefficient d'expansion thermique du polymère au dessous et au dessus de la température de transition vitreuse; Newns propose la valeur de $0.00048 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour la plupart des polymères [235], alors que Huang suggère une valeur différente ($0.0007 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [160]). Ce calcul n'est donc qu'approximatif; il conduit à une valeur de volume libre de l'ordre de 8 à 11% pour le PDMS à 40°C . Cette valeur est très élevée et est proche de celle des liquides à la même température. De fait, de nombreux auteurs ont obtenu des valeurs de coefficient de diffusion de solvants dans le PDMS proches de celles dans l'eau; Barrer et Blume en concluent que le PDMS a un comportement similaire à un liquide visqueux sur le plan de la diffusion [21, 41].

Théorie de Fujita

Partant de l'existence de vides statistiquement continuellement redistribués par l'agitation moléculaire des chaînes, Fujita a proposé de calculer le coefficient de diffusion d'un pénétrant à partir de la probabilité pour une molécule de trouver un volume suffisant pour lui permettre un saut translationnel [118]. Ce calcul probabiliste est représenté schématiquement à la Figure V.4; le problème est soluble en calculant la probabilité P de tirer un nombre donné de vides élémentaires n dans une population mixte contenant une proportion de vides v_f . Des considérations théoriques montrent que la taille moyenne des vides élémentaires dans le polymère sec à l'état vitreux doit être au moins dix fois plus petite que la taille d'un segment polymère [50]; le raisonnement adopté par Fujita n'est donc valable que lorsque la température du système est très supérieure à la température de transition vitreuse du polymère [79, 213].

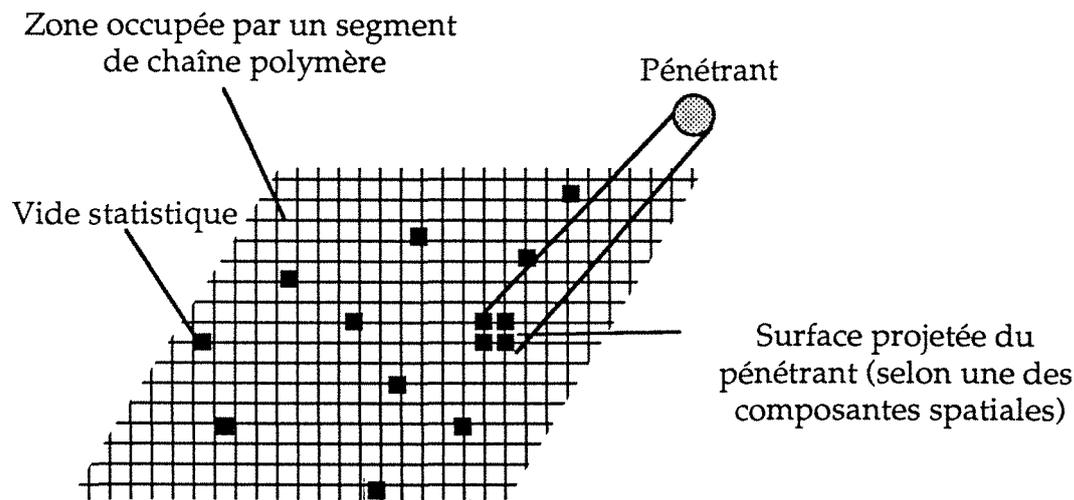


Figure V.4: Analogie statistique à la base des théories de diffusion par volume libre. Les vides statistiques (carrés noirs) sont distribués aléatoirement. Le pénétrant pourra diffuser si un espace vide de taille supérieure à une de ses dimensions critiques est disponible.

La proportion de vides étant faible, la probabilité de trouver un espace libre de volume supérieur au volume critique V^* est donné par la loi de Poisson. Un développement mathématique simple effectué par Cohen et Turnbull conduit à [84]:

$$P(V^+) = \exp\left(\frac{-\phi V^*}{v_f}\right) \quad (V.9)$$

le terme ϕ est un facteur correctif prenant en compte la possibilité de recouvrement partiel des espaces de volume libre et vaut généralement 0.5 à 1 [210]. Partant de l'expression (V. 9) Fujita aboutit à une valeur du coefficient de diffusion donnée par:

$$D = D^* \exp\left(\frac{-B}{v_f}\right) \quad (V.10)$$

Les deux variables D^* et B sont fonction de la taille et de la nature du pénétrant. Cette approche a donné d'excellents résultats et reste la référence pour décrire la diffusion d'une espèce dans un polymère au delà de sa température de transition vitreuse (cas des élastomères). Les principales conclusions de cette théorie sont:

- le coefficient de diffusion d'un pénétrant donné est d'autant plus élevé dans un polymère que sa température de transition vitreuse est basse,
- l'augmentation avec la température doit suivre une loi exponentielle (type Arrhénius),
- le coefficient de diffusion limite d'un pénétrant doit décroître de manière exponentielle avec son volume molaire,
- cette décroissance est d'autant plus forte que la température de transition vitreuse du polymère est élevée.

Ces prédictions concordent bien avec les résultats expérimentaux (Figure V.1 par exemple).

Théorie de Long

Wilkins et Long ont développé une loi de diffusion simple, en supposant que le volume libre du mélange polymère / solvant peut s'exprimer:

$$v_f = f_s \cdot \phi_s + f_p \cdot \phi_p \quad (V.11)$$

où f_s correspond au volume libre du solvant pur et f_p au volume libre du polymère sec. Sur la base d'un développement analogue à l'approche de type volume libre de Fujita, l'expression suivante est obtenue [344]:

$$D = D^* \cdot \exp(\gamma \phi_s) \quad (V.12)$$

La relation (V.12) contient implicitement une expression empirique proposée auparavant par Barrer [4]:

$$D = D^* \cdot (1 + k \cdot \phi_s) \quad (V.13)$$

La théorie de Long (eqn V.12) reste l'expression la plus employée par la plupart des auteurs en pervaporation [14, 222, 330], en raison de sa simplicité et de son efficacité. Elle permet de formaliser simplement le transfert d'un pénétrant unique dans une membrane de pervaporation [230]. Cependant, elle n'est pas prédictive: les deux paramètres D^* et γ ne peuvent être déterminés que par ajustement des données expérimentales et aucune corrélation les concernant n'a été rapportée. Notons enfin que d'autres expressions, plus élaborées que l'équation (V.12), ont pu être dérivées pour des cas spécifiques comme la diffusion de gaz [99] ou de molécules diverses dans des milieux polymères [182] à partir du même mécanisme de base (équation V.10).

Modèle de Vrentas et Duda

Une approche plus élaborée que la précédente, et en principe prédictive, a été proposée par Vrentas et Duda sur base d'un raisonnement similaire aux théories de volume libre [335, 355]. L'équation générale de diffusion est du type:

$$D_{12} = D^* \exp \left(-\gamma (\omega_1 V_1^* + \varepsilon \omega_2 V_2^*) \cdot v_f \right) \quad (V.14)$$

$$\text{avec } \varepsilon = \frac{M_1 \cdot V_1^*}{M_2 \cdot V_2^*} \quad (V.15)$$

D_{12} est un coefficient de diffusion mutuel, V^* correspond au volume caractéristique d'une espèce sur le plan diffusionnel, M est la masse molaire, ω la fraction massique. Une des nombreuses hypothèses à la base de ce modèle, suppose que l'équilibre de sorption est correctement décrit par la relation de Flory-Huggins, avec un paramètre d'interaction constant [355]. Aussi, ce modèle a été appliqué essentiellement à la description de la diffusion de bons solvants dans des polymères amorphes (polystyrène [335], polyéthylène [160]). Quelques

valeurs caractéristiques des variables V^* permettant de calculer le coefficient de diffusion d'une espèce ont été rapportées; cependant, pour le PDMS, aucune donnée expérimentale n'a été traitée et les valeurs des paramètres caractéristiques sont incomplètes [355].

3.c Modèles de friction (Stefan-Maxwell)

Plus récemment, différents auteurs ont cherché à appliquer une méthode radicalement différente pour décrire la diffusion d'espèces dans un polymère [290, 341]. Le principe de ces modèles repose sur l'équation de Stefan-Maxwell qui suppose la compensation, à l'équilibre, de la force motrice de diffusion (gradient de potentiel chimique) avec les forces de frottement des molécules consécutives au transfert. Démontrée à l'origine à partir de la théorie statistique des gaz parfaits, elle a été par la suite généralisée aux mélanges non idéaux [37]. L'avantage principal de ce type de modèles est leur compatibilité intrinsèque avec la thermodynamique des processus irréversibles, ainsi qu'une plus grande facilité d'extension à des systèmes multicomposants [341]. Pour une espèce mobile "i", dans des conditions de pression modérées et en négligeant les forces électriques, l'équation de Stefan-Maxwell s'écrit [290, 291]:

$$\sum_{k=1}^{k=n} \frac{c_k}{c \cdot D_{ik}} \left(\frac{J_i}{c_i} - \frac{J_k}{c_k} \right) = - \frac{d\mu_i}{dz} \quad (V.16)$$

avec c_k molarité de l'espèce k dans la membrane, D_{ik} coefficient de diffusion mutuel, J flux molaire, z coordonnée dans l'épaisseur de la membrane et μ potentiel chimique.

c représente la molarité totale des espèces (mobiles et immobiles) dans la membrane:

$$c = \sum_{k=1}^{k=n} c_k \quad (V.17)$$

Les coefficients de diffusion mutuels apparaissant dans l'équation (V.16) présentent la propriété de symétrie:

$$D_{ik} = D_{ki} \quad (V.18)$$

Le coefficient D_{ik} présente des plages de variation avec la fraction volumique de solvant moindre que le coefficient de diffusion de Fick D ([341], Figure V.2). On peut montrer que l'expression (V.16) contient implicitement la première loi de Fick, qui est obtenue lorsque le mélange est idéal. Cette approche a donné des résultats concluants dans les membranes ioniques [290] et plus récemment dans différents matériaux membranaires [38, 292]. Aucune tentative d'application à la diffusion dans le PDMS n'a encore été rapportée à notre connaissance.

3.d Approches diverses

De nombreuses approches, différentes des précédentes, ont également été proposées pour décrire la diffusion de solvants dans une matrice polymère; une

forme courante de loi de variation $D = f(\phi)$ est une loi puissance. Les théories basées sur la percolation [314] ou sur l'amortissement d'une fonction d'onde [2] aboutissent à ce type de formulation. Mc Gregor propose plusieurs équations, élaborées de manière empirique dans le cadre des premières études de diffusion dans les polymères [130], et rarement usitées depuis [210]. Dans le cas de la diffusion de gaz dans un polymère vitreux, la théorie du double mode considère deux coefficients élémentaires de diffusion, correspondant à des temps de contact différents selon le type de zone traversée par la molécule [38]; l'existence d'un processus de type Langmuir dans les microcavités du polymère conduit à une "absorption" d'une population de molécule, qui se traduit par des cinétiques transitoires complexes [16]. Watson a tenté récemment d'appliquer une démarche assez proche pour décrire la diffusion d'espèces dans le silicone [339]; les formulations mathématiques développées par ce type de modèles ("*diffusion in an absorbing medium*") sont particulièrement complexes. Dernièrement, des développements basés sur la théorie fractale ont été également appliqués à la description du processus diffusionnel d'un solvant dans un polymère [15].

V.4 Détermination de coefficients de diffusion dans le PDMS en régime stationnaire par la méthode de perméation de vapeur

4.a Résultats obtenus

Nous avons effectué une série de mesures de flux obtenus en perméation de vapeur pour un perméant unique à travers une membrane PDMS de $110\mu\text{m}$ à 40°C . Quatre composés pour lesquels des données de sorption précises ont été étudiés à l'aide de cette technique: chloroforme, n-butanol, s-butanol et t-butanol. Les données d'équilibre et de perméation de vapeur du méthanol dans le PDMS rapportées par Barrie [23] et traitées selon une approche différente ont été incluses dans cette étude de cas. Enfin, les données d'équilibre de l'eau dans le PDMS (Figure III.5 a) ainsi que les flux d'eau obtenus par pervaporation de solutions aqueuses de LiCl seront traitées de la même manière; nous considérerons dans ce cas que le fait qu'un seul pénétrant traverse la membrane permet d'assimiler les résultats obtenus à ceux d'une perméation de vapeur. Cette hypothèse de départ sera commentée par la suite.

Les résultats obtenus sont présentés à la Figure V.5. Une gradation très nette de comportement est obtenue du chloroforme (meilleur solvant de la série) à l'eau (moins bon solvant de la série). L'allure des courbes de flux en fonction de l'activité en amont varie fortement selon le type de pénétrant; pour les bons solvants (type chloroforme, t-butanol) une allure quasi exponentielle est obtenue. La perméabilité (correspondant à la tangente de la courbe en chaque point) augmente donc significativement avec l'activité. Lorsque des solvants présentant un pouvoir de gonflement moindre sont transférés, la convexité de la courbe décroît jusqu'à tendre vers une allure linéaire pour les mauvais solvants (eau, méthanol); la perméabilité devient donc dans ce cas indépendante de l'activité.

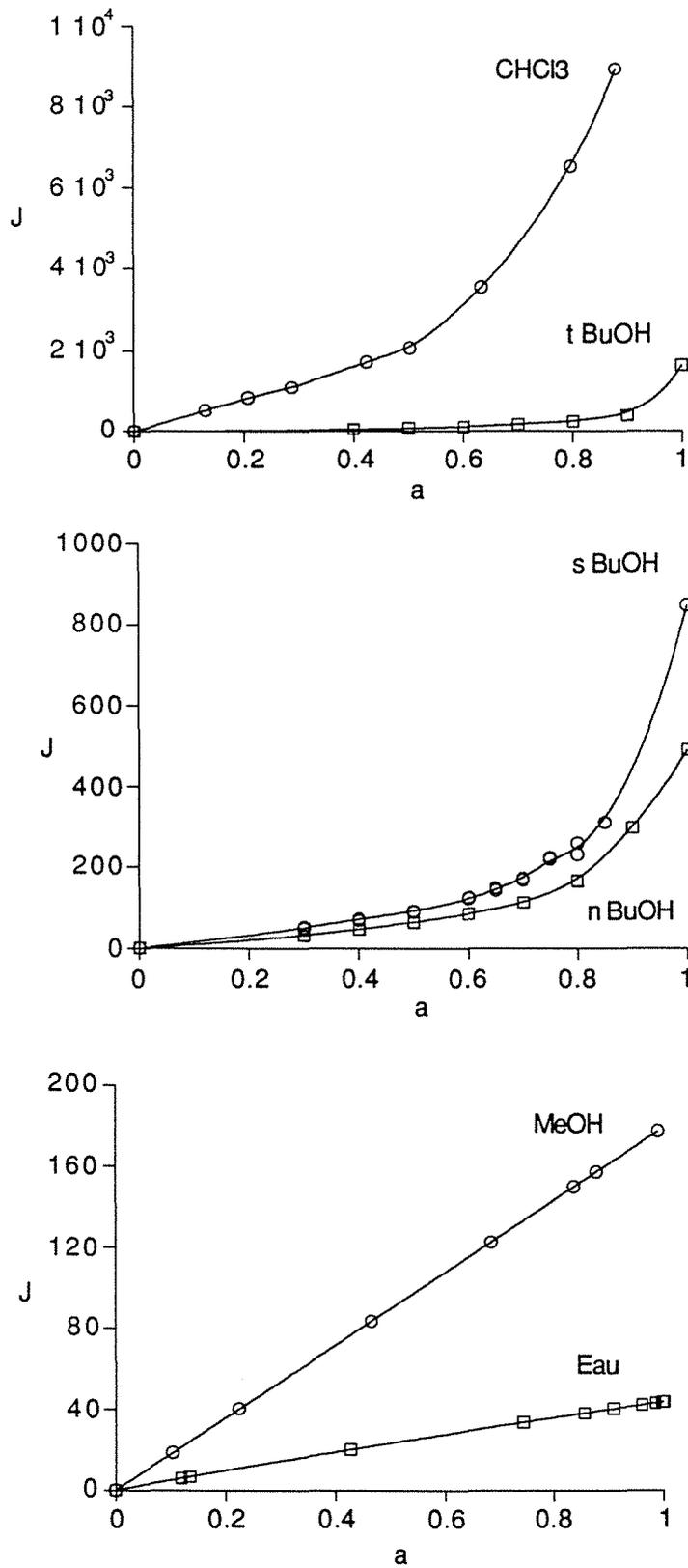


Figure V.5: Variation des flux de perméation de vapeur de six pénétrants purs avec l'activité à travers une membrane PDMS RTV141 à 40°C.

Ce résultat est surprenant et suggère un mécanisme diffusionnel complexe; en effet, l'isotherme de sorption de l'eau dans le PDMS étant hautement non linéaire, une perméabilité constante ne sera obtenue que si le mécanisme diffusionnel est lui aussi hautement non linéaire et inversement proportionnel au coefficient de sorption. Cette argumentation a déjà été développée par Barrie pour analyser la perméabilité de l'eau dans le PDMS [27]. Des résultats du même type (isotherme de sorption non linéaire et perméabilité constante) ont été rapportés pour l'eau dans divers matériaux polymères par Yasuda [347] ainsi que pour le méthanol dans le PDMS [28]. Il est intéressant de noter qu'une variation linéaire du flux d'eau en fonction de l'activité a été observée à plusieurs reprises dans le PDMS par des mesures de perméation de vapeur [24, 25, 27, 42]. Le fait que nous obtenions un résultat similaire en pervaporant des solutions salines conforte donc l'hypothèse exposée au départ, selon laquelle ce type d'expérience peut être assimilé à un système binaire Eau/PDMS dans lequel le sel (LiCl) n'intervient ni en sorption ni en diffusion. Enfin, sur un plan pratique, le fait que la perméabilité reste constante sur une large plage d'activité en amont de la membrane (jusqu'à une valeur d'environ 0.7) pour les différents pénétrants, simplifie grandement le dimensionnement d'installations de récupération de vapeurs dans le domaine des traces.

4.b Interprétation avec le modèle de Long

L'analyse du mécanisme diffusionnel seul peut être dégagée dans un deuxième temps, en portant le flux en fonction de la fraction volumique en pénétrant dans la membrane à l'interface amont; cette transformation est possible à condition de disposer d'une fonction décrivant correctement l'isotherme de sorption. Nous l'avons effectuée à l'aide de l'équation permettant le meilleur ajustement des données expérimentales d'équilibre. Ne disposant d'aucune fonction pour décrire l'isotherme de sorption de l'eau dans le PDMS, nous avons remplacé au point par point les valeurs de a par les valeurs de ϕ correspondantes. Les données sont traitées selon la démarche proposée par Néel dans le cas d'un perméant unique [230]; le modèle de diffusion de Long est supposé décrire le processus diffusionnel:

$$D = D^* \cdot \exp(\gamma \cdot \phi) \quad (V.20)$$

alors que la première loi de Fick (V.1) est utilisée pour décrire le transfert de matière. L'intégration de l'équation (V.20) combinée à (V.1) entre la face amont (up) et aval (down) conduit à:

$$J = \frac{D^*}{V \cdot \gamma \cdot z} (\exp(\gamma \cdot \phi_{up}) - \exp(\gamma \cdot \phi_{down})) \quad (V.21)$$

En considérant que fraction volumique en pénétrant dans la membrane est négligeable à la face aval, il vient:

$$J = \frac{D^*}{V \cdot \gamma \cdot z} (\exp(\gamma \cdot \phi_{up}) - 1) \quad (V.22)$$

Les résultats ainsi que les ajustements obtenus à l'aide de l'équation (V.22) pour les six pénétrants étudiés sont présentés à la Figure V.6.

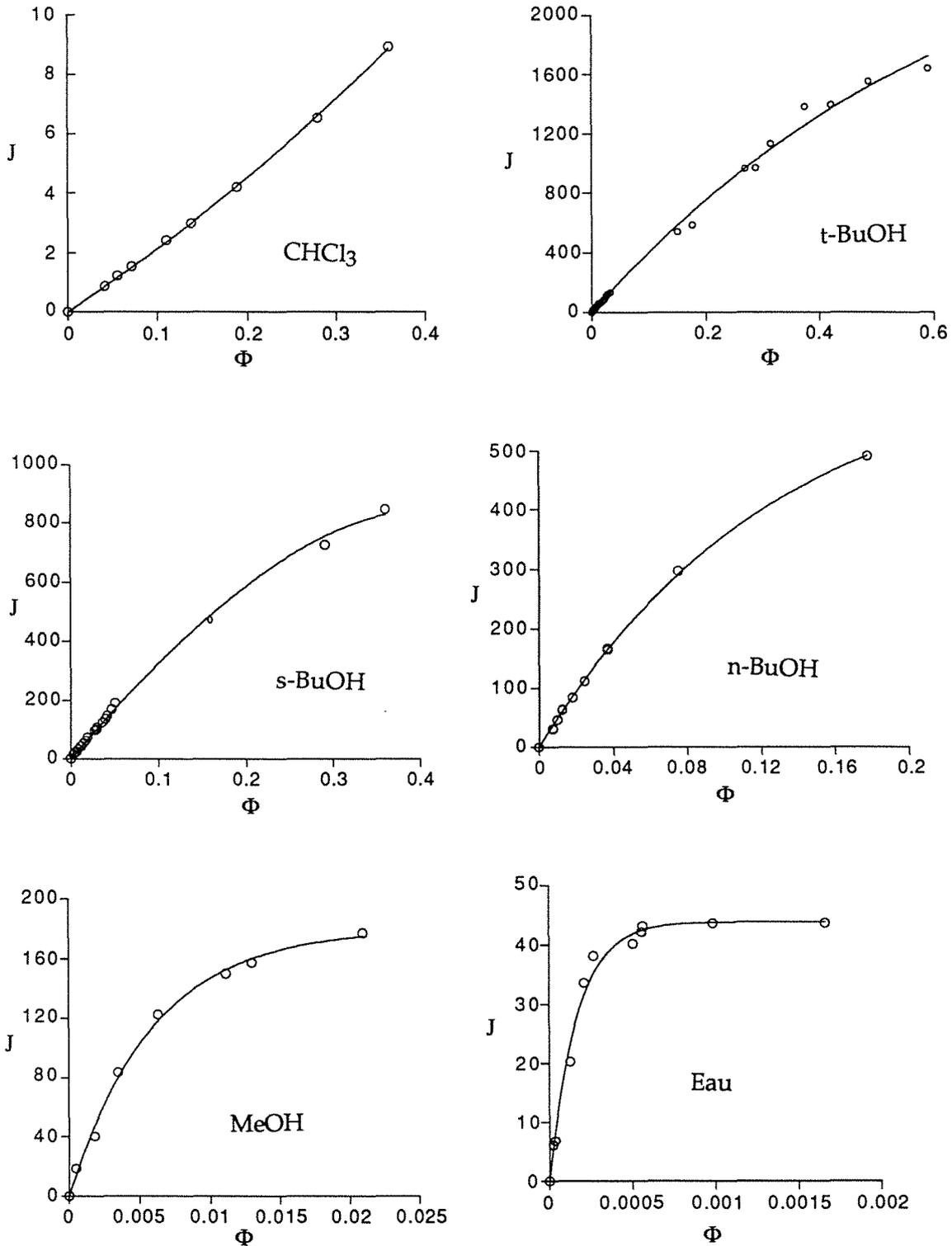


Figure V.6: Ajustement des courbes $J = f(\phi)$ à l'aide de l'équation (V.22) pour divers pénétrants à 40°C à travers une membrane PDMS RTV141.

Une gradation très nette est à nouveau obtenue du chloroforme à l'eau avec ce nouveau mode de représentation. La tangente en chaque point donne maintenant le coefficient de diffusion effectif du pénétrant (D). Pour le chloroforme, une droite est obtenue, traduisant un coefficient de diffusion constant. Ce résultat peut paraître au premier abord surprenant; il correspond cependant aux conclusions dégagées par Newns [235] dans une étude comparative de la diffusion du benzène dans divers polymères: un coefficient de diffusion in affecté par la concentration en solvant avait été obtenu pour le PDMS, à la différence de tous les autres matériaux testés. Cette référence est à notre connaissance le seul travail concernant la variation du coefficient de diffusion d'un bon solvant avec la concentration locale dans le PDMS. Le fait que les conclusions dégagées par ces auteurs correspondent aux nôtres laisse espérer un pouvoir de généralisation de ces observations. Si tel est le cas, la diffusion d'hydrocarbures (halogénés ou non) dans le PDMS pourrait être ramenée à une simple loi de Fick (D constant), simplifiant grandement l'analyse du transfert de matière.

Pour tous les autres composés, une allure non linéaire de J en fonction de ϕ est obtenue, correspondant systématiquement à *une décroissance de D avec la fraction volumique en solvant*. Cela vaut également pour le t-butanol, bien que ce composé induise un gonflement du PDMS proche de celui du chloroforme. Nous avons déjà observé que les isothermes de sorption de ces deux composés étaient fortement différents (l'un étant décrit par la théorie de Flory-Huggins, l'autre par une autoassociation des molécules de solvants). De la même manière, une simple loi de Fick permet de décrire correctement la diffusion du chloroforme dans le PDMS, alors qu'une expression de type Long (deux paramètres ajustables) est nécessaire pour le t-butanol.

Le fait que le coefficient de diffusion diminue avec la fraction volumique en solvant est atypique dans les milieux polymères, et semble en contradiction totale avec la théorie du volume libre. En effet, la sorption d'une quantité croissante de molécules de solvants dans la matrice polymère est supposée augmenter le volume libre à disposition dans le mélange, et par là le coefficient de diffusion du solvant (conformément à l'équation V.11). Ce phénomène se traduit classiquement par un coefficient de plastification γ positif, variant entre 3 et 110 selon les espèces en présence [277]. Ces conclusions ont été validées pour de nombreux systèmes expérimentaux et constituent l'approche la plus adaptée aux résultats obtenus en pervaporation.

Dans le cas présent, des coefficients de plastification négatifs sont obtenus, et ce d'autant plus que le perméant est un mauvais solvant du PDMS (Tableau V.1). La seule explication rigoureuse rendant compte, au moins qualitativement, d'une décroissance du coefficient de diffusion avec la concentration en solvant, est la formation d'agrégats de solvants (*clusters*) dans la matrice PDMS [27, 279]. Les seules observations expérimentales, le plus souvent descriptives, rapportées à ce jour d'une décroissance du coefficient de diffusion avec la concentration, concernent systématiquement les petites molécules (eau et méthanol) dans les polymères hydrophobes [23, 27, 277]. Nos résultats montrent que ce type de comportement s'observe également pour des solvants de taille plus importante

et qu'il correspond à des molécules polaires dans un polymère apolaire. L'origine du mécanisme de formation de clusters est attribué en général à une affinité plus forte des molécules de solvant sorbée pour des molécules congénères que pour le polymère lui même [277]; cette particularité correspond parfaitement au mécanisme de base proposé dans le chapitre IV pour décrire la sorption de molécules polaires dans des polymères apolaires.

Pénétrant	D* (x10 ¹⁰ m ² .s ⁻¹)	γ (-)	φ _{max} (-)	D à φ _{max} (x10 ¹⁰ m ² .s ⁻¹)	Erreur
CHCl ₃	6.51	0.21	0.59	7.37	21
t-BuOH	2.66	-1.43	0.49	1.23	38
s-BuOH	2.25	-2.89	0.39	0.73	54
n-BuOH	3.11	-7.92	0.19	0.69	91
MeOH	18.70	-168.72	0.02	0.64	125
Eau	129.05	-2574.81	0.0017	1.6	290
					Σ = 619

Tableau V.1: Récapitulatif des paramètres D* et γ obtenus par régression non linéaire des courbes J = f(φ) (Figure V.6).

Coefficients de plastification

Bien que la décroissance de coefficients de diffusion avec la concentration en pénétrant ait été déjà rapportée pour différents systèmes expérimentaux, aucun traitement quantitatif avec la théorie de Long n'avait été tenté jusqu'à présent pour ce cas de figure. Les résultats satisfaisants obtenus avec l'équation (V.22) sur le plan ajustement des données méritent donc un examen approfondi pour vérifier la compatibilité de coefficients de plastification négatifs dans le cadre de la théorie du volume libre; si tel n'est pas le cas l'ajustement obtenu pour les courbes J=f(φ) ne pourra être considéré que fortuit et sans fondement théorique.

Une première analyse permettant d'expliquer l'existence de coefficients de plastification négatifs peut, en principe, être effectuée en reprenant une analogie suggérée par Donohue entre l'équation de diffusion de type volume libre et l'équation de Vignes décrivant la diffusion mutuelle de deux constituants [333]:

$$D_{s,p} = (D^*_{s,p})^x p \cdot (D^*_{p,s})^{xs} \quad (V.23)$$

où D est le coefficient de diffusion mutuel, x désigne la fraction molaire, s le solvant et p le polymère. Cette équation a été récemment étendue à la diffusion d'un solvant dans un polymère par Bitter [38] et donne des résultats satisfaisants

dans le cas de la diffusion mutuelle de deux molécules. Cette équation peut être mise sous la forme:

$$D = D^*_{s,p} \exp\left(\phi_s \cdot \ln\left(\frac{D^*_{p,s}}{D^*_{s,p}}\right)\right) \quad (V.24)$$

et être ensuite identifiée à l'équation de Long avec:

$$\gamma = \ln\left(\frac{D^*_{p,s}}{D^*_{s,p}}\right) \quad (V.25)$$

Un coefficient de plastification négatif serait donc tout à fait possible selon cette approche, *en l'absence de tout phénomène agrégatif*, à la condition que le coefficient de diffusion limite du solvant dans le polymère soit supérieur au coefficient de diffusion limite du polymère dans le solvant. L'application numérique rend cependant cette condition difficilement concevable: les coefficients de diffusion limite des solvants dans le PDMS et les coefficients de plastification associés varient énormément; le coefficient de diffusion limite d'une chaîne PDMS ($D^*_{p,s} = D^*_{s,p} \cdot e^{\gamma}$) à 40°C devrait par conséquent être de l'ordre de $6 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans le chloroforme et quasi nul dans l'eau ($10^{-8} \cdot e^{(-2574)}$). Le rapprochement entre les approches de Vignes et de Long, s'il semble séduisant au premier abord, conduit donc à des conclusions peu réalistes sur le plan pratique.

Finalement, seule une explication qualitative permet de rendre compte de coefficients de plastification négatifs; elle consiste à reprendre le mécanisme élémentaire à la base des théories du volume libre (Figure V.4), en considérant que l'expression de Long (V.12) reste valable pour la diffusion des espèces dans la matrice, mais que le volume effectif de l'entité qui diffuse n'est pas constant. En supposant que le coefficient de diffusion limite de l'entité diffusante est correctement décrit par l'équation (V.10), il vient:

$$D_{\text{eff}} = D^* \left(\exp\left(\frac{-B}{v_f}\right) \right) \left(\exp(\gamma \phi_s) \right) \quad (V.26)$$

Le premier terme entre parenthèse correspond à la modification du coefficient de diffusion limite avec le volume effectif de l'entité diffusante (B); le second terme est celui de l'équation classique de Long traduisant l'effet de plastification par le pénétrant. En supposant que l'augmentation du volume effectif des entités diffusantes croît linéairement avec la fraction volumique en pénétrant selon:

$$B = k \cdot \phi_s \quad (V.27)$$

Il vient:

$$D_{\text{eff}} = D^* \cdot \exp\left(\phi_s \cdot \left(\gamma - \frac{B}{v_f}\right)\right) = D^* \cdot \exp(\gamma' \phi_s) \quad (V.28)$$

Cette formulation fait donc apparaître un coefficient de plastification apparent γ' qui peut prendre une valeur négative lorsque le volume effectif de l'entité diffusante augmente plus vite que la fraction de volume libre de la matrice.

Le raisonnement présenté ci-dessus comporte de nombreuses simplifications et reste largement qualitatif; il permet cependant de donner une base de raisonnement à la détermination de coefficients de plastification négatifs, en reprenant les arguments principaux à la base de la théorie du volume libre.

Coefficients de diffusion limite (D^)*

Les valeurs des coefficients de diffusion limite dans le PDMS à 40°C présentés dans le Tableau V.1 sont extrêmement élevées et pourraient paraître irréalistes pour un milieu polymère. Elles sont cependant du même ordre de grandeur que celles obtenues par divers auteurs dans le PDMS; ainsi Newns [235] rapporte des valeurs comprises entre 3 et 6 $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le benzène à 25°C, Guo [135] 4.4 $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le chloroforme à 30°C et Watson [338] 1.6 $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le n-butanol à 26°C. Pour l'eau, le coefficient de diffusion limite est proche de celui obtenu par Barrie [25,27] ($10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Une dépendance exponentielle du coefficient de diffusion limite avec le volume molaire du pénétrant est obtenue (Figure V.7), conformément aux arguments à la base de la théorie du volume libre [135]. Sfirakis a montré expérimentalement que ce type de relation était toujours observé lorsque le matériau est de type élastomère, mais qu'elle n'est plus valable dans les polymères vitreux [301].

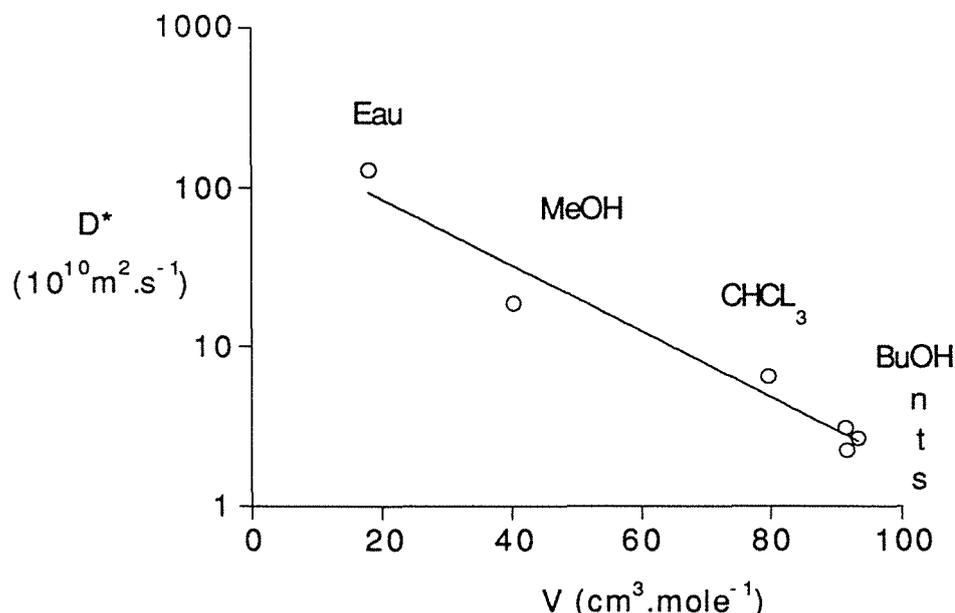


Figure V.7: Variation du coefficient de diffusion limite (D^*) avec le volume molaire (V) de différents pénétrants dans le PDMS à 40°C.

D'autre part, une molécule linéaire comme le n-butanol présente un coefficient de diffusion supérieur à celui d'une molécule ramifiée (s-butanol) ou sphérique (t-butanol). Cette constatation, fréquemment rapportée dans les polymères [157, 287], et même dans des zéolithes [70], tend à prouver que les molécules linéaires diffusent essentiellement selon leur axe principal. de Naylor rapporte des différences atteignant trois ordres de grandeurs entre le coefficient de diffusion d'une molécule linéaire et celui d'un isomère ramifié dans des matériaux vitreux [84]. Les variations du coefficient de diffusion consécutives à la forme de

la molécule restent donc faibles dans le PDMS, comparativement à l'influence du volume molaire du pénétrant.

Différents auteurs ont cherché à établir des corrélations entre les caractéristiques géométriques de la molécule et son coefficient de diffusion dans un polymère; des expressions variées ont été proposées sur la base des longueurs maximales et minimales de la molécule [4, 135]. Les développements les plus récents font appel à une méthode de type contribution de groupe [201], parfois appelée "permachor" [286]. Le nombre limité de coefficients de diffusion déterminés dans ce travail ne permet pas d'étudier la validité de ces corrélations dans le PDMS.

4.c Interprétation à l'aide du modèle de Stefan-Maxwell

Nous avons cherché également à traiter les résultats par l'approche de Stefan-Maxwell. L'application de ce type d'équation à des systèmes polymère/solvant est récente et reste limitée à quelques systèmes expérimentaux. Dans le cas de la perméation de vapeur avec un perméant unique, l'équation de Stefan-Maxwell s'écrit [291]:

$$J = \frac{D_{12}}{z \cdot V_s} \cdot \left(\left(1 + \frac{V_s}{V_p} \right) \cdot \phi_s + \left(\frac{V_s}{V_p} \right) \cdot \ln (1 - \phi_s) \right) \quad (\text{V.29})$$

Elle comporte donc, tout comme l'équation de Long, deux paramètres ajustables: le coefficient de diffusion mutuel D_{12} et le volume représentatif de l'espèce polymère V_p . Nous avons appliqué l'équation V.29 à la description des données $J=f(\phi)$; les résultats sont présentés à la Figure V.8 et les paramètres obtenus par régression non linéaire sont rassemblés dans le Tableau V.2.

Pénétrant	D^* ($\times 10^{10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$)	Erreur
CHCl ₃	5.45	80	14
t-BuOH	1.94	3447	22
s-BuOH	39.5	256	28
n-BuOH	136	223	57
MeOH	339	91	860
Eau	1210	40	627
			$\Sigma = 1608$

Tableau V.2: Résultats obtenus par ajustement des valeurs expérimentales par l'équation de Stefan-Maxwell (Figure V.8).

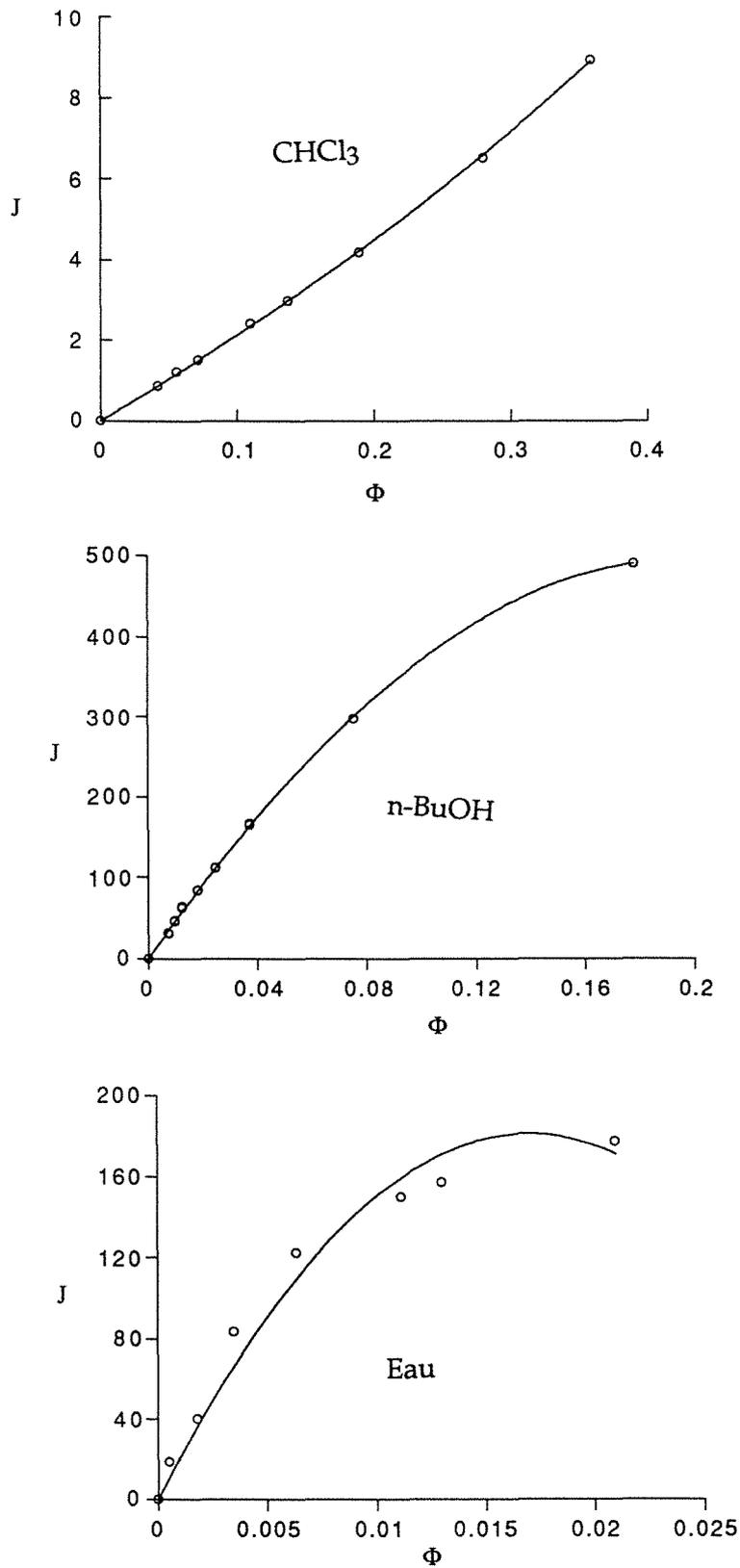


Figure V.8: Ajustement des données de perméation de vapeur par l'équation de Stefan-Maxwell pour un perméant unique (V.29). Les unités de flux sont $\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, à l'exception de CHCl_3 ($\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

Un ajustement excellent est obtenu pour le chloroforme, et les isomères du butanol, l'erreur résiduelle étant inférieure à celle obtenue auparavant avec l'équation V.22. Par contre, il n'est pas possible de décrire correctement les courbes obtenues avec le méthanol et l'eau; l'équation V.29 présenterait donc une plage d'application, *sur le plan ajustement*, moindre que celle de Long. D'autre part, bien que les valeurs de coefficient de diffusion mutuel soient assez proches de celles du coefficient de diffusion limite, les fortes divergences sur le volume molaire équivalent du segment polymère impliqué dans le processus de friction sont assez difficilement interprétables. Ces observations montrent que l'équation de Stefan-Maxwell permet, dans certains cas, une description satisfaisante des résultats expérimentaux, mais les paramètres ajustables sont, tout comme dans le cas de la théorie de Long, difficiles d'interprétation.

4.d Analyse par des modèles de diffusion avec formation d'agrégats

Les tentatives de formulation mathématique d'un mécanisme diffusionnel dans les polymères en présence d'agrégats (*clusters*) sont rares. Si l'on excepte les modèles propres aux polymères ioniques [208], elles se résument à deux approches principales:

1) celle de Barrie [27], postulant la formation d'entités de n molécules d'eau autoassociées (notées A_n) selon un mécanisme réactionnel de type polymérisation:



Un raisonnement mathématique basé sur la loi d'action de masse et supposant une fonctionnalité de quatre des molécules d'eau conduit à un calcul probabiliste élaboré des concentrations effectives en entités de n molécules (C_n) pour un gonflement donné. Le coefficient de diffusion effectif D est alors donné par:

$$D = D_1 \cdot \left(\frac{dC_1}{dC} \right) + D_2 \cdot \left(\frac{dC_2}{dC} \right) + D_3 \cdot \left(\frac{dC_3}{dC} \right) + D_\epsilon \cdot \left(1 - \left(\frac{dC_1}{dC} \right) + \left(\frac{dC_2}{dC} \right) + \left(\frac{dC_3}{dC} \right) \right) \quad (V.31)$$

Le terme D_ϵ correspond au coefficient de diffusion moyen effectif des entités de plus de trois molécules d'eau; une valeur arbitraire de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ lui est assignée. Les autres termes D_1 , D_2 et D_3 sont obtenus par régression non linéaire des données. Cette procédure appliquée à la diffusion de l'eau dans le PDMS à 65°C permet de reproduire à peu près l'allure décroissante de D en fonction de C [27]. Etant donné le nombre de paramètres, ce type de méthode s'apparente plus à un exercice d'ajustement. D'autre part, Barrie a employé une méthode légèrement différente pour décrire la diffusion du méthanol dans le PDMS [23]; dans ce cas, l'application aux résultats expérimentaux donne un ajustement médiocre bien que l'équation comporte trois paramètres ajustables.

2) celle de Southern et Thomas [308] dans laquelle la sorption initiale de l'eau dans les élastomères se fait sur des impuretés contenues dans la matrice (et de nature chimique non indentifiée); un raisonnement théorique aboutit à une

décroissance du coefficient de diffusion de l'eau avec le carré de la fraction volumique de l'eau dans la membrane:

$$D = \left(\frac{D^*}{(a + \phi_s)^2} \right) \approx \left(\frac{D^*}{\phi_s^2} \right) \quad (V.32)$$

Dans notre cas, ces deux approches n'ont pas donné un ajustement satisfaisant des courbes $J = f(\phi)$. Par contre, l'équation de Long, postulant en aucune façon la formation de clusters et jamais employée à cet effet jusqu'à présent, a permis une description satisfaisante. Cette amélioration est flagrante lorsque l'on compare l'ajustement obtenu par Barrie pour le système méthanol / PDMS avec une équation de type polycondensation [27], avec celui obtenu avec l'équation de Long sur les mêmes données (Figure V.6).

4.e Implications des résultats sur le transfert de matière

La large plage de coefficients de plastification obtenus pour la série de composés étudiés induit des allures de profil de concentration très différentes d'un composé à l'autre; celles ci peuvent être représentées en intégrant l'équation de Long d'une extrémité à l'autre de la membrane. Ce calcul, effectué par Aptel et Néel donne [14]:

$$\phi(x) = \frac{1}{\gamma} \cdot \ln \left(\exp(\gamma \phi_{up}) - \frac{x}{z} \cdot (\exp(\gamma \phi_{up}) - \exp(\gamma \phi_{down})) \right) \quad (V.33)$$

Une faible variation du coefficient de plastification affecte fortement la courbure des profils de concentration dans la membrane, comme Mulder l'a clairement montré [225]. La Figure V.9 nous permet de conclure qu'un pénétrant de type chloroforme présentera à l'état stationnaire un profil de concentration linéaire dans la membrane, alors que le méthanol et l'eau présenteront une concentration quasi nulle dans la majeure partie de la membrane, à l'exception de l'interface amont.

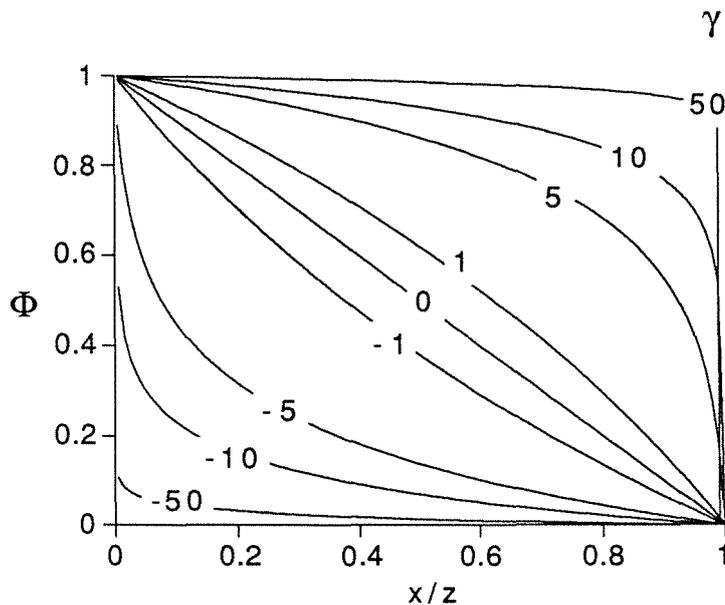


Figure V.9: Profils de concentrations adimensionnelles de pénétrants dans une membrane pour diverses valeurs du coefficient de plastification γ calculés d'après l'équation (V.33).

Alors que le premier cas de figure correspond à un processus de solution-diffusion "idéal", le second est fortement atypique. Ces observations recourent les conclusions dégagées par une étude thermodynamique du transport effectuée par Bode [47], selon laquelle le profil adimensionnel de concentration d'un pénétrant dans une membrane dense peut être obtenu en effectuant une rotation de 90° de la courbe $J = f(\phi)$.

4.f Recherche de lien entre les résultats de sorption et ceux de diffusion

La formation de clusters d'alcanols dans la matrice silicone avait déjà été proposée pour rendre compte des données d'équilibre dans les chapitres précédents; nous avons voulu chercher à mettre en relation les résultats obtenus à l'équilibre (Chapitres III et IV) avec ceux obtenus en transfert pour les différents composés. Il va sans dire que cette démarche est délicate; bien que de Naylor avance l'existence hypothétique de relations entre les paramètres de transfert (coefficient de plastification par exemple) et ceux d'équilibre (paramètre d'interaction par exemple) [84], Paul a montré, dans le cadre d'une étude portant sur de nombreux solvants dans le polystyrène, qu'aucune corrélation claire ne semblait lier ces deux types de variables [249].

Un premier lien entre les résultats de sorption et ceux de transfert pour les alcanols dans le silicone peut être établi par le biais de la taille moyenne de clusters, calculable par le critère de Zimm et Lundberg [356]. La taille moyenne de clusters (MCS) présentée à la Figure V.10 a été calculée en prenant les données d'équilibre obtenues par l'équation de Koningsveld et Kleinjens, selon l'expression dérivée par Starkweather [140]:

$$MCS = \left(\frac{1}{1 - 2 \alpha \cdot \phi_s - \frac{2\beta \cdot (1-\omega) \cdot \phi_s}{(1 - \omega \phi_p)^3}} \right) \quad (V.34)$$

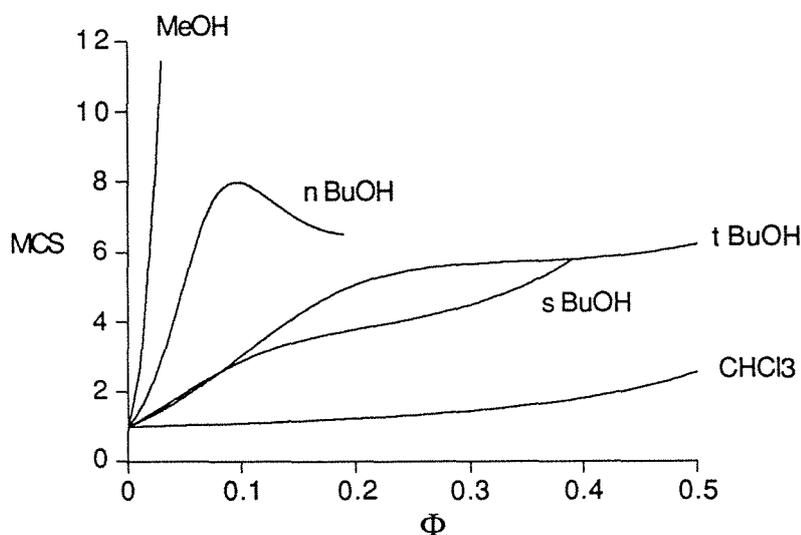


Figure V.10: Taille moyenne de clusters (MCS) en fonction de la fraction volumique pour différents composés dans le PDMS à 40°C. MCS calculé à partir des données d'équilibre par l'équation (V.34).

Il n'est pas possible d'appliquer ce calcul dans le cas de l'eau puisque aucune fonction analytique décrivant correctement les résultats expérimentaux n'a pu être obtenue pour ce composé. Nous avons porté dans un deuxième temps le coefficient de diffusion effectif (calculé par l'équation de Long à l'aide des données numériques du Tableau V.1), en fonction de la taille moyenne des clusters pour une fraction volumique de solvant (fixée à 0.02) sur la Figure V.11; les valeurs numériques employées sont rassemblées dans le Tableau V.3.

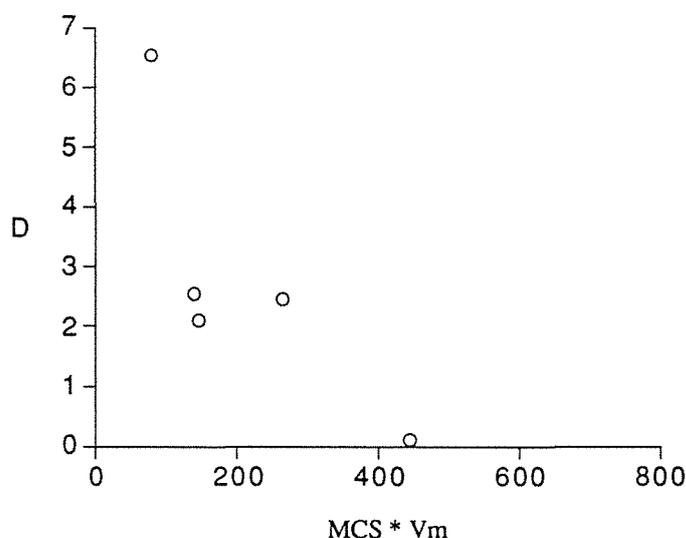


Figure V.11: Evolution du coefficient de diffusion avec la taille moyenne des clusters des différents pénétrants dans le PDMS RTV141 à 40°C pour une fraction volumique de solvant de 0.02.

Pénétrant	MCS (-)	MCS.V (cm ³ /cluster)	D _{eff} (10 ¹⁰ m ² s ⁻¹)	σ* (-)	δ (J·cm ⁻³) ^{1/2}
CHCl ₃	1.0	79.7	6.5400	-	19.0
t-BuOH	1.5	140.1	2.5400	-0.300	21.2
s-BuOH	1.6	146.7	2.1000	-0.210	22.2
n-BuOH	2.9	265.3	2.4500	-0.130	23.2
MeOH	11.0	444.4	0.11800	0.00	29.5
Eau	-	-	-	-	48.1

Tableau V.3: Récapitulatif des valeurs de taille moyenne de cluster et de coefficient de diffusion effectif des différents pénétrants pour une fraction volumique de solvant de 0.02.

Ces résultats montrent qu'un ordre identique est obtenu entre la tendance à la formation de clusters (Figure V.10) à l'équilibre, et la décroissance du coefficient de diffusion dans la membrane, traduite par le coefficient de plastification (Tableau V.1). De plus, la polarité des composés, exprimée par exemple par leur

nombre de Taft (σ^*)[207], donne à nouveau un ordre identique au précédent, à savoir: chloroforme < t-butanol < s-butanol < n-butanol < méthanol < eau [102]. La formation de clusters d'un composé donné dans le PDMS, semble donc être liée à ses caractéristiques physico-chimiques, ainsi qu'à la tendance à la décroissance de son coefficient de diffusion dans ce matériau. Cependant, il n'a pas été possible d'établir une relation quantitative entre ces diverses variables, étant donné la dispersion des résultats et le faible nombre de points (Figure V.11). La relation décroissante reliant le coefficient de diffusion à la taille moyenne de cluster, qui semble intuitivement logique, n'est donc déterminable.

Une autre méthode, pourrait être en principe entreprise en utilisant la nouvelle approche d'équilibre de sorption développée au Chapitre IV. La production d'images de la matrice polymère/solvant conformément aux constantes d'insertion k_s et k_p , nous permet de produire une structure hypothétique de la matrice polymère. La détermination numérique de la taille moyenne des clusters de solvants apparaissant sur les simulations n'est cependant pas possible puisqu'elle est conditionnée par le degré de coordination du réseau (qui est évidemment inconnu) et nécessiterait une simulation en trois dimensions pour être réaliste. Nous ne pouvons que supposer que la dualité d'équilibre, traduite par les constantes d'insertion k_s et k_p devrait logiquement impliquer une dualité de transfert, à travers des temps de contact élémentaires différents selon que la molécule de solvant qui diffuse rencontre un segment de polymère (D_p) ou une molécule congénère (D_s). Les développements récents, effectués sur des bases qui s'apparentent à ce mécanisme, ont abouti systématiquement à des formulations mathématiques sophistiquées et qui nécessitent plusieurs paramètres ajustables [16, 339].

V.5 Etude de la diffusion de deux espèces par perméabilité transitoire:

L'étude de la diffusion de pénétrants dans une membrane dense dans des conditions transitoires a donné lieu à de nombreuses études et développements théoriques dans les années 60 [213]; l'image globale du phénomène de diffusion transitoire d'un pénétrant dans une matrice polymère qui découle de ces travaux est proche de celle adoptée pour la diffusion dans les liquides: les chaînes de macromolécules du réseau polymère ne sont pas statiques mais sujettes à des mouvements browniens d'autant plus intenses que la température est éloignée du point de transition vitreuse du polymère. La présence d'un pénétrant provoque une perturbation du système et provoque une réponse structurale des chaînes polymères qui peut ne pas être instantanée. Le transfert de matière dans le système polymère/solvant est alors considéré comme résultant du gradient de concentration local (première loi de Fick), bien que d'autres forces motrices peuvent exister (par exemple gradient de pression, de déformation ou de température dans un corps isotrope). La deuxième loi de Fick est utilisée pour décrire le transfert de matière; Barrer a intégré cette équation pour décrire l'évolution de la masse de solvant dans la membrane au cours du temps en régime transitoire [79].

Nous avons cherché à déterminer les coefficients de diffusion simultanés de deux composés d'un mélange (eau + alcool) dans une membrane PDMS RTV141 à 40°C. L'objectif de cette étude ponctuelle est de voir la correspondance entre les coefficients de diffusion déterminés à l'état stationnaire (par perméation de vapeur) et ceux obtenus par une cinétique transitoire; d'autre part, ce type de résultat peut, en principe, mettre en évidence l'existence d'éventuels effets de couplage diffusionnels. L'installation de perméation en régime transitoire employée ainsi que les calculs effectués pour déterminer les coefficients de diffusion de chaque constituant du mélange ont été présentés au paragraphe II. 6. Deux mélanges aqueux (eau + n-butanol, eau + t-butanol) ont été employés à diverses concentrations; les variations des coefficients de diffusion de chaque espèce du mélange avec l'activité dans le mélange liquide sont présentés à la Figure V.12. Une tendance générale à la décroissance du coefficient de diffusion avec l'activité du constituant dans le mélange est obtenue; ce résultat est en accord qualitatif avec les conclusions de l'étude de diffusion des alcools en régime permanent, puisqu'une diminution de l'activité de l'alcool traduit nécessairement une diminution de la fraction volumique dans la membrane. Pour l'eau, l'existence d'effets synergiques de sorption ne permet pas de déterminer l'allure de la loi de diffusion à partir de ces seuls résultats.

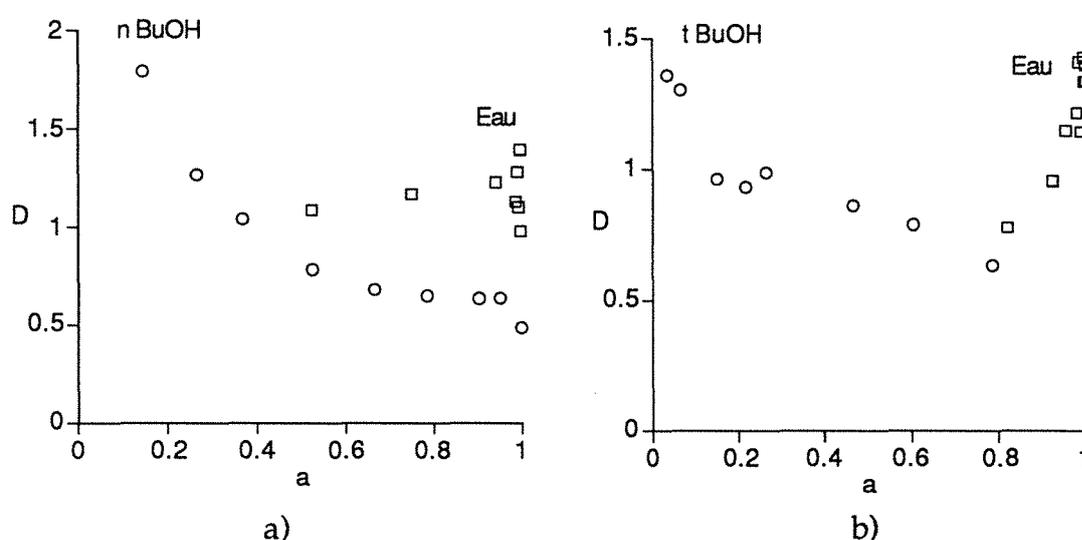


Figure V.12: Variation des coefficients de diffusion dans le PDMS RTV141 ($D \times 10^8 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) avec l'activité du constituant en solution à 40°C lors du transfert simultané de l'eau et du n-butanol (a) et t-butanol (b).

Nous avons voulu traiter dans un deuxième temps ces résultats de manière quantitative; la connaissance de l'activité de l'alcool dans le mélange nous a permis de calculer la fraction volumique correspondante à l'interface amont de la membrane, en utilisant l'équation de sorption (IV.7). Pour l'eau, aucune équation de sorption ternaire n'étant à disposition, nous avons reporté au point par point les quelques valeurs de fraction volumique dans le mélange déterminées expérimentalement (Figure III.16 b). Les résultats de ces conversions, sont présentés à la Figure V.13; les lois de variations obtenues par l'étude de diffusion d'un seul pénétrant en régime permanent sont représentées également pour permettre une comparaison entre les deux types de résultats.

Une divergence très importante est obtenue, les résultats obtenus par perméation de vapeur du composé pur étant systématiquement inférieurs à ceux déterminés en régime transitoire. Cette différence pourrait provenir, en première analyse, d'effets de couplage diffusionnels; deux approches principales sont généralement employées pour décrire ce type de phénomène. Celle de Greenlaw et Shelden [122]:

$$D_i = D_i^* \cdot \exp(\phi_i + K \cdot \phi_j) \quad (\text{V.35})$$

celle de Brun [54]:

$$D_i = D_i^* \cdot \exp(\gamma_i \cdot \phi_i + \gamma_j \cdot \phi_j) \quad (\text{V.36})$$

Etant donné le faible nombre de points, ainsi que l'incertitude sur les mesures de coefficient de diffusion et sur les déterminations de fraction volumique de solvant, ces deux équations n'ont pas pu être employées. Nous pouvons seulement remarquer que leur emploi aurait conduit à des termes de couplage croisé négatifs, alors que les quelques travaux rapportés sur la diffusion de deux espèces font plutôt état de termes croisés positifs [54, 224]. Ces essais ponctuels montrent principalement que les phénomènes de couplage diffusionnels sont difficiles à mettre en évidence expérimentalement; ils sont la plupart du temps déduits de l'ajustement des flux partiels par des modèles contenant quatre à six paramètres ajustables.

Le raisonnement adopté auparavant suppose implicitement que la détermination du coefficient de diffusion d'un *perméant unique* dans des conditions stationnaires ou transitoires aboutit à des valeurs expérimentales comparables. Il convient cependant de remarquer que cette correspondance n'est pas systématique, et devrait être vérifiée avant d'aborder toute étude de couplage diffusionnel. Pour certains polymères, Yasuda a montré que ces deux approches conduisaient, dans le cas de l'eau, à des résultats radicalement différents [347]. L'origine des écarts observés est attribuée au fait qu'une certaine quantité de solvant est absorbée de manière spécifique par le polymère; dans ces conditions, *le coefficient de diffusion déterminé en régime transitoire est systématiquement inférieur à celui déterminé en régime permanent*. La dualité d'affinité polymère/solvant avancée pour décrire le mécanisme de sorption, devrait logiquement se traduire par une dualité sur le plan diffusionnel, au niveau des temps de contact élémentaires par exemple; dans cette hypothèse, *un phénomène similaire à celui avancé par Stanett est envisageable et se traduirait donc par une sous estimation du coefficient de diffusion lorsque celui-ci est évalué par une méthode transitoire*.

Dans le cas du PDMS, Newns a également observé des divergences importantes entre les deux méthodes, et les a attribué aux effets thermiques associés à la sorption (chaleur de dissolution du solvant) [235]. D'une manière générale, les mesures de coefficient de diffusion en régime transitoire sont déconseillées avec le PDMS, en raison de la forte perméabilité de ce matériau [41]. Finalement, étant donné les limitations expérimentales, il est difficile de tirer des conclusions précises sur l'existence d'effets de couplage diffusionnel entre l'eau et les alcanols dans le PDMS.

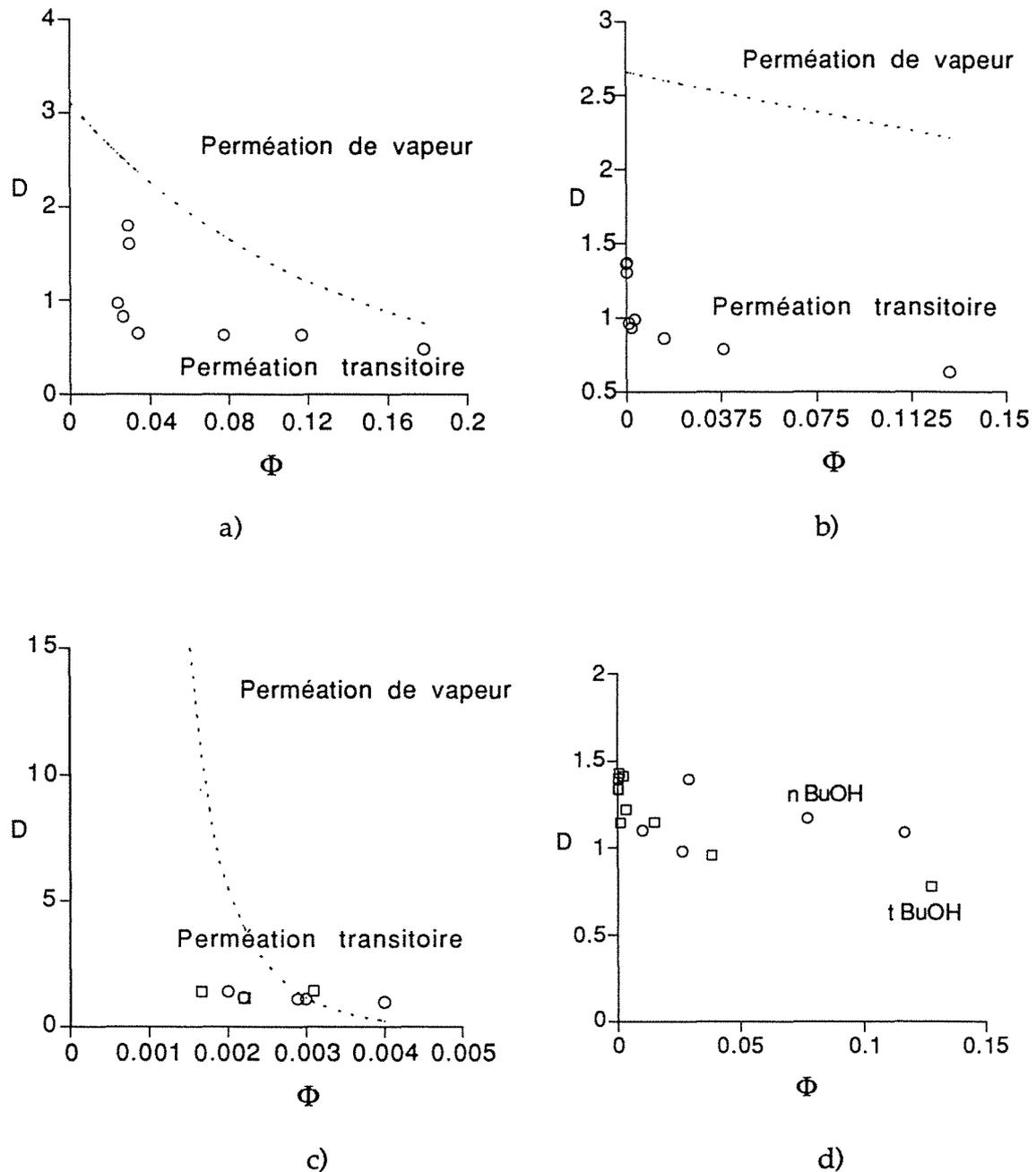


Figure V.13: Variation des coefficients de diffusion ($D \times 10^8 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) à 40°C déterminés par perméation en régime transitoire d'un mélange avec la fraction volumique à l'interface amont de la membrane. La ligne en pointillés représente les résultats obtenus en régime permanent avec le même composé comme perméant unique.

- a) n-butanol
- b) t-butanol
- c) eau
- d) variation du coefficient de diffusion de l'eau avec la fraction volumique en alcool

V.6 Conclusion

Nous avons montré que la technique de perméation de vapeur permet une étude détaillée de la diffusion d'un pénétrant unique dans une membrane, lorsque des données d'équilibre de sorption sont disponibles. Cette constatation montre à nouveau *l'intérêt fondamental de pouvoir décrire au préalable l'isotherme de sorption du pénétrant dans le polymère* (étude effectuée aux Chapitres III et IV).

L'analyse des résultats a montré une tendance progressive à la décroissance des coefficients de diffusion pour des composés de plus en plus polaires; la seule explication plausible pour un tel comportement est la formation d'agrégats de solvants dans la matrice, conduisant à un ralentissement du processus diffusif avec la concentration en solvant. Les quelques modèles de transport prenant en compte ce type de mécanisme n'ont pas permis une description satisfaisante des résultats expérimentaux. Par contre, le modèle classique de perméant unique proposé par Néel [230] sur la base de la théorie de Long (et ne considérant pas la formation de clusters) donne un ajustement satisfaisant, avec des coefficients de plastification négatifs.

Une analyse des isothermes de sorption des alcanols dans le PDMS nous avait conduit à suggérer la formation hypothétique d'agrégats de solvants dans la matrice polymère pour les composés polaires; *l'analyse des résultats de diffusion nous a conduit à une conclusion similaire*, et donne de ce fait un argument supplémentaire et concordant à cette hypothèse. En particulier, l'ordre de décroissance des coefficients de diffusion avec la fraction volumique en solvant dans le PDMS est identique à celui de la vitesse de croissance des clusters, dégagé de l'isotherme de sorption. Cette tendance à la formation de clusters augmente avec la polarité des molécules de solvant. Bien qu'une tendance à la décroissance des coefficients de diffusion effectifs avec la taille moyenne de l'entité en mouvement ait pu être mise en évidence, aucune relation *quantitative* formelle entre la tendance à la formation de clusters (déduite de l'équilibre) et la variation du coefficient de diffusion n'a pas pu être clairement établie.

L'étude du mécanisme diffusif avec deux pénétrants en régime transitoire a donné des résultats très différents de ceux obtenus avec un seul perméant; bien que la prise en compte d'effets de couplage diffusifs, à l'aide de relations empiriques préalablement établies, pourrait a priori expliquer ces différences, il serait judicieux de vérifier au préalable la correspondance entre les valeurs obtenues en régime stationnaire et celles obtenues en régime transitoire *avec un seul perméant*. Il ressort en effet de la littérature que cette égalité n'est pas systématique, particulièrement dans le cas de mécanismes diffusifs complexes, mettant en jeu une dualité d'affinité entre le pénétrant et le polymère. L'étude de l'équilibre de sorption nous ayant amené à formuler ce type même de mécanisme dans le cas des alcanols dans le PDMS, l'interprétation des résultats obtenus avec deux pénétrants en régime transitoire ne peut rigoureusement être comparée à ceux obtenus avec un seul pénétrant en régime permanent; pour cette raison, notre tentative de mise en évidence d'un mécanisme de couplage par le biais d'une mesure directe des coefficients de diffusion (perméabilité en régime transitoire) n'a pu aboutir. Ce résultat confirme bien le fait que l'existence d'un mécanisme de couplage diffusif

entre deux perméants dans une membrane dense est extrêmement délicate à étudier et surtout à prouver formellement; en fait, ce phénomène est le plus souvent avancé *de manière indirecte* pour interpréter des résultats expérimentaux en pervaporation (après ajustement des flux partiels par exemple), et sa formalisation repose encore sur des lois totalement empiriques.

L'étude des mécanismes de transfert impliquant des entités autoassociées est d'une complexité extrême; Cussler a clairement montré le niveau mathématique élevé des théories supposées décrire ce type de processus [80]. L'image de "poches" de solvant dans la matrice, élaborée aux Chapitres III et IV, semble donc être confirmée par l'étude de transfert présentée dans ce Chapitre. Nul doute que la description du mécanisme de transfert pour ce cas de figure intermédiaire entre un flux visqueux et un processus diffusionnel élémentaire se heurtera à de nombreuses difficultés théoriques; il en est déjà de même pour les écoulements de liquide dans des pores *fixes* d'un diamètre compris entre 5 et 10 fois le diamètre des molécules transférées [80]. La flexibilité des chaînes polymères permettant une modulation de l'ouverture des espaces libres, le cas de figure étudié ici apparaît singulièrement plus compliqué. La conclusion principale des travaux abordés dans ce chapitre reste en fait la possibilité de décrire correctement un processus diffusionnel complexe par une simple équation de plastification, établie pour un cas de figure extrêmement différent.

Chapitre VI

Analyse du transfert de matière en pervaporation

VI.1 Introduction

La plupart des modèles de transfert de matière dans les membranes denses ont été développés pour décrire des opérations d'osmose inverse [39, 306]. Parmi les principales approches, représentées à la Figure VI.1, la plus populaire est certainement celle proposée par Lonsdale et Riley en 1976 [198], qualifiée de solution diffusion. Pour ce qui concerne la pervaporation, un premier essai d'interprétation du transport avait été proposé par Binning en 1961 [36]; par analogie avec la distillation, cette approche supposait l'existence de deux zones distinctes dans la membrane:

- une première (en amont), apparentée à une phase liquide,
- une seconde, de type phase vapeur, offrant la plus forte résistance au transfert.

La sélectivité de l'opération, selon cette description, était liée essentiellement au fort gradient de concentration à l'interface entre les deux zones (tout comme en distillation), et n'était donc pas affectée par l'épaisseur de la membrane. Ces hypothèses ont cependant été démenties par la suite: les constituants traversant la membrane présentent un profil de concentration continu et de type exponentiel décroissant; l'existence de deux couches séparées par une interface n'est donc pas représentative de la réalité et a été depuis abandonnée [38].

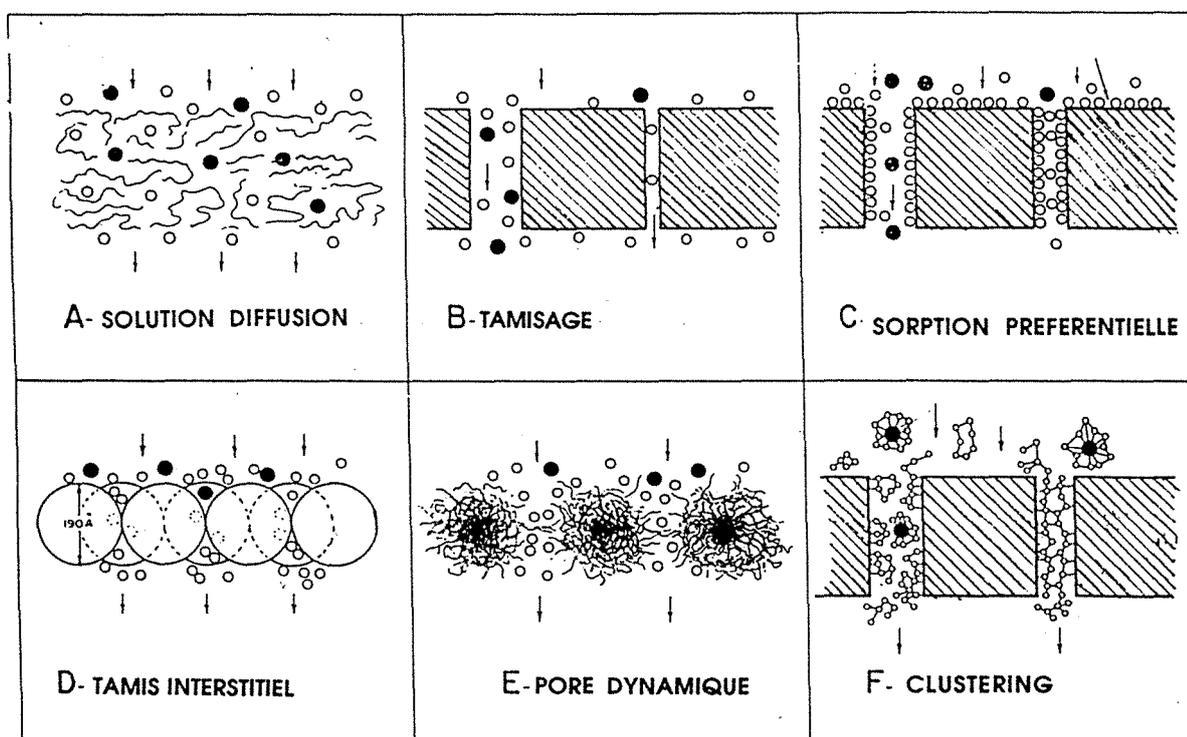


Figure VI.1: Représentation schématique des principaux modèles développés pour interpréter le transfert de matière dans des membranes denses. D'après Blais [36].

Le mécanisme de transport pervaporatif le plus communément accepté à l'heure actuelle est, tout comme dans le cas de l'osmose inverse, celui de *solution-diffusion* [38, 222, 229]. Nous l'avons implicitement adopté dans ce travail en cherchant à décomposer le rôle de chacune de ces deux étapes dans le transfert. La

plupart des travaux concernent le transport dans des matériaux denses et homogènes; cependant, des études sur le transport pervaporatif dans des systèmes plus complexes comme des membranes hétérogènes [278, 324] ou asymétriques [243, 273] ont été également rapportées. La résolution de l'équation de flux dans le cas du transport pervaporatif d'un perméant unique dans une membrane dense homogène a été effectuée par Néel [230]; nous allons voir que la formalisation du transport pervaporatif de deux composés conduit à des expressions beaucoup plus complexes.

Jusqu'à présent, des systèmes *binaires* PDMS/solvant à l'équilibre et en transfert ont été étudiés dans le cadre de ce travail. Dans ce cas, la description des résultats expérimentaux a pu être effectuée à l'aide de théories faisant appel à *deux paramètres ajustables par système étudié* (approche mécanistique pour l'équilibre, théorie de Long ou de Stefan-Maxwell pour la diffusion). Le passage à la description du transfert pervaporatif nécessiterait en toute rigueur la description correcte d'un système ternaire PDMS/eau/organique en sorption et en diffusion. Cet objectif ne pourrait être atteint, en théorie, *pour chaque étape*, qu'en faisant appel à six paramètres ajustables: deux par système binaire (déterminés auparavant) et deux pour rendre compte des éventuels effets de synergie d'équilibre ou de couplage diffusionnel. En conséquence, la description des flux partiels des deux espèces séparées dans une unité de pervaporation à *température constante* devrait faire appel à douze paramètres, dont huit sont accessibles par l'étude des systèmes binaires correspondants.

Pour le système PDMS / eau / alcool, l'impossibilité de décrire rigoureusement les équilibres de sorption ternaires (Chapitre IV), ainsi que la diffusion de deux perméants dans le PDMS (Chapitre V), nous obligerait à employer quatre à six paramètres ajustables, pour parvenir à une description globale des flux partiels. Des approches de ce type ont été proposées dernièrement pour la description du transfert de matière en pervaporation, mais se ramènent essentiellement à un exercice d'ajustement, étant donné le nombre important de paramètres contenus dans les équations de flux résultantes [56, 168, 225, 271]. Aussi, dans ce chapitre, nous chercherons principalement à interpréter les résultats obtenus en pervaporation (deux pénétrants) en les comparant avec ceux obtenus en perméation de vapeur (un seul perméant). Ce type d'analyse permettra d'apprécier, sur le plan qualitatif, l'importance des effets de couplage, et par là le nombre de paramètres nécessaires pour décrire correctement les flux partiels.

VI.2 Influence de la concentration des espèces dans le mélange à séparer

Nous allons dans un premier temps étudier l'influence de la concentration sur les flux partiels d'eau et d'alcool en pervaporation pour une température constante (40°C). Les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus avec un seul pénétrant par perméation de vapeur (Chapitre V). Nous chercherons ensuite à discerner le rôle de l'étape de sorption et de diffusion, puis nous essaierons d'établir des corrélations dans le domaine dilué.

2.a Comparaison entre les flux obtenus en pervaporation et ceux obtenus en perméation

Cas des alcanols

Pour le n, s et t-butanol, les flux obtenus en perméation de vapeur sont très proches de ceux obtenus en pervaporation (Figure VI.2). Les différences les plus importantes sont observées avec le n-butanol dans le domaine de miscibilité à l'eau; une différence sur le calcul des activités en phase vapeur et en milieu aqueux pourrait être à l'origine des différences observées. Les problèmes pratiques liés à la correspondance entre les flux obtenus par perméation de vapeur et ceux obtenus par pervaporation ont déjà été évoqués par Yasuda [347]; des différences incontestables ont été obtenues dans certains cas entre les deux méthodes, les flux obtenus en pervaporant le liquide pur étant très supérieurs à ceux observés avec la vapeur saturée. Par contre, une correspondance correcte entre les deux techniques, à l'image de celle représentée à la Figure VI.2, a été obtenue pour les systèmes mettant en jeu un solvant liquide dans un matériau élastomère (caoutchouc naturel). Cette adéquation, confirmée pour notre système expérimental, amène plusieurs commentaires:

- le coefficient de couplage du flux d'alcool par le flux d'eau (coefficient phénoménologique croisé) peut vraisemblablement être négligé, puisque le flux obtenu pour une activité dans le mélange aqueux est comparable à celui obtenu avec le constituant pur à une activité identique. Ce résultat laisse entrevoir la possibilité, pour les alcanols, de décrire les courbes $J = f(a)$ obtenues en pervaporant le mélange aqueux, à partir des seuls résultats de sorption et de perméation de vapeur. En utilisant l'approche mécanistique développée au Chapitre IV et une théorie de transfert de type Stefan-Maxwell, la courbe $J = f(a)$ pourra, par exemple, être décrite par l'expression:

$$J = \frac{D_{s,m}}{V_s \cdot K_2^2 \cdot z} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{K_2 + \left(\frac{V_s}{V_p} - 1 \right) (2^n - 2)}{n \cdot (n!)} \right) \ln(K_2 \phi_{s,0} + 1) \quad (\text{VI.1})$$

$$\text{avec } K_2 = \left(\frac{k_s - k_p}{k_p} \right)$$

L'isotherme de sorption permet de déterminer la constante K_2 ainsi que la fraction volumique occupée par le solvant à l'interface amont ($\phi_{s,0}$). Le volume molaire du pénétrant V_s et l'épaisseur de la membrane z étant connus, il reste à déterminer les variables V_s et $D_{s,m}$ expérimentalement, par des mesures de flux.

- le transfert de matière en perméation de vapeur ne faisant pas subir de changement de phase au composé transféré, une différence entre les deux techniques pourrait provenir de l'influence des effets thermiques propres à la pervaporation; étant donné la correspondance correcte entre les deux types de résultats, la différence de température transmembranaire s'établissant en pervaporation a vraisemblablement un effet négligeable sur le transfert de matière pour les systèmes étudiés dans ce travail. Ce résultat avait été avancé

hypothétiquement pour simplifier l'analyse du transfert de matière en pervaporation (Paragraphe 3.d).

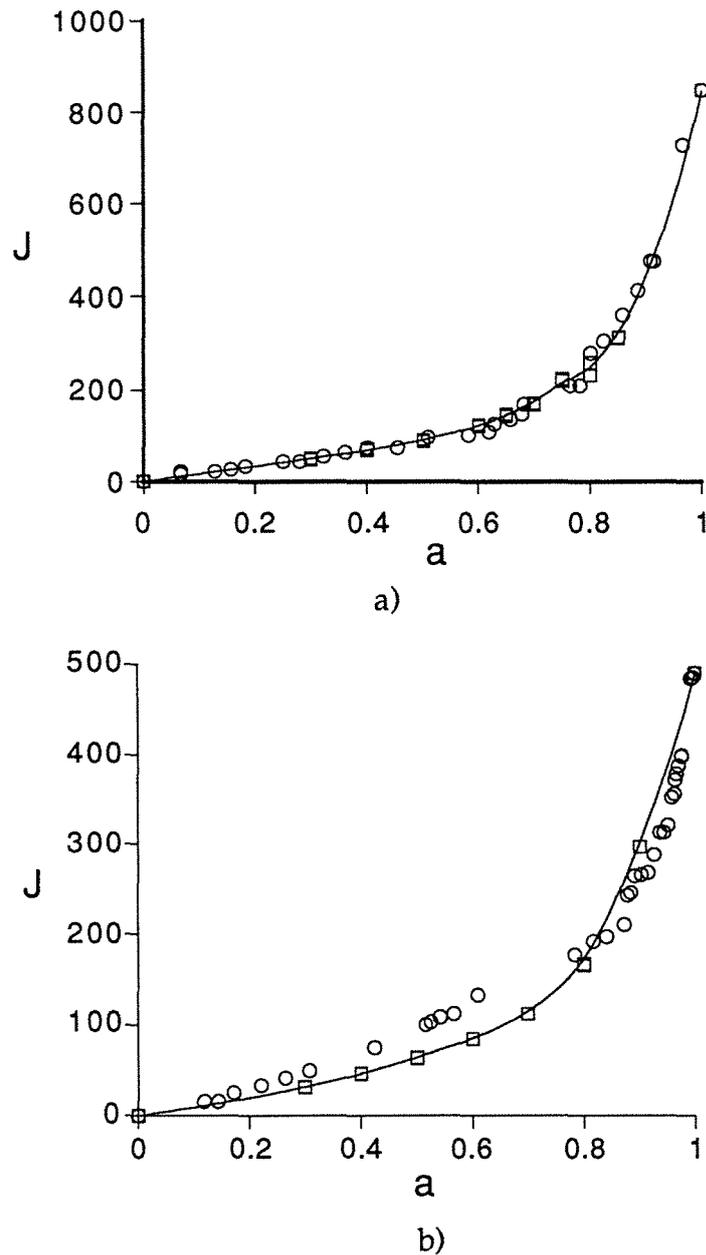


Figure VI.2: Comparaison entre les flux de *s*-butanol (a) et *n*-butanol (b) obtenus en perméation de vapeur (un seul perméant, carrés) et ceux obtenus en pervaporation d'un mélange aqueux à 40°C à travers une membrane PDMS RTV141 (deux perméants, cercles).

Cas de l'eau

Pour l'eau, nous avons comparé les résultats obtenus en pervaporant des solutions salines (un seul pénétrant) avec ceux obtenus en pervaporant des mélanges eau/alcool (deux pénétrants). Les résultats sont présentés à la Figure VI.3. La courbe flux en fonction de l'activité n'est jamais linéaire en présence d'alcool, contrairement à celle obtenue pour l'eau seule, et des différences

importantes sont obtenues selon la nature de l'alcool. Ces observations conduisent donc à des conclusions radicalement opposées à celles dégagées pour les alcools: *le flux d'eau est fortement affecté par la nature du co-soluté du mélange*. La non linéarité des courbes $J=f(a)$ semble être corrélée à l'hydrophilicité de l'alcool, en première analyse; une conclusion identique a été obtenue pour la synergie de sorption d'eau dans le silicone en présence d'un co-soluté (Figure III.6 b). Il est à noter également, que la forme de la molécule semble influencer l'allure de la courbe $J = f(a)$; en effet, une molécule linéaire (n-BuOH, n-PeOH) semble induire une augmentation de flux moindre que celle obtenue avec une molécule ramifiée (s-BuOH, i-PeOH).

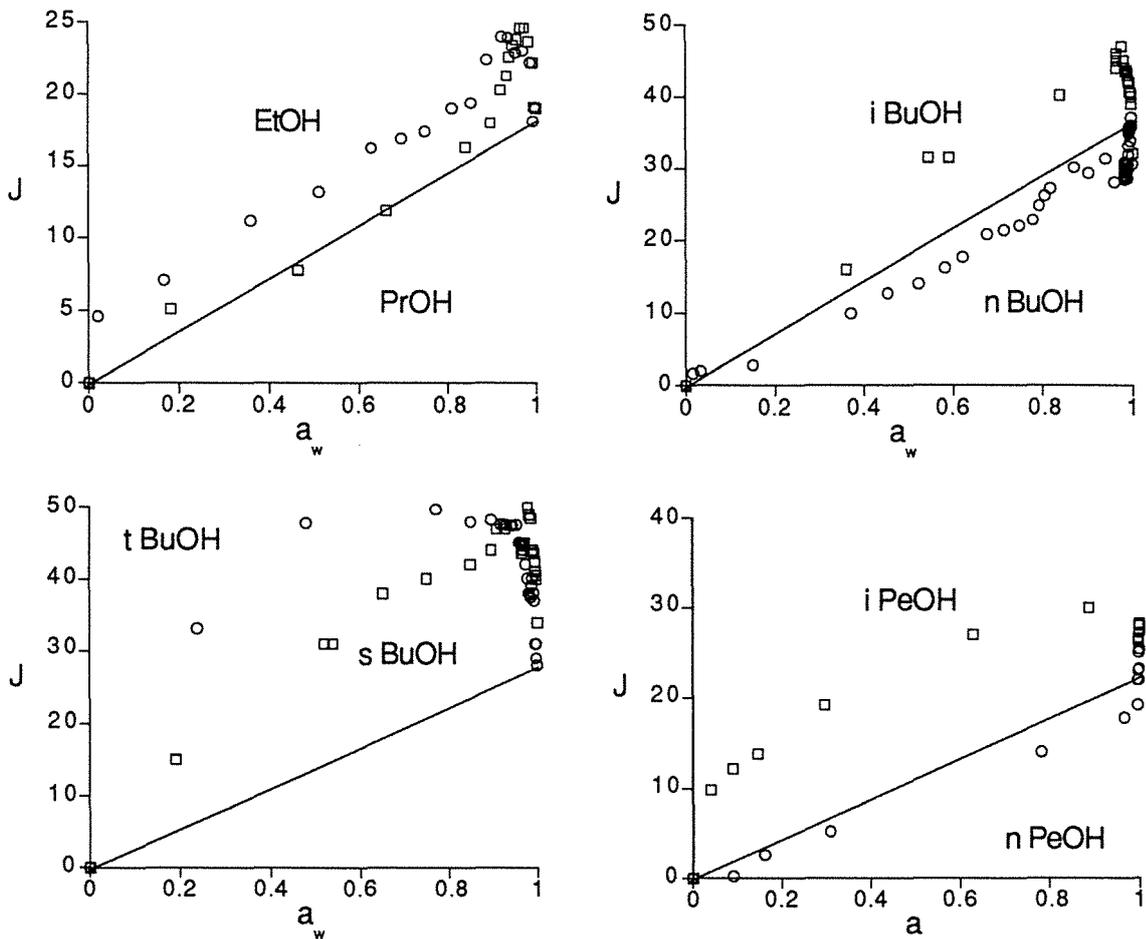


Figure VI.3: Influence de l'activité de l'eau dans la charge sur le flux d'eau en pervaporation à 40°C (membrane PDMS RTV141). La ligne continue symbolise l'allure obtenue avec l'eau comme seul pénétrant.

L'interprétation des courbes de la Figure VI.3 est extrêmement délicate car la présence de l'alcool modifie simultanément plusieurs paramètres, dont les effets ne peuvent pas être correctement quantifiés; ainsi, le gonflement de la membrane dû à la présence du co-soluté va diminuer le flux d'eau, alors que l'existence d'une synergie de sorption peut induire une augmentation du flux d'eau et expliquer les courbes à maximum observées. *La non linéarité des courbes de la Figure VI. 3 ne constitue donc pas une preuve formelle de couplage entre le flux d'eau et d'alcool*. En effet, ce type de courbe à maximum pourrait

simplement refléter une synergie de sorption provoquant une modification du flux d'eau, sans impliquer un couplage de flux au sens strict; cette conclusion a pu être dégagée dernièrement à partir d'une analyse du transport de solutions aqueuses d'acétate d'éthyle dans le PDMS [32]. Ce phénomène peut être étudié en portant, pour chaque flux d'eau obtenu en pervaporation, la fraction volumique d'eau dans la membrane à l'interface amont; en absence de couplage, les valeurs obtenues pour les différents mélanges étudiés devraient s'aligner sur une courbe similaire à celle obtenue avec le transfert d'eau seule (Figure V.6). La Figure VI.4 montre que cette conclusion ne peut être dégagée avec nos résultats expérimentaux.

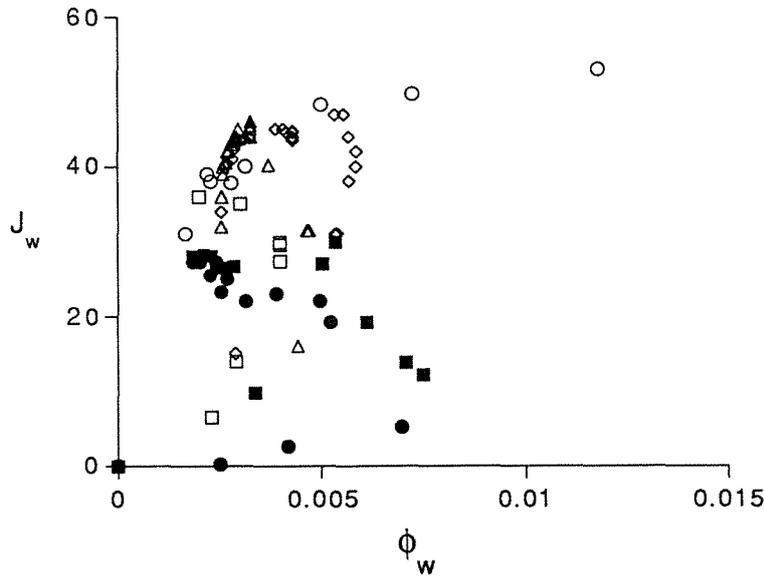


Figure VI.4: Variation du flux d'eau à 40°C en fonction de la fraction volumique d'eau à l'interface amont dans une membrane PDMS RTV141 de 175µm au contact d'un mélange hydroalcoolique.

Une interprétation différente est proposée par Radovanovich, dans le cadre d'une étude globale du transfert d'un mélange eau/éthanol dans le PDMS [267]; une allure quasi identique à celle de la Figure VI.3.a est supposée provenir de l'existence d'un effet de couplage diffusionnel entre l'eau et l'alcool; un modèle simple, reposant sur la formation de dimères eau-éthanol, a été développé et rend compte qualitativement de ce maximum. La validité de ce modèle peut être testée en étudiant la linéarité du rapport (J_{H_2O} / a_{H_2O}) en fonction de l'activité de l'éthanol dans la charge; l'application à nos données expérimentales n'a pas donné un alignement correct, contrairement aux travaux rapportés par cet auteur.

Une méthode d'interprétation différente a été proposé par Kedem [169] pour formaliser simplement le phénomène de couplage de flux en pervaporation; le point de départ est l'équation:

$$J_i = \frac{-D_i \cdot d\phi_i}{V_i \cdot dz} + \phi_i \cdot \left(J_i + \frac{V_j}{V_i} J_j \right) \quad (VI.2)$$

Le premier terme traduit le flux du constituant i selon un processus diffusionnel classique (loi de Fick avec contrediffusion), le second représente l'effet

d'entraînement provoqué par le flux du second perméant J_j . L'équation VI.2 peut être intégrée en négligeant le terme J_i devant $V_j \cdot J_j / V_i$ et en faisant apparaître un *facteur d'entraînement* B qui prend une valeur nulle lorsque les deux flux sont indépendants:

$$J_i = \phi_{i,0} \frac{V_j}{V_i} \left(\frac{J_j}{1 - \exp(B \cdot J_j)} \right)$$

$$\text{avec } B = - \frac{V_j \cdot J_j \cdot z}{D} \quad (\text{VI.3})$$

Cette formulation est identique à celle décrivant la diffusion idéale d'un gaz dans une couche stagnante (mélange binaire) [37]; son extension au transport de deux pénétrants dans une matrice polymère est donc sujette à caution.

Nous avons cherché à appliquer le modèle de Kedem en portant le rapport J_w / ϕ_w , pour un mélange donné, en fonction du flux d'alcool J_{ROH} ; les résultats sont présentés à la Figure VI.5. Bien que l'équation VI.3 ne permette pas un ajustement correct des courbes, un alignement acceptable est obtenu, qui met en relief des différences de comportement selon l'hydrophilicité de l'alcool: le *s* et *t*-butanols présentent un facteur d'entraînement de l'eau supérieur aux autres alcanols, induisant une baisse plus lente du flux d'eau "normalisé". *Ce résultat ne peut provenir que d'un couplage diffusionnel au sens strict, puisque l'effet de synergie de sorption est implicitement contenu dans l'expression J_w / ϕ_w .* Il semble donc que, contrairement au transport du mélange eau / acétate d'éthyle, un phénomène de couplage de flux existe réellement dans le cas du transport pervaporatif de mélanges hydroalcooliques dans le PDMS. Les systèmes eau / alcanol / PDMS constituent donc un modèle de transport intéressant (puisque'ils incluent un phénomène de synergie de sorption et un couplage diffusionnel), mais également compliqué.

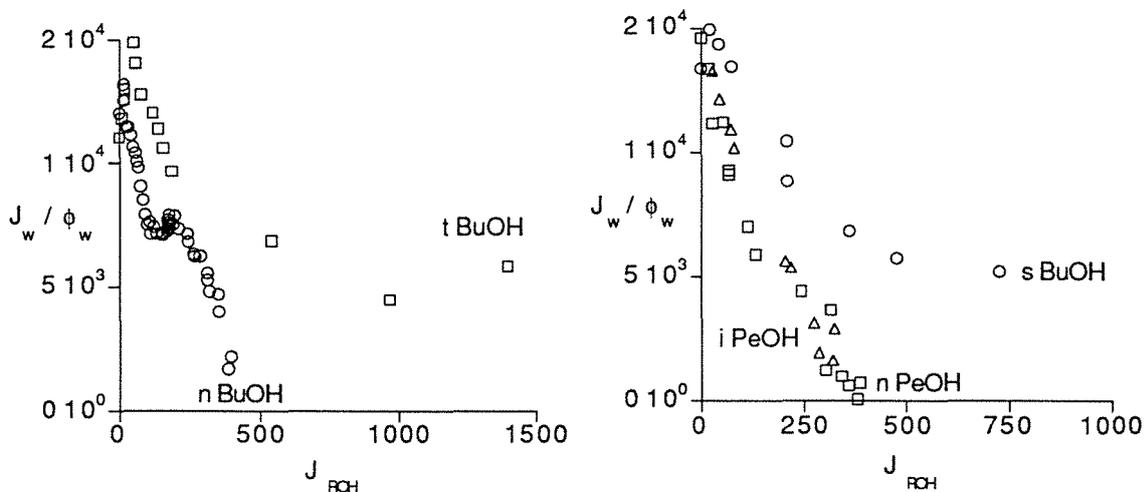


Figure VI.5: Application du modèle de Kedem à la mise en évidence d'un effet de couplage entre le flux d'eau et le flux d'alcool [169]. Représentation du rapport J_w / ϕ_w en fonction du flux partiel de pervaporation d'alcool à travers une membrane PDMS RTV141 à 40°C.

2.b Efficacité de la pervaporation et rôle respectif des étapes

Puisque nous disposons des données de sorption et de pervaporation pour la série d'alcanols en solution aqueuse, il est possible d'apprécier l'efficacité globale de la pervaporation par rapport à un simple étage de vaporisation (courbe d'équilibre liquide-vapeur), ainsi que le rôle respectif joué par l'étape de sorption et l'étape de diffusion dans ce processus. Ce type d'analyse est classiquement effectué en portant les trois courbes (équilibre liquide-vapeur, équilibre de sorption, pervaporation) sur un graphe c/c' [232]. L'écart éventuel entre la courbe de sorption et celle de pervaporation permet d'apprécier l'importance de l'étape diffusionnelle ainsi que son influence positive ou négative dans l'enrichissement en composé organique. L'ensemble des résultats pour la série éthanol \rightarrow butanols est représenté à la Figure VI.6.

Des différences très nettes apparaissent entre les différents mélanges et peuvent être résumées de la manière suivante:

- pour les alcools totalement miscibles à l'eau (éthanol, propanol, t-butanol), l'efficacité de pervaporation est très proche de celle obtenue par un simple étage de vaporisation. Pour ces composés, l'extraction d'alcool par des membranes en PDMS ne pourra donc pas être compétitive face à un procédé classique de séparation basé sur l'équilibre liquide-vapeur (distillation par exemple). La mise au point de membranes de pervaporation plus sélectives que le PDMS est donc impérative pour les alcanols hydrophiles.

- l'étape diffusionnelle induit un enrichissement en alcool du perméat pour l'éthanol et dans une moindre mesure le propanol (courbe de sorption au dessous de la courbe de pervaporation); pour les molécules, plus grosses (butanol), un enrichissement en eau est observé suite à l'étape diffusionnelle (courbe de sorption au dessus de la courbe de pervaporation). Cette observation est la conséquence logique de la décroissance importante des coefficients de diffusion avec la taille des molécules extraites; le rôle néfaste de l'étape diffusionnelle est d'autant plus important que la molécule est sphérique, suite à la diminution du coefficient de diffusion plus marquée dans le cas d'une molécule sphérique que dans le cas d'une molécule linéaire.

Finalement, le paramètre qui semble gouverner l'efficacité de la pervaporation par rapport à la sélectivité d'un étage de vaporisation reste la *solubilité de l'alcanol dans l'eau*; nous avons déjà mis en relief l'importance de ce paramètre lors des essais préliminaires avec un film PDMS irradié (paragraphe I.5 b). D'autre part, les courbes de la Figure VI.6 montrent clairement la *prédominance de l'étape de sorption* sur les performances globales de pervaporation, et ce d'autant plus que l'alcanol est peu soluble dans l'eau. Cette observation recoupe les conclusions de différentes études sur l'extraction d'organiques en général [31, 138, 338].

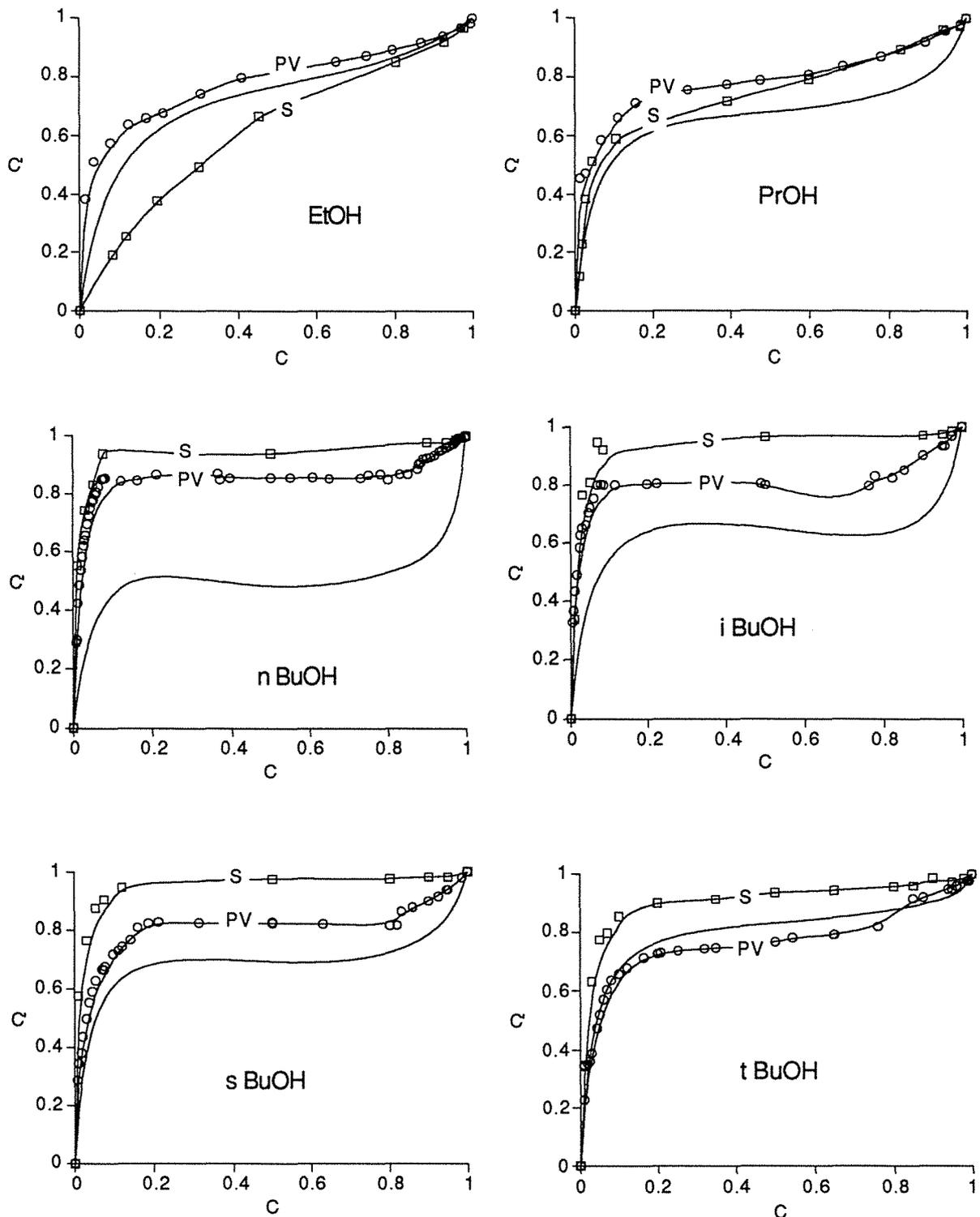


Figure VI.6: Courbes de sélectivité de l'équilibre liquide-vapeur ELV (ligne continue), comparées à celles d'équilibre de sorption (S) et de pervaporation (PV) dans le PDMS RTV141 pour six mélanges hydroalcooliques à 40°C. L'écart entre les courbes S et PV reflète l'influence de l'étape diffusionnelle.

2.c Recherche de corrélations dans le domaine dilué

Nous avons mesuré les flux partiels d'eau et d'alcool obtenus en pervaporation dans le domaine dilué pour neuf composés différents, présentant une plage importante des propriétés physico-chimiques (pression de vapeur, solubilité, forme de la molécule...)(Figure VI.7). Le flux d'eau, comme dans le cas des essais préliminaires effectués avec un film PDMS irradié, reste quasiment constant en solution diluée; nous avons vu que cette particularité provient des caractéristiques thermodynamiques des mélanges eau / alcool (activité de l'eau constante dans cette plage de concentration). Bien qu'une légère tendance à l'augmentation soit tout de même discernable, particulièrement pour les alcools hydrophiles, le fait qu'une valeur proche soit obtenue pour le flux d'eau avec des co-solutés différents traduit *une influence non significative des effets couplage sur les flux partiels dans ce domaine.*

D'autre part, le flux d'alcool augmente linéairement avec la concentration dans la charge, conformément à la variation d'activité dans la solution; contrairement au cas de l'eau, la pente de la courbe varie fortement d'un composé à l'autre. Le système peut donc être caractérisé en solution diluée par deux variables seulement: flux d'eau et pente du flux d'organique (correspondant à la perméabilité du matériau). L'absence vraisemblable de couplage en solution diluée, permet de simplifier la formalisation du transfert de matière dans la membrane, en postulant par exemple des flux d'eau et d'alcool indépendants; ce type d'approche, a été développé par Schaetzel [292] pour décrire par un modèle simple le transfert d'eau et d'éthanol dans l'acétate de cellulose (modèle de flux parallèles).

Il était intéressant de chercher à établir une corrélation entre la perméabilité du PDMS et une des propriétés physico-chimiques des alcools étudiés. Ce type d'analyse a déjà été tenté pour prédire la perméation d'un gaz dans une membrane dense [189] mais plus rarement pour des liquides; pour le PDMS, la seule observation dégagée par Blume, dans une étude comparative portant sur différentes familles de composés, est la prédominance de la pression partielle sur le flux du composé organique [42]. Nous avons regroupé dans le Tableau VI.1 les principaux facteurs de variation hypothétiques du flux partiel d'alcool en pervaporation pour un titre massique de 1% dans la charge.

Alcool	J	a	P (mm Hg)	η (Pa.s)
EtOH	11.0	0.022	2.91	1.08
PrOH	10.6	0.055	2.80	2.00
n-BuOH	26.3	0.144	2.59	2.50
i-BuOH	30.9	0.066	2.61	3.50
s-BuOH	21.5	0.067	2.96	3.10
t-BuOH	12.7	0.034	3.44	-
n-PeOH	106.0	0.420	3.11	3.25
i-PeOH	73.0	0.250	2.35	3.41
t-PeOH	27.0	0.241	10.51	-

Tableau VI.1: Valeurs des flux d'alcool à 40°C à travers une membrane PDMS RTV141 de 175 μ m pour un titre massique en alcool de 1% dans la charge et lien avec diverses caractéristiques physico-chimiques.

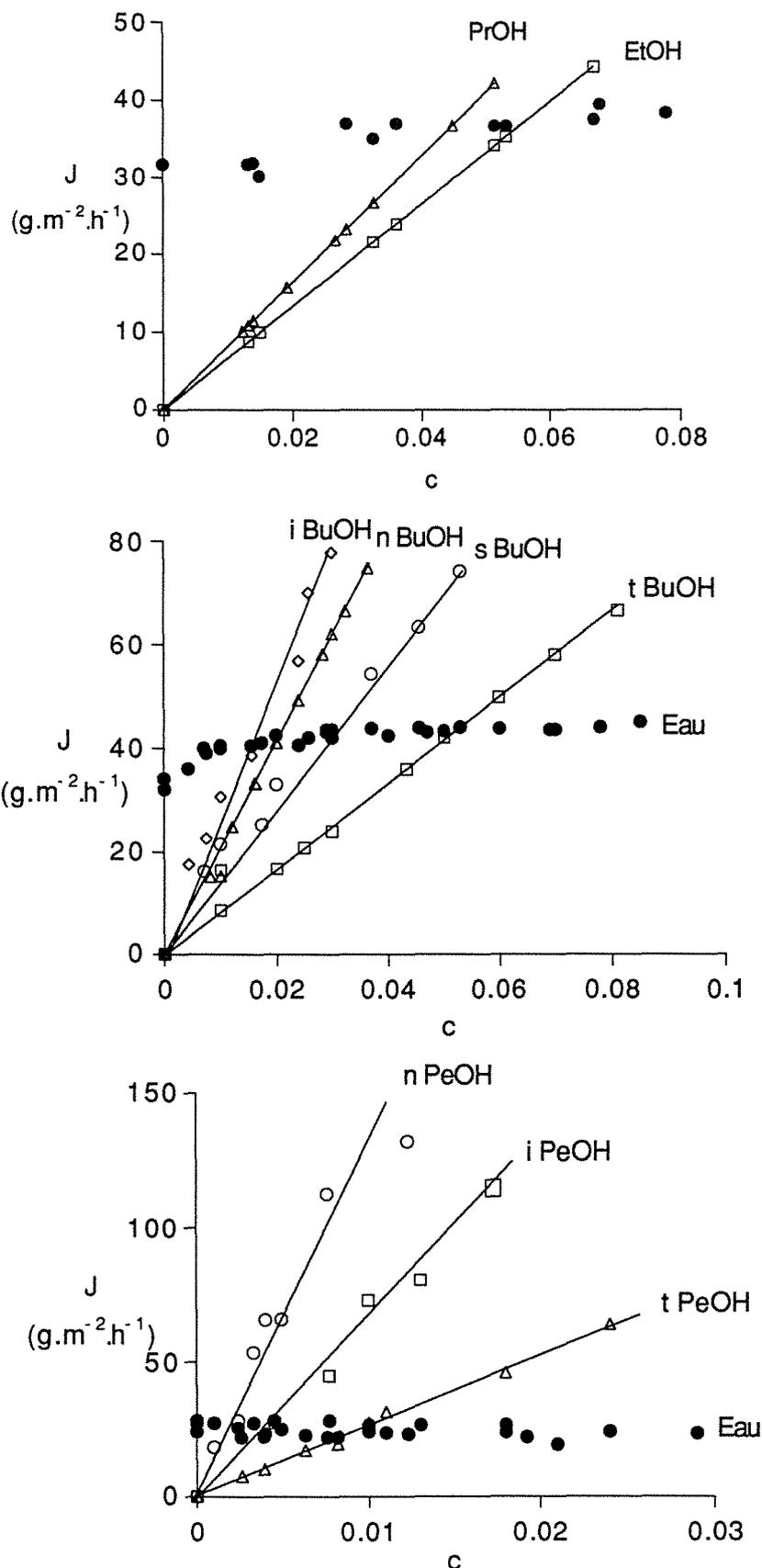


Figure VI.7: Flux partiels d'eau et d'alcool obtenus en pervaporation à 40°C dans le domaine dilué avec une membrane PDMS RTV141 d'épaisseur $175\mu\text{m}$.

Aucune corrélation nette n'a pu être dégagée entre une caractéristique physico-chimique donnée et la perméabilité des alcanols dans le PDMS; seule l'activité de l'alcool dans le mélange aqueux fait apparaître une tendance approximative (Figure VI.8). Ce résultat tend à prouver à nouveau que la perméabilité des différents alcanols dans le PDMS varie peu, comparativement à la force motrice du transfert; cette observation recoupe les hypothèses formulées par Côté pour l'établissement d'un modèle simple de dimensionnement d'une unité d'extraction d'organiques [77].

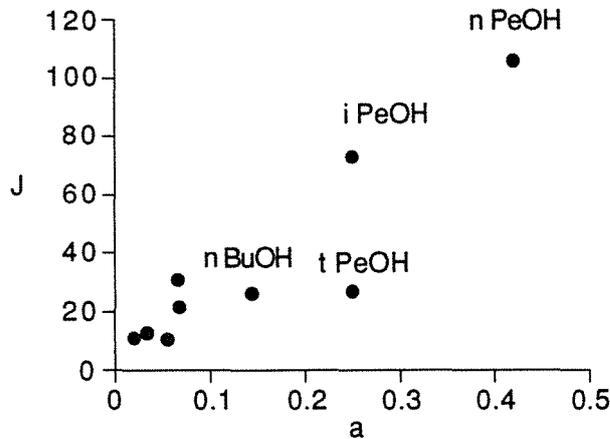


Figure VI.8: Flux à 40°C à travers une membrane PDMS RTV141 en fonction de l'activité pour différents alcanols, pour un titre massique de 1% dans la charge.

VI.3 Influence de la température du mélange à séparer

Nous avons vu que la connaissance de l'influence de la température sur les flux partiels des composés en pervaporation est fondamentale pour dimensionner correctement une unité de séparation. D'autre part, le gonflement du PDMS dans les alcools et l'eau pure est fortement dépendant de la température (Paragraphe I.5); il était intéressant de voir si cet effet a des répercussions dans un mélange aqueux, comme c'est le cas en pervaporation. Nous allons dans un premier temps étudier l'influence de la température sur le flux de pervaporation dans le cas d'un composé pur; nous comparerons ensuite avec les résultats obtenus pour un mélange aqueux.

3.a Influence de la température sur le flux d'un composé pur

Une représentation de type Arrhénius décrit parfaitement la variation des flux d'eau et d'alcool purs à travers le PDMS entre 20 et 80°C (Figure VI.9):

$$J = J_0 \exp(-E_{AP}/RT) \quad (VI.4)$$

Cette observation a déjà été rapportée par de nombreux auteurs [210, 222, 279]; elle montre que le flux d'un composé à une température donnée peut être correctement prédit à condition de disposer de l'énergie d'activation apparente E_{AP} et d'un terme préexponentiel J_0 .

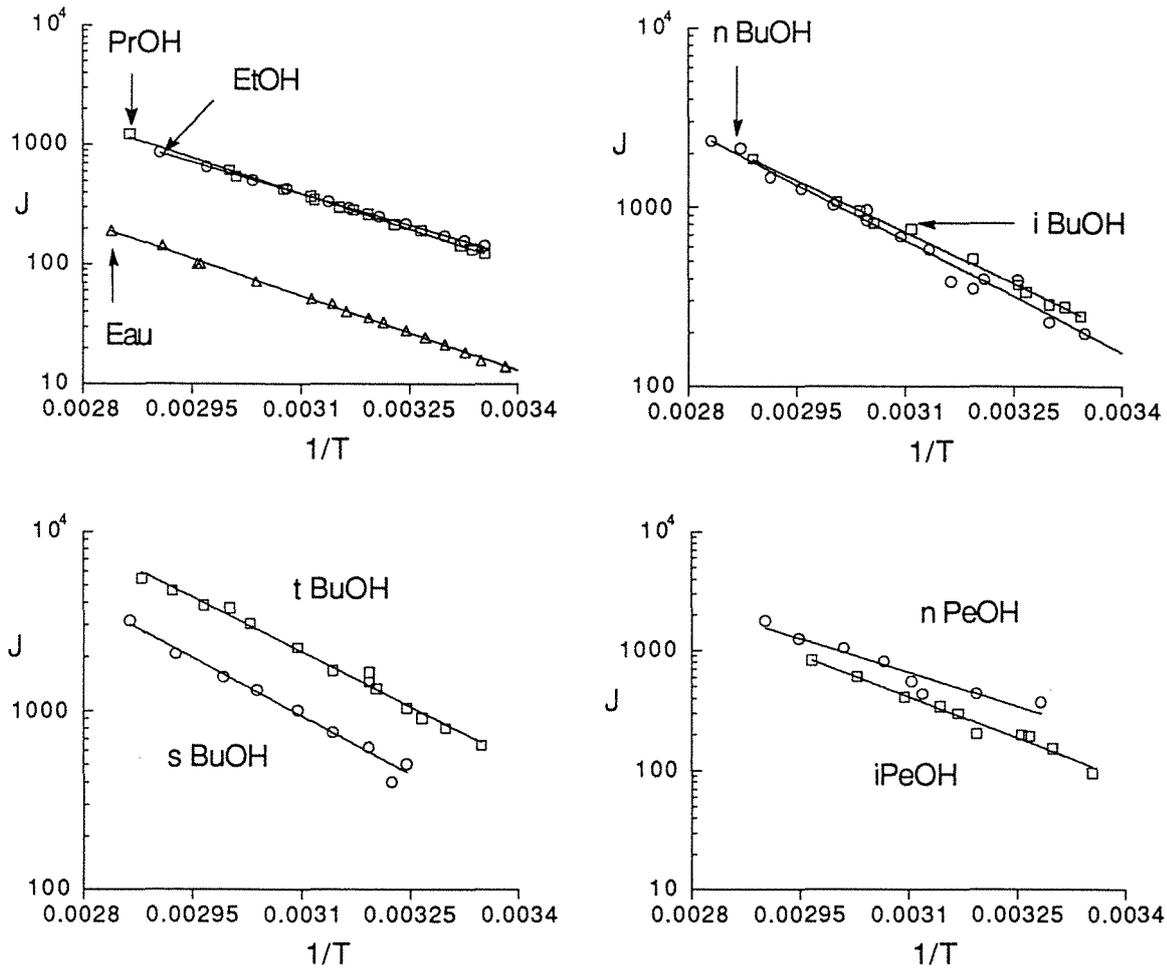


Figure VI.9: Détermination de l'énergie d'activation apparente de pervaporation de différents composés purs dans une membrane PDMS RTV141 d'épaisseur 175 μ m par la représentation d'Arrhénius.

Composé	Ea P (kJ.mole ⁻¹)	J ₀ (g.m ⁻² .h ⁻¹)	Ea S (kJ.mole ⁻¹)	Ea D (kJ.mole ⁻¹)
Ethanol	33.54	1.06	13.72	19.82
Propanol	37.93	5.47	8.71	29.22
n-Butanol	39.81	18.4	11.41	28.40
i-Butanol	36.88	6.86	9.04	27.84
s-Butanol	41.27	45.5	7.69	33.58
t-Butanol	38.83	41.7	5.84	32.99
n-Pentanol	36.01	4.51	11.71	24.30
i-Pentanol	43.79	51.2	9.86	33.93
Eau	39.04	0.97	12.75	26.29

Tableau VI.2: Valeurs des énergies d'activation en pervaporation (composé pur) et sorption pour l'eau et une série d'alcanols dans le PDMS RTV141. L'énergie d'activation en diffusion a été obtenue par soustraction (Equation VI.5).

L'énergie d'activation apparente obtenue en pervaporation E_{aP} est en théorie la somme des énergies d'activation de sorption E_{aS} et de diffusion E_{aD} [277]:

$$E_{aP} = E_{aS} + E_{aD} \quad (\text{VI.5})$$

Puisque nous avons déterminé auparavant les valeurs d'énergie d'activation de sorption par gonflement dans les liquides purs (Paragraphe I.7), nous avons pu calculer l'énergie d'activation de diffusion théorique. Les valeurs obtenues pour les différents composés sont rassemblées dans le Tableau VI.2.

La connaissance de l'énergie d'activation de diffusion pour une série de pénétrants dans un même matériau présente un intérêt sur le plan théorique; elle permet, entre autres, de discriminer différents modèles de transfert. Ainsi, Meares considère que, pour un processus diffusionnel de type volume libre, l'énergie d'activation devrait croître avec le volume molaire du pénétrant jusqu'à une valeur seuil, correspondant au volume molaire du segment polymère impliqué dans le processus diffusionnel [213]; Vrentas et Duda considèrent par contre que, dans le cadre de leur modèle, le même terme devrait continuellement croître avec le volume molaire du pénétrant [336]. Notons également que ce type d'étude permet de mettre en évidence un processus de transfert visqueux (dans des macropores par exemple): dans ce cas, le flux observé devrait être fonction de la viscosité du pénétrant et être proportionnel au produit ηT [248].

Nous n'avons pas pu dégager de corrélation nette entre les diverses valeurs du Tableau VI.2. L'énergie d'activation de diffusion ne semble pas être liée à un paramètre physico-chimique précis du perméant; l'influence du volume molaire proposée par les diverses théories évoquées auparavant ne semble donc pas s'appliquer aux alcanols dans le PDMS. Nous pouvons seulement noter les valeurs élevées des termes E_{aD} obtenus pour l'ensemble des alcanols, et surtout pour l'eau; pour cette dernière, la valeur est proche de celle obtenue dans l'alcool polyvinylique (25.5 kJ.mole⁻¹ [250]) ou l'acétate de cellulose (29 kJ.mole⁻¹ [275]), et supérieure à celle de l'eau liquide (17.9 kJ.mole⁻¹ [250]). Notons que Khinnavar, dans le cadre d'une étude similaire portant sur une série homologue d'esters dans différents élastomères n'a pu dégager de corrélation claire; seule l'importance de la flexibilité de la molécule, plus que son volume molaire, a pu être mise en évidence [173].

3.b Influence de la température sur les flux pour des mélanges aqueux

Afin de voir dans quelle mesure les énergies d'activation obtenues pour les composés purs étaient transposables à des mélanges, nous avons effectué une étude complémentaire en présence d'un mélange aqueux dilué (concentration de 1%). Les résultats sont présentés à la Figure VI.10; une représentation de type Arrhénius permet à nouveau une excellente description des résultats expérimentaux. De plus, les valeurs d'énergie d'activation en solution diffèrent peu de celles obtenues avec le liquide pur (Tableau VI.3).

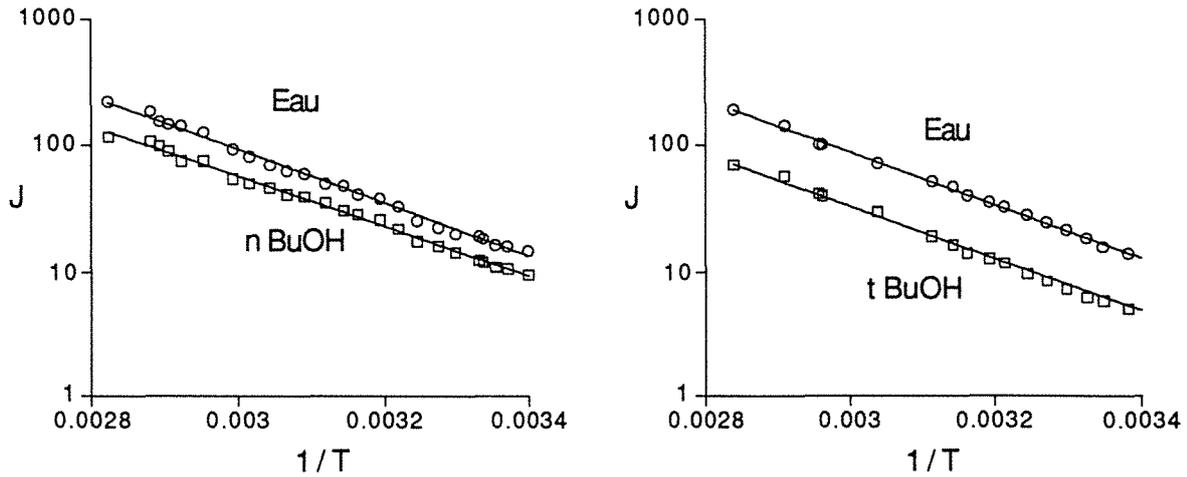


Figure VI.10: Influence de la température sur les flux partiels lors de la pervaporation de mélanges à 1% de n et t butanol en solution aqueuse.

Composé	Ea pur (kJ.mole ⁻¹)	Ea dans mélange (kJ.mole ⁻¹)	Différence (%)
n butanol	39.81	37.68	- 5.6
t butanol	38.83	39.54	+ 1.8
eau	39.04	39.81 (n-BuOH) 38.83 (t-BuOH)	+ 1.9 - 0.5

Tableau VI.3: Valeurs des énergies d'activation obtenues en solution aqueuse diluée (1%) et avec le composé pur.

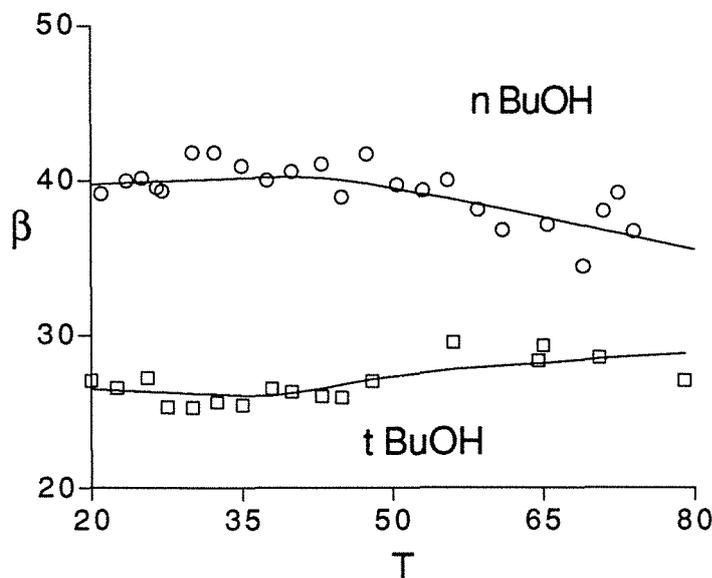


Figure VI.11: Evolution de la sélectivité globale de pervaporation avec la température pour des solutions aqueuses de n et t butanol à 1%.

La présence d'eau semble cependant diminuer légèrement l'énergie d'activation du n-butanol (partiellement miscible) et augmenter celle du t-butanol (totalement miscible). Il sera néanmoins possible d'effectuer par la suite des simulations de séparation d'un mélange hydroalcoolique dilué en utilisant les valeurs des énergies d'activation déterminées avec les produits purs (Tableau VI.2). D'autre part, l'augmentation de la température de la charge a pour conséquence une légère baisse de sélectivité dans le cas du n-butanol et une augmentation dans le cas du t-butanol (Figure VI.11). Ce résultat peut être prévu en calculant la variation de flux partiel de chaque composé avec la température à partir des données du Tableau VI.2; il s'écarte des observations classiques qui suggèrent une modification négligeable de la sélectivité avec la température en pervaporation.

Nous avons cherché à étudier dans un deuxième temps l'influence de la température sur une plage complète de concentration. Les résultats obtenus entre 20 et 80°C avec des solutions de n et t-butanol sont présentés sur les Figures VI.12 et VI.13. Le but de cette étude était de chercher à mettre en évidence une corrélation entre la variation de flux avec la température et une variable physico-chimique du système; d'une manière générale, il existe peu d'approches autre que celle d'Arrhénius pour décrire l'évolution des flux partiels avec la température. Récemment, Steinhäuser a constaté que la variation du flux avec la température pour un système perméant/membrane donné pouvait être représenté en fonction de la pression partielle équivalente de ce composé dans la charge [316]. Nous avons cherché à appliquer cette procédure à nos données entre 20 et 80°C; les résultats sont présentés à la Figure VI.14. Un alignement remarquable est obtenu pour l'eau et le n-butanol, alors qu'un faisceau de courbes apparaît avec le t-butanol. La même représentation dans un domaine de concentration plus restreint (0-20%), montre un alignement acceptable pour tous les composés (Figure VI.14 e) ainsi qu'une correspondance correcte pour l'eau dans les deux mélanges (Figure VI.14. f). Le fait que le flux d'un composé à travers le PDMS soit proportionnel à sa pression partielle dans la charge sur une large plage de température et de concentration peut difficilement être interprété; cette particularité correspondrait en effet plutôt au transfert d'un gaz à travers une membrane selon un processus idéal.

L'ensemble des résultats dégagés auparavant pourra être utile pour effectuer des simulations de performances d'un pervaporateur pilote. D'ores et déjà, ils montrent que *l'influence de la concentration dans la charge, et de la température sur les flux partiels de pervaporation peuvent être ramenées à des lois de variation simples*; en effet, pour un mélange hydroalcoolique dilué séparé par une membrane PDMS, le flux d'eau reste constant, le flux d'alcool varie linéairement avec la concentration dans la charge et l'influence des flux des deux composés avec la température de la charge peut être raisonnablement prédite à partir de la pression partielle du composé dans le mélange liquide (cette dernière valeur étant aisément calculable par les méthodes de thermodynamique des équilibres de phase). Nous allons voir maintenant rapidement comment les caractéristiques des différents mélanges étudiés affectent le dimensionnement d'une unité de pervaporation.

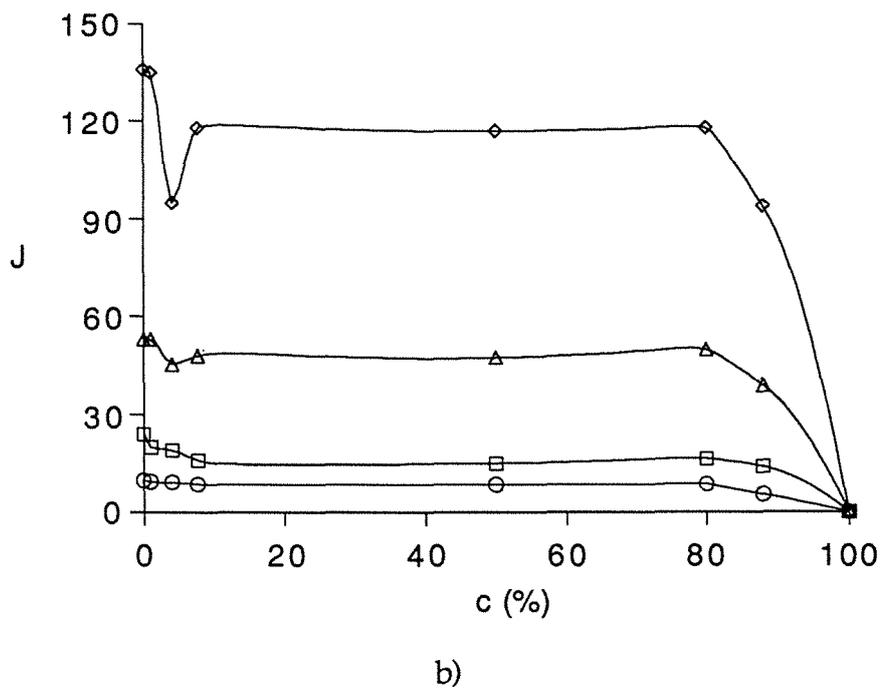
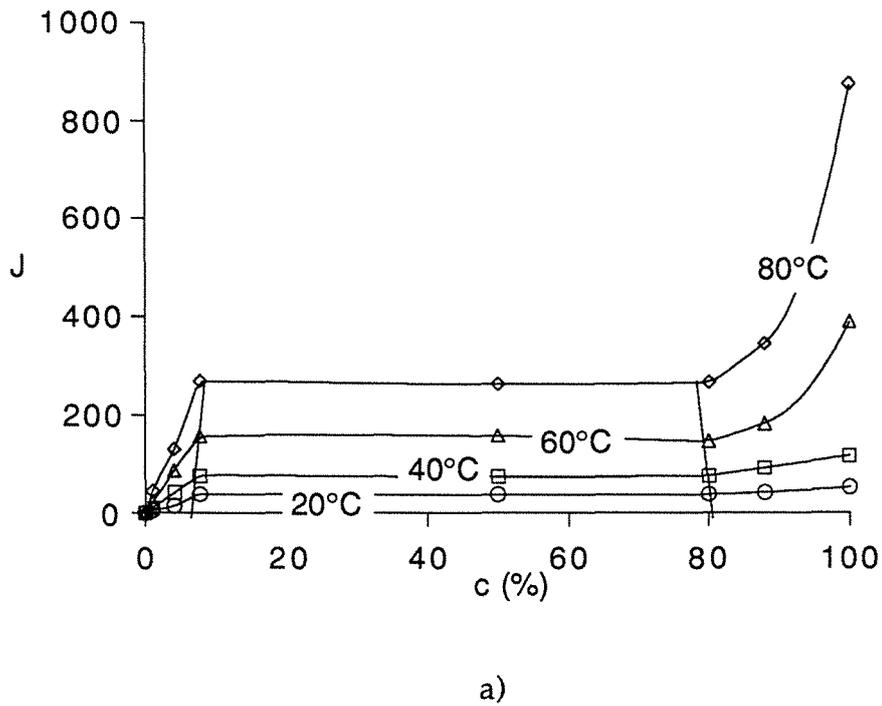


Figure VI.12: Flux partiels (en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) de n-butanol (a) et d'eau (b) à travers une membrane PDMS RTV 141 d'épaisseur $230\ \mu\text{m}$ pour différentes températures et différentes concentrations dans la charge.

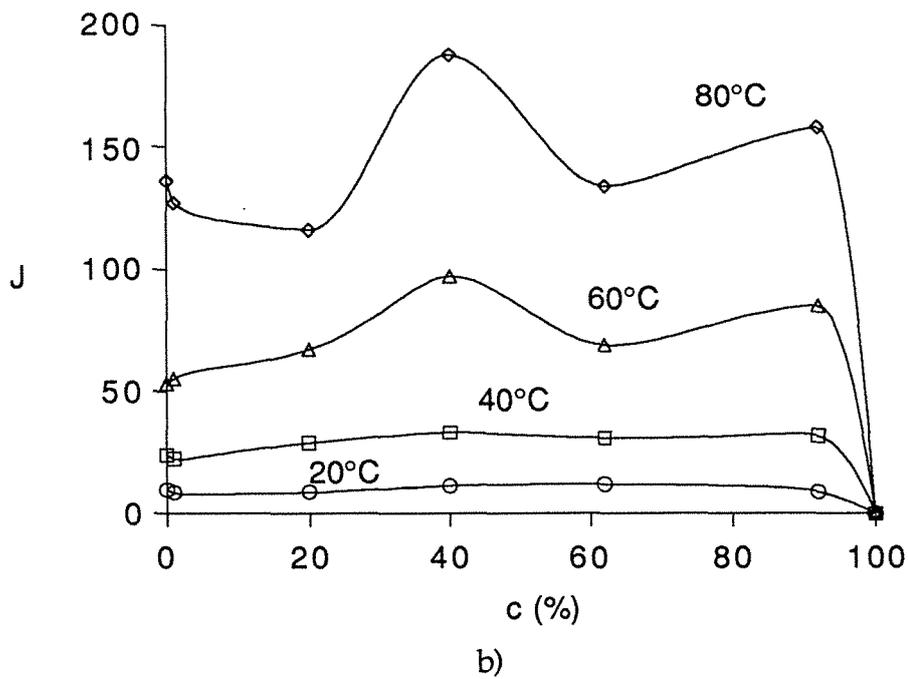
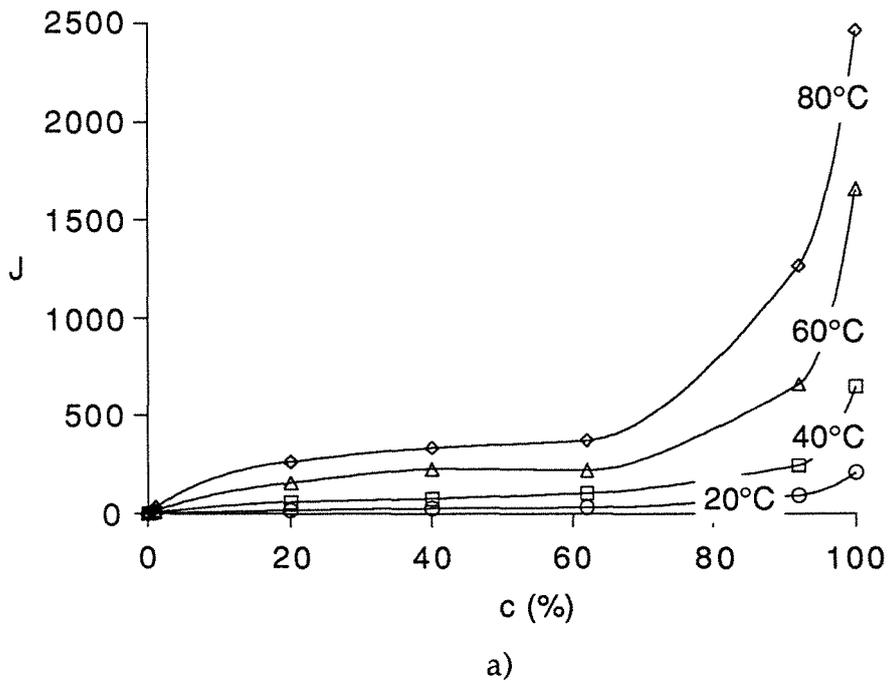


Figure VI.13: Flux partiels (en $\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) de *t*-butanol (a) et d'eau (b) à travers une membrane PDMS RTV 141 d'épaisseur $230\ \mu\text{m}$ pour différentes températures et différentes concentrations dans la charge.

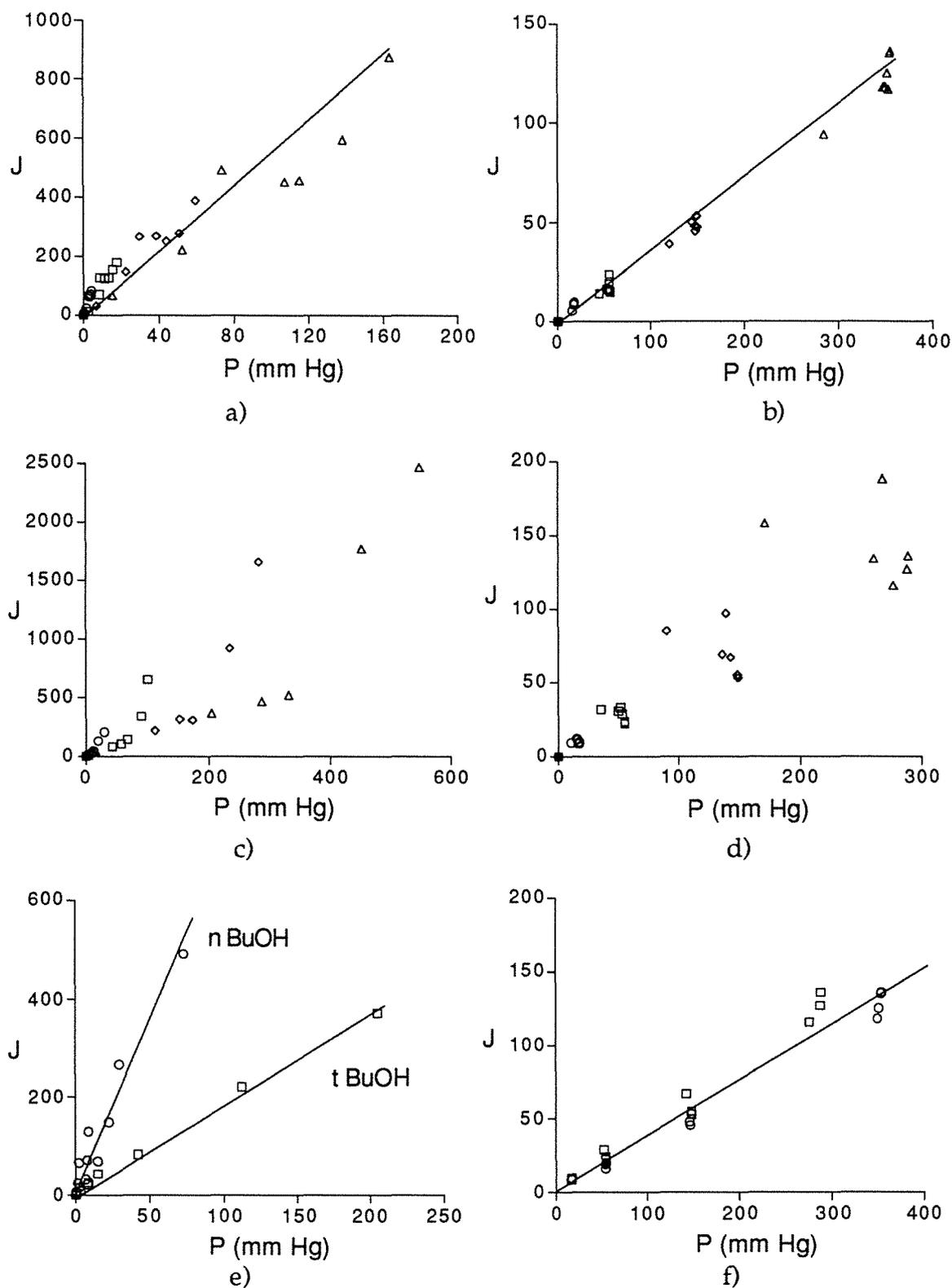


Figure VI.14: Flux partiels obtenus à travers une membrane PDMS RTV141 à quatre températures différentes en fonction de la pression partielle des composés dans la charge pour un mélange de 0 à 100%: n -butanol (a) / eau (b) et t -butanol (c) / eau (d).

Même représentation dans le domaine de concentration 0-20% pour le n et t butanols (e) et pour l'eau (f) .

VI.4 Application des résultats au dimensionnement d'une unité de pervaporation

Les recherches effectuées précédemment dans le domaine dilué ont permis de dégager des lois de variation des flux partiels d'eau et d'alcool à travers le PDMS en fonction de la concentration et de la température. Ces deux types de relations permettent d'effectuer un premier calcul de dimensionnement d'un pervaporateur (Figure VI.15). Dans le but de comparer les performances globales d'un pervaporateur, équipé d'une membrane en PDMS RTV141, vis à vis des différents mélanges hydroalcooliques étudiés auparavant, il nous a semblé intéressant d'évaluer les principales caractéristiques de ce type d'installation.

Le calcul a été effectué pour un module tubulaire (Figure VI.15) de longueur l et de périmètre p , dans lequel l'écoulement est supposé de type piston [231]. La température du fluide à l'entrée du module est fixée à 70°C , l'épaisseur de la membrane est de $10\mu\text{m}$; une valeur arbitraire de débit massique horaire (Q_t) est attribuée pour initialiser les calculs, pour un mélange eau/alcool de composition $C_o = 0,01$, la pureté du rétentat à la sortie étant fixée à $C_t = 0,001$ (teneur massique). L'influence de la température sur les flux partiels est calculée à partir des données du Tableau VI.2. D'autre part, nous admettrons que dans la plage de concentration étudiée la membrane constitue la principale résistance au transfert; l'influence éventuelle de la couche limite à l'interface amont de la membrane n'est donc pas prise en compte.

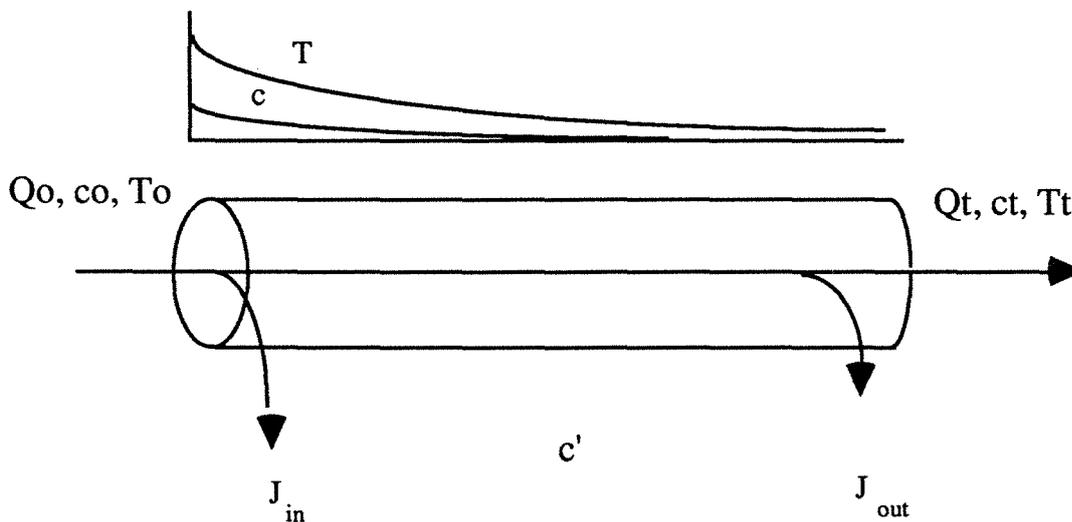


Figure VI.15: Bases de dimensionnement d'une unité de pervaporation de type tubulaire; l'épuisement du composé à extraire en amont de la membrane au fur et à mesure de la progression du fluide induit un gradient de concentration, le changement de phase lors de l'extraction un gradient de température. En conséquence, la nature relations liant l'évolution des flux partiels (J) avec la concentration dans la charge (c), et avec la température (T) doivent être connues pour permettre un dimensionnement correct.

Q_o et C_o : débit et teneur massiques à l'entrée du module
 Q_t et C_t : débit et teneur massiques à la sortie du module
 T_o et T_t : température à l'entrée et à la sortie du module

Les performances de l'installation sont évaluées à partir des paramètres suivants:

- capacité de traitement de l'installation M_t [kg.h⁻¹.m⁻²]
- surface de membrane requise [m²]
- composition moyenne du pervaporat c' [fraction massique]
- énergie consommée E_m [Kcal/kg de charge traité].

Le problème est soluble à condition d'effectuer un bilan de matière et un bilan thermique sur un élément de volume de l'installation [231, 232]:

Bilan de matière

Quand le régime stationnaire de fonctionnement est atteint, un gradient de concentration (et de température) s'établit entre l'entrée et la sortie du tube. Le bilan global et horaire de matière sur un élément de surface infiniment petit ($p dz$) s'écrit :

$$dQ = J_p (c, T) \cdot p dz \quad (VI.7)$$

Le flux du perméat J_p dépend à la fois de la concentration en organique (c) et de la température (T). De façon analogue, on peut établir la relation décrivant le bilan de matière en alcanol :

$$\frac{dc}{c} = J_p (c, T) [1-\beta (c)] \frac{dz}{Q} \quad (VI.8)$$

Le flux d'eau étant considéré constant pour une température donnée (quelquesoit la valeur de c), la sélectivité $\beta (c)$ dépend uniquement de la composition et de la température de la charge.

Bilan thermique

Afin de nous rapprocher des conditions d'utilisation à l'échelle industrielle, c'est-à-dire d'un procédé adiabatique fonctionnant en continu, nous admettons que l'énergie nécessaire à l'évaporation du perméat est intégralement fournie par le liquide de l'alimentation. La chute de température entre l'entrée et la sortie du pervaporateur est par conséquent étroitement liée au flux et à la composition du pervaporat ainsi qu'aux valeurs des chaleurs latentes de vaporisation $\Delta H (c')$ et aux capacités calorifiques $C_p (c)$ des espèces présentes dans le pervaporat et dans la charge, respectivement.

Le bilan thermique d'une quantité de matière, $J_p (c, T) \cdot p dz$, pervaporée, s'écrit :

$$Q C_p (c) dT = J_p (c, T) \cdot \Delta H (c') \cdot p dz \quad (VI.9)$$

soit:
$$dT = \frac{J_p (c, T) \cdot \Delta H (c')}{Q C_p (c)} \cdot p dz \quad (VI.10)$$

avec dT : chute de la température du liquide, [°C]
 $C_p (c)$: capacité calorifique du liquide, [Kcal/kg]
 $\Delta H (c')$: chaleur latente de vaporisation du perméat
 (fonction de la composition).

Les chaleurs latentes de vaporisation ainsi que les capacités calorifiques des composés du système liquide considéré ont été présentées dans le Tableau I.12. La résolution numérique du système d'équations différentielles (VI.7), (VI.8) et (VI.10) est effectuée par la méthode d'intégration de Runge-Kutta. Les résultats obtenus pour les différents mélanges hydroalcooliques considérés sont groupés dans le Tableau VI.4.

	EtOH	PrOH	nBuOH	iBuOH	sBuOH	tBuOH	nPeOH	iPeOH
S [m ²]	0.73	0.79	0.33	0.36	0.48	0.69	0.38	0.43
M _t [kg.h ⁻¹ .m ⁻²]	0.83	0.88	3.03	3.01	2.08	1.16	13.33	11.49
E _m [Kcal.kg ⁻¹]	60.9	58.4	20.2	20.2	25.7	46.0	6.8	7.5
c' [%]	0.09	0.09	0.27	0.23	0.19	0.11	0.49	0.45

Tableau VI.4: *Grandeurs caractérisant les performances d'un pervaporateur tubulaire équipé d'une membrane en PDMS RTV 141 traitant un mélange hydroalcoolique.*

- titre massique en alcool dans la charge, à l'entrée : 0.01
- titre massique en alcool dans la charge, à la sortie : 0.001
- température de la charge, à l'entrée : 70°C
- épaisseur de la membrane 10µm.

Ce calcul fait ressortir une gradation très nette des performances d'une installation de pervaporation lorsque la solubilité de l'alcool dans l'eau décroît. L'extraction d'alcools par pervaporation à l'aide de membranes en PDMS sera donc d'autant plus compétitive, tant sur le plan sélectivité qu'énergétique, que l'alcool est peu soluble dans l'eau. Cette conclusion n'est certainement pas généralisable; en effet, dans le cas des alcools lourds (octanol, décane) la très faible volatilité des composés et l'apparition du phénomène indésirable de polarisation de concentration risquent d'affecter fortement l'efficacité de l'opération. Le calcul ci-dessus nous a permis cependant de montrer que cette conclusion restait valable jusqu'à des alcools de masse molaire moyenne (C5).

VI.5 Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre nous ont permis de tirer quelques conclusions, *essentiellement qualitatives*, sur les caractéristiques du transfert de matière en pervaporation dans le cas de mélanges hydroalcooliques dans une membrane en PDMS.

La comparaison des flux obtenus en pervaporation et en perméation de vapeur nous a permis de montrer l'influence négligeable du flux d'eau sur le flux d'alcool lors de la pervaporation à travers une membrane en PDMS; *la réciproque n'est pas vraie*. Le flux d'eau semble fortement affecté non seulement par la présence d'alcool dans la membrane (*synergie de sorption*) mais également par le transport simultané d'alcool (*couplage diffusionnel*); le formalisme de Kedem nous a permis de montrer, dans ce dernier cas, que le facteur d'entraînement était fonction de l'hydrophilicité de l'alcool.

Aucune corrélation nette n'a pu être obtenue entre la perméabilité du PDMS aux alcanols et un paramètre physico-chimique (volatilité, forme, viscosité ...); en fait, la perméabilité semble principalement liée à l'activité de l'alcool dans le mélange aqueux. Ce résultat tend à prouver que, *dans l'expression du flux de matière, la force motrice ($d\ln a/dz$) l'emporte sur la perméabilité ($P = DS$), dans le PDMS*.

De même, l'influence de la température sur la pervaporation et la diffusion de l'eau et des alcanols dans le PDMS n'a pas pu être explicitée à partir des propriétés physico-chimiques de ces composés. Les valeurs élevées des énergies d'activation de diffusion semblent toutefois traduire l'existence d'interactions fortes dans la matrice; ce résultat est cohérent avec l'existence hypothétique d'aggrégats de solvants. Il ne semble pas possible à ce stade de prévoir quantitativement le flux de pervaporation d'un alcool dans le PDMS, même dans le domaine dilué. Seule l'activité du composé dans le mélange, affectée principalement par sa solubilité à l'eau, pourra donner une indication approximative sur sa facilité d'extraction.

Les effets de couplage sont significatifs pour des valeurs d'activité de l'eau comprises entre 0.6 et 0.95, qui correspondent à un domaine de concentration en alcool de 20 à 80% selon le système étudié. En conséquence, *les effets de couplage peuvent être négligés en solution diluée* et des lois de variation $J = f(c)$ et $J = f(T)$ simples ont pu être établies. En particulier, la constance du flux d'eau et la variation linéaire du flux d'alcool avec sa concentration dans la charge dans le domaine dilué ont été confirmées sur une série de neuf composés.

L'influence de la température sur des mélanges aqueux semble pouvoir être déduite à partir des énergies d'activation obtenues avec les composés purs. D'autre part, une relation linéaire entre le flux d'un composé (eau ou alcool) et sa pression partielle dans la charge a pu être établie sur des plages de température (20 - 80°C) et de concentrations en alcool (0 - 20 %) assez étendues.

Une simulation a montré les performances séparatives et énergétiques d'un pervaporateur continu, équipé d'une membrane en PDMS; ces performances sont optimales pour des alcanols peu solubles dans l'eau (n-butanol, pentanols).

CONCLUSION

L'objectif général de ce travail était une étude du transfert de matière en pervaporation, en vue de l'extraction de composés organiques de solutions aqueuses. Une revue bibliographique a fait ressortir dans un premier temps l'intérêt potentiel de cette technique pour des composés organiques présentant une solubilité dans l'eau située dans le domaine du pourcent; la plupart des essais dans ce domaine concerne l'éthanol et l'absence d'études comparatives ne permet pas de prévoir l'efficacité de la pervaporation pour d'autres composés. Aussi, une série d'*alcanols*, présentant une gamme étendue de propriétés physico-chimiques (forme de la molécule, solubilité, pression de vapeur), a été retenue comme sujet d'étude, à des fins *fondamentales et appliquées*. Une série d'essais préliminaires sur le n-butanol nous a permis de mettre en relief la supériorité des membranes en PDMS pour cette application, ainsi que la possibilité d'améliorer les performances de ce matériau en y incluant des adsorbants hydrophobes microporeux ou des phases polymères hydrophobes. L'étude du transfert dans ce type de matrice hétérogène est cependant complexe et nous a conduit à employer, pour la suite des essais, un matériau exempt de charges minérales, et suffisamment caractérisé pour permettre une interprétation approfondie des résultats obtenus (élastomère PDMS bicomposant RTV 141 de Rhône Poulenc).

A l'heure actuelle, la plupart des études traitant du transfert de matière en pervaporation cherchent à aboutir à une *description globale* des flux partiels de chaque composé du mélange à l'aide de modèles incluant de nombreux paramètres ajustables; nous avons choisi d'aborder ce travail par une approche résolument opposée, consistant à étudier chaque étape du transfert de matière (équilibre de sorption et diffusion), pour chaque composé pris individuellement (systèmes binaires eau/PDMS et alcanol/PDMS), avant de passer graduellement au cas plus complexe traitant d'équilibre et de diffusion multicomposant (eau/alcanol/PDMS), et, finalement aux flux partiels obtenus en pervaporation. Cette démarche est évidemment ambitieuse, mais elle présente l'intérêt de pouvoir mettre en évidence les carences éventuelles des théories employées à l'heure actuelle pour décrire l'équilibre et la diffusion de solvants dans les polymères, et qui sont implicitement supposées correctes dans les études de transfert de matière multicomposants en pervaporation.

La description de l'équilibre de sorption a donné lieu à une étude détaillée en raison de la prédominance de cette étape sur les performances finales d'une

opération de pervaporation. La forte hydrophobie du PDMS nous a permis de déterminer les valeurs d'équilibre du système binaire alcool/PDMS par gonflement dans des solutions aqueuses; la théorie de Flory-Huggins ne permet pas un ajustement satisfaisant des isothermes de sorption ainsi obtenus. Ce résultat tranche nettement avec les conclusions d'études récentes qui laissent supposer la validité de cette théorie même dans le cas de mélanges de molécules polaires. Une revue détaillée des nombreux modèles corrélatifs d'équilibre de sorption entre un solvant et un polymère nous a permis de mettre en évidence deux approches donnant une description satisfaisante des isothermes (Koningsveld & Kleinjens et Freundlich); le traitement des données, par le biais du critère de Zimm et Lundberg, a permis de confirmer la tendance à l'agrégation des molécules d'alcool dans la matrice polymère, déjà pressentie en raison des mécanismes hypothétiques à la base des modèles de Koningsveld & Kleinjens et Freundlich. Ce phénomène permet également d'expliquer les mauvaises performances obtenues avec les modèles postulant une distribution aléatoire des molécules de solvant dans la matrice (Flory-Huggins en particulier).

Une nouvelle équation d'équilibre, reposant sur une expression mathématique simple et décrivant correctement les résultats expérimentaux, a été développée dans le Chapitre IV; son application à de nombreuses données d'équilibre de gaz, vapeurs et liquides dans divers polymères a montré son efficacité d'ajustement, très supérieure aux autres modèles corrélatifs employés, et laisse ainsi entrevoir une possibilité d'approche unifiée des équilibres polymère/solvant sur cette base. Une particularité remarquable de cette approche est la possibilité de décrire, à partir d'un même mécanisme élémentaire, des isothermes concaves et convexes, jusqu'à présent traités selon deux approches radicalement différentes (théorie de Flory-Huggins dans un cas, double mode dans l'autre). Une des limitations de cette nouvelle approche réside dans le fait que les deux paramètres ajustables qu'elle contient englobent tout un ensemble de propriétés physico-chimiques et ne peuvent de ce fait être reliés formellement à des propriétés précises des espèces en présence; d'autre part, la possibilité de décrire des isothermes à plateau (de type IV) impose une modification du mécanisme de base qui n'aboutit pas à une expression intégrable analytiquement. L'extension de cette approche à des isothermes à plateau (réputés difficiles et rarement traités quantitativement), ainsi qu'à des systèmes ternaires demeure encore hypothétique et demande des travaux supplémentaires. Le fait que l'isotherme de sorption de l'eau dans le PDMS ne puisse pas être décrit correctement par une théorie d'équilibre, empêche tout traitement quantitatif cohérent des données d'équilibre ternaires

eau/alcanol/PDMS; cette limitation bloque à elle seule toute tentative ultérieure d'approche globale du flux de matière en pervaporation, pour ce type de système.

L'utilisation de la technique de perméation de vapeur nous a permis d'étudier le transfert d'un composé unique dans une membrane dense en PDMS. Les résultats obtenus avec une série de solvants ont montré une tendance graduelle à la diminution des coefficients de diffusion des pénétrants avec l'accroissement de la fraction volumique occupée par le solvant, traduisant à nouveau un phénomène d'autoassociation des molécules de solvants dans la matrice. Parmi les divers modèles de diffusion dans les polymères, seule la théorie de plastification de Long et, dans une moindre mesure, le modèle de Stefan-Maxwell, ont permis une description satisfaisante des résultats; cette constatation est surprenante dans la mesure où aucune de ces approches ne considère la possibilité de formations d'agrégats de solvants. Ce résultat montre qu'il est possible, dans notre cas, de représenter correctement un processus de diffusion complexe à l'aide d'une expression mathématique simple. La validité de cette conclusion pour d'autres systèmes expérimentaux reste à prouver, ainsi qu'une explication de la dépendance exponentielle des coefficients de diffusion pour des entités autoassociées. La concordance entre les résultats obtenus en sorption et ceux qui ont été obtenus en transfert est remarquable, mais essentiellement qualitative; en particulier, la tendance croissante à la formation de clusters va de pair avec la tendance à la diminution des coefficients de diffusion en fonction de la concentration en soluté dans la membrane. Aucun lien quantitatif formel n'a cependant pu être obtenu entre la taille moyenne des clusters et le coefficient de diffusion effectif du perméant; étant donné la difficulté de décrire la diffusion d'une espèce polaire dans le PDMS, il va sans dire que les coefficients de diffusion simultanés de l'eau et d'un alcanol ne peuvent être prédits.

L'analyse des résultats de pervaporation selon la procédure de Kedem a permis de mettre en évidence un effet de *couplage diffusionnel*, d'autant plus marqué que l'alcanol est hydrophile. La complexité liée à la description des propriétés d'équilibre et de diffusion pour les systèmes ternaires eau/alcanol/PDMS oblige cependant à rechercher des corrélations simples dans le domaine dilué pour lequel les effets de couplage peuvent être négligés. Nous avons montré que la dépendance des flux partiels avec la concentration dans la charge et avec la température peut être décrite par des lois empiriques simples dans le domaine dilué, ce qui facilite les calculs de dimensionnement d'un pervaporateur pour l'extraction d'organiques. En particulier, l'influence de la température sur le flux

de pervaporation d'un composé dans le PDMS semble étroitement liée à sa pression partielle dans le mélange liquide; ce résultat, dont l'interprétation est difficile, pourrait constituer une corrélation utile à des fins de dimensionnement, mais doit être vérifié avec d'autres systèmes expérimentaux.

D'une manière générale, ce travail a montré la portée encore limitée des théories rendant compte des lois d'équilibre et de transfert dans les polymères. En dernière analyse, les modèles actuels sont adaptés à des *mélanges binaires à faible interaction*; ainsi, nous avons montré, par exemple, que l'équilibre de sorption et la diffusion du chloroforme dans le PDMS sont particulièrement bien décrits par les théories en vigueur (Flory-Huggins pour l'équilibre, Fick pour le transfert). Il en va tout autrement pour les mélanges à interaction forte ou contenant des espèces polaires; ce deuxième cas de figure, abordé tout au long de ce travail, a demandé le développement d'une approche nouvelle pour permettre la description de systèmes binaires. *L'élaboration de théories d'équilibre et de diffusion dans des mélanges non idéaux se doit d'être poursuivie si l'on envisage l'étude rationnelle du transfert de matière en pervaporation, où la présence d'interactions fortes (entre le perméant et le polymère, ou entre molécules de perméant) est plus souvent la règle que l'exception.* Cette étape constitue un préalable indispensable: la description des systèmes ternaires par des équations complexes, sans vérification préalable de la validité des théories pour les systèmes binaires élémentaires du mélange, ne présente pas d'intérêt particulier et ramène le système à une boîte noire, décrite par des paramètres sans signification physique profonde. Nous avons cherché à montrer au cours de ce travail qu'une démarche moins ambitieuse, consistant à décrire correctement des systèmes binaires avant de passer aux cas plus complexes, permet de tirer des renseignements sur la structure du mélange mis en jeu, et par là, aide à l'élaboration de modèles adaptés. Bien que cette démarche semble, à première vue, privilégier l'aspect fondamental au détriment de recherches à caractère appliqué, il est utile de rappeler que dans le domaine des sciences de l'ingénieur, "la théorie est le moyen le plus simple, le plus efficace et le moins coûteux d'aborder un problème pratique*".

* M. Loncin (1975) Les Opérations Unitaires du Génie Chimique. Dunod Editeur.

Références
Bibliographiques

- [1] Abouchar, R., Brüschke, H. (1992) Extraction of organics from industrial waste water by pervaporation. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 22, 6, 175-181.
- [2] Adam, M., Delsanti, M. (1989) Gels. *Encyclopedia Universalis*, IV, 172-174.
- [3] Aithal, U.S., Aminabhavi, T.M. (1990) Diffusivity of aliphatic alcohols through polyurethane membrane. *Indian Journal of Chemistry*, 29A, 270-271.
- [4] Aitken, A., Barrer, R.M. (1955) Transport and solubility of isomeric paraffins in rubber. *Transactions of the Faraday Society*, 51, 116-130.
- [5] Allen, G., Gee, G., Mangaraj, D., Sims, D., Wilson, G. (1960) Intermolecular forces and chain flexibilities in polymers: II Internal pressures of polymers. *Polymer*, 1, 4, 467-476.
- [6] Allen, G., Gee, G., Wilson, G. (1960) Intermolecular forces and chain flexibilities in polymers: I Internal pressures and cohesive energy densities of simple liquids. *Polymer*, 1, 4, 456-466.
- [7] Aminabhavi, T.M., Thomas, R.W., Cassidy, P.E. (1984) Predicting water diffusivity in elastomers. *Polymer Engineering and Science*, 24, 18, 1417-1420.
- [8] Andrews, A.R., Zlatkis, A., Tang, M.T., Zhang, W., Shanfield, H. (1993) New purification technique for the removal of organics from aqueous solutions using silicone polymers. *Environmental Science and Technology*, 27, 6, 1139-1145.
- [9] Aoki, T., Toyoshima, Y., Yoshizawa, T., Oikawa, E. (1992) Poly(p-(1H,1H,2H,2H-perfluoroalkoxydimethylsilyl)styrenes) as materials for ethanol permselective membranes. *Polymer*, 33, 3, 662-664.
- [10] Aptel, P. (1988) Pervaporation in hollow fibers bundles: some aspects of heat and mass transfer. In "Separation Technology" N.N. Li et H. Strathmann Ed. Engineering Foundation, AIChE, New York.
- [11] Aptel, P., Challard, N., Cuny, J., Néel, J. (1976) Application of the pervaporation process to separate azeotropic mixtures. *Journal of Membrane Science*, 1, 271-287.
- [12] Aptel, P., Cuny, J., Josefowicz, J., Morel, G., Néel, J., Chaufer, B. (1978) Perméabilité sélective et solvatation préférentielle. *European Polymer Journal*, 14, 595-599.
- [13] Aptel, P., Julien, E., Ganne, N., Psaume, R., Aurelle, Y., Roustan, M. (1990) Pervaporation situation among other competitive techniques in halogenated solvents removal from drinking water. Proceedings 3rd International Conference on Pervaporation in Chemical Industry, pp 463-475. Englewood, N.J. Bakish Materials Corporation.
- [14] Aptel, P., Néel, J. (1986) Pervaporation. In "Synthetic membranes: science, engineering and applications" Bungay, P.M., Lonsdale, H.K., de Pinho, M.N. Eds. NATO ASI Series C 181, 403-436. D Reidel Publishing Company.
- [15] Avnir, D. (1989) *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*. Wiley & Sons Ed.
- [16] Ayres, J.L., Osborne, J.L., Hopfenberg, H.B., Koros, W.J. (1983) Effect of variable storage times on the calculation of diffusion coefficients characterizing small molecule migration in polymers. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research & Development*, 22, 86-89.
- [17] Bagley, E.B., Nelson, T.P., Chen, S.A., Barlow, J.W. (1971) Internal pressure measurements and evaluation of external molecular vibrational modes in the liquid state. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 10, 1, 27-32.
- [18] Bagley, E.B., Scigliano, J.M. (1976) Polymer solutions. *Techniques of Chemistry*, M.J. Dack (Ed), Wiley Ed., VIII, 437-485.
- [19] Baker, R.W. (1991) Pervaporation. In "Membrane Separation Systems", Baker, R.W., Cussler, E.L., Eykamp, W., Koros, W.J., Riley, R.L., Strathmann, H. Eds. Noyes Data Corporation.
- [20] Barrall, E.M., Hawkins, R., Fukushima, A.A., Johnson, J.F. (1984) Analysis and structure of dicumyl peroxide ultraviolet-cured poly(dimethyl siloxane) rubber crosslinks. *Journal of Polymer Science*, 71, 189-202.
- [21] Barrer, R.M., Barrie, J.A., Raman, N.K. (1962) Solution and diffusion in silicone rubber. I A comparison with natural rubber. *Polymer*, 3, 595-603.
- [22] Barrer, R.M., Chio, H.T. (1965) Solution and diffusion of gases and vapors in silicone rubber membranes. *Journal of Polymer Science*, 10, 111-138.

- [23] Barrie, J.A. (1966) Diffusion of methanol in polydimethylsiloxane. *Journal of Polymer Science*, 4, 3081-3088.
- [24] Barrie, J.A., Machin, D. (1969) The sorption and diffusion of water in silicone rubbers. Part I Unfilled rubbers. *Journal of Macromolecular Science Physics*, B3(4), 645-672.
- [25] Barrie, J.A., Machin, D. (1969) The sorption and diffusion of water in silicone rubbers. Part II Filled rubbers. *Journal of Macromolecular Science Physics*, B3(4), 673-692.
- [26] Barrie, J.A., Machin, D. (1971) Diffusion and association of water in some polymethacrylates. *Transactions of the Faraday Society*, 67, 244-256.
- [27] Barrie, J.A., Platt, B. (1963) The diffusion and clustering of water vapours in polymers. *Polymer*, 4, 303-312.
- [28] Bartels-Caspers, C., Tusel-Langer, E., Lichtenthaler, R.N. (1992) Sorption isotherms of alcohols in zeolite-filled silicone rubber and in PVA-composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 70, 75-83.
- [29] Barton, A.F.M. (1975) Solubility parameters. *Chemical Reviews*, 75, 6, 731-753.
- [30] Behrens, A.R., Hopfenberg, H.B. (1982) Diffusion of organic vapors at low concentrations in glassy PVC, Polystyrene and PMMA. *Journal of Membrane Science*, 10, 283-303.
- [31] Bell, C.M., Gerner, F.J., Strathmann, H. (1988) Selection of polymers for pervaporation membranes. *Journal of Membrane Science*, 36, 315-329.
- [32] Bendjama, Z. (1993) Extraction d'acétate d'éthyle de solutions aqueuses par pervaporation à travers des membranes en polydiméthylsiloxane comportant divers degrés de réticulation. Contribution à la modélisation de l'extraction d'arômes. Thèse de Doctorat INPL, Nancy.
- [33] Beshah, K., Mark, J.E., Ackerman, J.L., Himstedt, A. (1986) Characterization of PDMS model junctions and networks by solution and solid-state Silicon 29 NMR spectroscopy. *Journal of Polymer Science*, 24, 1207-1225.
- [34] Bhandarkar, A.B., Shelekhin, A.B., Dixon, A.G., Ma, Y.H. (1992) Adsorption, permeation, and diffusion of gases in microporous membranes. I. Adsorption of gases on microporous glass membranes. *Journal of Membrane Science*, 75, 221-231.
- [35] Bianchi, U., Cuniberti, C., Pedemonte, E., Rossi, C. (1969) Conformational energy contribution to the heat of solution in polymer-solvent systems. Part II. Experimental results. *Journal of Polymer Science*, 7, 855-866.
- [36] Binning, R.C., Lee, R.J., Jennings, J.F., Martin, E.C. (1961) Separation of liquid mixtures by permeation. *Industrial and Engineering Chemistry*, 53,1, 45-50.
- [37] Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N. (1960) *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons Ed.
- [38] Bitter, J.G.A. (1991) *Transport mechanisms in membrane separation processes*. The Plenum Chemical Engineering Series. Plenum Press Ed.
- [39] Blais, P. (1977) Polyamide membranes. "Reverse Osmosis and synthetic Membranes" S. Sourirajan Ed. 167-210. National Research Council Canada.
- [40] Blume, I., Bos, A., Schwering, P.J.F., Mulder, M.H.V., Smolders, C.A. (1991) Transport phenomena of vapour and liquid permeants in elastomeric membranes. Proceedings 5th International Conference on Pervaporation in Chemical Industry, Englewood, N.J. Bakish Materials Corporation.
- [41] Blume, I., Smit, E., Wessling, M., Smolders, C.A. (1991) Diffusion through rubbery and glassy polymer membranes. *Die Makromolekulare Chemie Macromolecule Symposium*, 45, 237-257.
- [42] Blume, I., Wijmans, J.G., Baker, R.W. (1990) The separation of dissolved organics from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 49, 253-286.
- [43] Bøddeker, K. W. (1989) "Terminology in Pervaporation" European Society of Membrane Science and Technology Ed.
- [44] Bøddeker, K.W., Bengtson, G. (1991) Selective pervaporation of organics from water. In "Pervaporation membrane separation processes", 437-460. R.Y.M. Huang (Ed.). Elsevier Science Publishers.
- [45] Bøddeker, K.W., Bengtson, G., Bode, E. (1990) Pervaporation of low volatility aromatics from water. *Journal of Membrane Science*, 53, 143-158.

- [46] Bøddeker, K.W., Bengtson, G., Pingel, H. (1990) Pervaporation of isomeric butanols. *Journal of Membrane Science*, 54, 1-12.
- [47] Bode, E. (1990) A simple method to derive activity profiles and diffusivities of permeants in a membrane from steady state permeation measurements. *Journal of Membrane Science*, 50, 1-17.
- [48] Bohdanecky, M., Petrik, S., Hadobas, F., Simek, L. (1992) Interaction of segmented polyurethanes and polyurethane-ureas with water. *Die Makromolekulare Chemie, Makromolekulare Symposia*, 58, 1-19.
- [49] Bonner, D.C., Prausnitz, J.M. (1973) Vapor-liquid equilibrium calculations for concentrated polymer solutions. *AIChE Journal*, 19, 5, 943-952.
- [50] Brather, A. (1988) On the nature of the free volume in amorphous polymers. *Journal of Polymer Science*, 26, 1823-1844.
- [51] Brown, W.R., Jenkins, R.B., Park, G.S. (1973) The sorption and diffusion of small molecules in amorphous and crystalline polybutadienes. *Journal of Polymer Science*, 41, 45-67.
- [52] Brown, W.R., Park, G.S. (1970) Diffusion of solvents and swellers in polymers. *Journal of Paint Technology*, 42, 540, 16-25.
- [53] Browne, T.E., Cohen, Y. (1993) Polymer-grafted silica: a screening system for polymeric adsorption resin development. *Industrial and Engineering Chemistry*, 32, 716-725.
- [54] Brun, J.P. (1981) Etude thermodynamique du transfert sélectif par pervaporation à travers des membranes élastomères d'espèces organiques dissoutes en milieu aqueux. Thèse de Doctorat, Université Paris XII.
- [55] Brun, J.P. (1989) Procédés de séparation par membranes. Masson Editeur.
- [56] Brun, J.P., Larchet, C., Bulvestre, G., Auclair, B. (1985) Sorption and pervaporation of dilute aqueous solutions of organic compounds through polymer membranes. *Journal of Membrane Science*, 25, 55-100.
- [57] Brüscke, H.E.A., Schneider, W. (1990) Modified PDMS membranes for solvent removal from water. Proceedings 3rd International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry. R. Bakish (Ed.) Englewood, NJ.
- [58] Bueche, A.M. (1955) Interaction of polydimethylsiloxane with swelling agents. *Journal of Polymer Science*, 15, 97-103.
- [59] Burghoff, H.G., Pusch, W. (1976) Thermodynamic and mechanistic characterization of water sorption in homogeneous and asymmetric cellulose acetate membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 20, 789-797.
- [60] Cabasso, I. (1983) Organic liquid mixtures separation by permselective polymer membranes. I: Selection and characteristics of dense isotropic membranes employed in the pervaporation process. *Industrial Engineering Chemistry Production Research Development*, 22, 313-319.
- [61] Campos, A., Gavara, R., Tejero, R., Gomez, C., Celda, B. (1989) A Flory-Huggins thermodynamic approach for predicting sorption equilibrium in ternary polymer systems. *Journal of Polymer Science*, 27, 1569-1597.
- [62] Campos, A., Gavara, R., Tejero, R., Gomez, C., Celda, B. (1989) A procedure for predicting sorption equilibrium in ternary polymer systems from Flory-Huggins binary interaction parameters and the inversion point of preferential solvation. *Journal of Polymer Science*, 27, 1599-1610.
- [63] Casassa, E.F. (1976) Thermodynamics of polymer solutions. *Journal of Polymer Science*, 54, 53-83.
- [64] Casassa, E.F., Berry, G.C. (1989) Polymer solutions. In *Comprehensive Polymer Science*, S.G. Allen et J.C. Bevington Eds, 2, 71-120. Pergamon Press.
- [65] Castro, E.F., Gonzo, E.E., Gottifredi, J.C. (1987) Thermodynamics of the absorption of hydrocarbon vapors in polyethylene films. *Journal of Membrane Science*, 31, 235-248.
- [66] Chahal, R.S., Kao, W.P., Patterson, D. (1973) Thermodynamics of polydimethylsiloxane solutions. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 10, 1834-1848.
- [67] Chang, Y.H., Bonner, D.C. (1975) Sorption of solutes by poly(ethyleneoxyde). II Benzene at finite concentrations. *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 2457-2472.

- [68] Charbit, G., Charbit, F., Chevalier, J.L., Molin, P. (1990) Pervaporation through dense membrane: calculation method. *Journal of Membrane Science*, 54, 285-298.
- [69] Chen, F., Fredenslund, A., Rasmussen, P. (1990) Group-contribution Flory equation of state for vapor-liquid equilibria in mixtures with polymers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29, 875-882.
- [70] Choudhary, V.R., Nayak, V.S., Mamman, A.S. (1992) Diffusion of straight and branched chain liquid compounds in H-ZSM-5 zeolite. *Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 624-628.
- [71] Christen, P., Minier, M., Renon, H. (1990) Ethanol extraction by supported liquid membrane during fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, 36, 116-123.
- [72] Cohen, C. (1977) Thermodynamic fluctuations and light scattering from monodisperse polymer solutions. *Journal of Polymer Science*, 15, 291-302.
- [73] Coleman, M.M., Serman, C.J., Bhagwagar, D.E., Painter, P.C. (1990) A practical guide to polymer miscibility. *Polymer*, 31, 1187-1203.
- [74] Colman, D.A., Mitchell, W.S. (1990) Enhanced mass transfer for membrane processes. *Industrial Chemical Engineering Symposium Series*, 118, 9, 1-15.
- [75] Comyn, J. (1985) The interaction of water with plastics and rubbers. *Progress in Rubber and Plastics Technology*, 1, 3, 1-13.
- [76] Cooney, D.O. (1990) On the basis of the Freundlich adsorption isotherm. *Chemical Engineering Communications*, 94, 27-34.
- [77] Côté, P., Lipski, C. (1990) Mass transfer limitations in pervaporation from water and wastewater treatment. Proceedings 3rd International Conference on Pervaporation in Chemical Industry, pp 449-462. Englewood, N.J. Bakish Materials Corporation.
- [78] Crank, J. (1975) *The Mathematics of Diffusion*. Oxford Science Publications.
- [79] Crank, J., Park, G.S. (1968) *Diffusion in Polymers*. Academic Press, London.
- [80] Cussler, E.L. (1984) *Diffusion. Mass Transfer in Fluid Media*. Cambridge University Press.
- [81] Cussler, E.L., Hughes, S.E., Ward, W.J., Aris, R. (1988) Barrier membranes. *Journal of Membrane Science*, 38, 161-174.
- [82] D'Arcy, R.L., Watt, I.C. (1970) Analysis of sorption isotherms of non-homogeneous sorbents. *Transactions of the Faraday Society*, 66, 1236-1245.
- [83] Dayantis, J. (1977) Aspects récents de la thermodynamique des solutions de polymères. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, septembre-octobre, 761-775.
- [84] de Naylor, T. (1989) Permeation Properties. In *Comprehensive Polymer Science*, S.G. Allen et J.C. Bevington Eds, 2, 643-668. Pergamon Press.
- [85] deLassus, P. (1992) Barrier polymers. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley Ed., 4th Edition, 3, 931-962.
- [86] Delmas, G., Patterson, D., Böhme, D. (1962) Application of the Prigogine solution theory to the heats of mixing of some polymer-solvent systems. *Transactions of the Faraday Society*, 58, 2116-2125.
- [87] Dettwiler, B. (1991) Biologische Herstellung von Acetoin und Butandiol sowie Produktabtrennung mittels Pervaporation. Thèse de Doctorat, ETH Zürich (CH).
- [88] Dinh, S.M., Berner, B., Sun, Y.M., Lee, P.I. (1992) Sorption and transport of ethanol and water in poly(ethylene-co-vinyl acetate) membranes. *Journal of Membrane Science*, 69, 223-234.
- [89] Doong, S.J., Ho, W.S.W. (1991) Sorption of organic vapors in polyethylene, *Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 1351-1361.
- [90] Doty, P., Zable, H.S. (1946) Determination of polymer-liquid interaction by swelling measurements. *Journal of Polymer Science*, 1, 90-101.
- [91] Dunn, R.O., Scamehorn, J.F., Christian, S.D. (1987) Concentration polarization effects in the use of micellar enhanced ultrafiltration to remove dissolved organic pollutants from wastewater. *Separation Science and Technology*, 22, 763-789.
- [92] Duval, J.M. (1993) Adsorbent filled polymeric membranes. Application to pervaporation and gas separation. Thèse de Doctorat, Twente University (NL).
- [93] Ebra-Lima, O.M., Paul, D.R. (1975) Hydraulic permeation of liquids through swollen polymeric networks. I Poly(vinyl alcohol)-water. *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 1381-1386.

- [94] Edwards, D.C. (1985) Water absorption phenomena in elastomers. *Elastomerics*, October, 25-30.
- [95] Enneking, L., Heintz, A., Lichtenhaler, R.N. (1992) Solubilities of binary and ternary mixtures in hydrophobic membranes. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 22, 6, 355-360.
- [96] Enneking, L., Stephan, W. and Heintz, A., (1993) Sorption and diffusivity of cyclohexane + benzene and cyclohexene + toluene mixtures in polyurethane membranes. Model calculations of the pervaporation process. *Berichte der Bunsen Gesellschaft*, 7, 912-922.
- [97] Eustache, H., Histi, G. (1981) Separation of aqueous organic mixtures by pervaporation and analysis by mass spectrometry or a coupled gas chromatograph-mass spectrometer. *Journal of Membrane Science*, 8, 105-114.
- [98] Fang, H.H.P., Chian, E.S.K. (1975) Removal of alcohols, amines and aliphatic acids in aqueous solutions by NS-100 membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 1347-1358.
- [99] Fang, S.M., Stern, A., Frisch, H.L. (1975) A "free volume" model of permeation of gas and liquid mixtures through polymeric membranes. *Chemical Engineering Science*, 30, 773-780.
- [100] Favre, E., Clément, R., Nguyen, Q.T., Schaetzel, P., Néel, J. (1993) Sorption of organic solvents into dense silicone membranes: II Development of a new approach based on a clustering hypothesis for associated solvents. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* (sous presse)
- [101] Favre, E., Nguyen, Q.T., Schaetzel, P., Clément, R., Néel, J. (1993) Sorption of organic solvents into dense silicone membranes: I Validity and limitations of Flory-Huggins theory. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* (sous presse)
- [102] Favre, E., Nguyen, Q.T., Schaetzel, P., Clément, R., Néel, J. Sorption, diffusion and vapor permeation of various solvents through dense silicone membranes: a transport analysis. Soumis au *Journal of Membrane Science*.
- [103] Favre, E., Schaetzel, P., Nguyen, Q.T. (1993) Adsorption d'hydrocarbures en phase gazeuse par des adsorbants minéraux. Un modèle mécanistique simple et son application à la description d'isothermes. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* (sous presse)
- [104] Favre, E., Schaetzel, P., Nguyen, Q.T., Néel, J. Sorption of gases into glassy polymers: a probabilistic model. *Die Makromolekulare Chemie* (sous presse)
- [105] Fels, M., Huang, R.Y.M. (1970) Diffusion coefficients of liquids in polymer membranes by a desorption method. *Journal of Applied Polymer Science*, 14, 523-536.
- [106] Filho, G.R., Bueno, W.A. (1992) Water state of a cuprophan (hemodialysis membrane). *Journal of Membrane Science*, 74, 19-27.
- [107] Flory, P.J. (1950) Statistical mechanics of swelling of network structures. *The Journal of Chemical Physics*, 18, 1, 108-111.
- [108] Flory, P.J. (1953) "Principles of polymer chemistry". Cornell University Press, Ithaca, NY.
- [109] Flory, P.J. (1970) Thermodynamics of polymer solutions. *Discussions of the Faraday Society*, 49, 7-29.
- [110] Flory, P.J., Krigbaum, W.R. (1951) Thermodynamics of high polymer solutions. *Annual Reviews of Physical Chemistry*, 2, 383-402.
- [111] Flory, P.J., Rehner, J. Jr. (1943) Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. *Journal of Chemical Physics*, 11, 512-526.
- [112] Flory, P.J., Shih, H. (1972) Thermodynamics of solutions of poly(dimethylsiloxane) in benzene, cyclohexane, and chlorobenzene. *Macromolecules*, 6, 761-766.
- [113] Franken, A.C.M., Mulder, M.H.V., Smolders, C.A. (1990) Pervaporation process using a thermal gradient as the driving force. *Journal of Membrane Science*, 53, 127-141.
- [114] Franks, F., Desnoyers, J.E. (1985) Alcohol-water mixtures revisited. In "Water Science Reviews", F. Franks Ed., 1, 171-232.
- [115] Freitas Dos Santos, L.M., Livingston, A.G. (1993) Novel bioreactors for destruction of volatile organic compounds. *Trans IChemE*, 71, A, 324-326.

- [116] Fritsch, D., Bengtson, G., Bøddeker, K.W. (1992) Pervaporation of aqueous-organic and organic-organic mixtures using elastomeric polymer membranes. *Macromolecules*. J. Kahovec (Ed.), VSP.
- [117] Fujii, Y., Fusaoka, Y., Aoyama, M., Imazu, E., Iwatani, H. (1989) Separation of alcohol-water mixtures through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes and hydrophobic porous membranes. Proceedings 6th International Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry, Tübingen (D).
- [118] Fujita, H. (1961) Diffusion in polymer-diluent systems. *Fortschritte Hochpolymere Forschung*, 3, 1-15.
- [119] Gent, A.N., Tobias, R.H. (1982) Diffusion and equilibrium swelling of macromolecular networks by their linear homologs. *Journal of Polymer Science*, 20, 2317-2327.
- [120] Gmehling, J., Onken, U. (1977) Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA Chemistry Data Series, Dechema Ed.
- [121] Gottlieb, M., Herskowitz, M. (1982) External degrees of freedom parameter in the UNIFAC-FV model. *Industrial and Engineering Chemistry Process Research and Development*, 21, 536-537.
- [122] Greenlaw, F.W., Shelden, R.A., Thompson, E.V. (1978) Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures. II. Two component permeant. *Journal of Membrane Science*, 2, 334-349.
- [123] Gref, R. (1991) Fractionnement par pervaporation de mélanges liquides hydro-organiques partiellement miscibles. Mise en évidence du rôle de la structure cristalline des membranes denses sur leurs propriétés de transport. Thèse INPL, Nancy.
- [124] Gref, R., Nguyen, Q.T., Néel, J. (1992) Influence of membrane properties on system performances in pervaporation under concentration polarization regime. *Separation Science and Technology*, 27, 4, 467-491.
- [125] Groot W.J., van den Oever, C.E., Kossen, N.W.F. (1984) Pervaporation for simultaneous product recovery in the butanol/isopropanol batch fermentation. *Biotechnology Letters*, 6, 11, 709-714.
- [126] Groot, W.J., den Reyer M.C.H., Baart de la Faille, T., van der Lans, R.G.J.M., Luyben, K.C.A.M. (1991) Integration of pervaporation and continuous butanol fermentation with immobilized cells: I Experimental results. *The Chemical Engineering Journal*, 46, B1-B10.
- [127] Groot, W.J., den Reyer M.C.H., T., van der Lans, R.G.J.M., Luyben, K.C.A.M. (1991) Integration of pervaporation and continuous butanol fermentation with immobilized cells: II Mathematical modelling and simulations. *The Chemical Engineering Journal*, 46, B11-B19.
- [128] Groot, W.J., Luyben, K.C.A.M. (1987) Continuous production of butanol from a glucose-xylose mixture with an immobilized cell system coupled to pervaporation. *Biotechnology Letters*, 9, 12, 867-870.
- [129] Groot, W.J., Schoutens, G.H., van Beelen, P.N., van den Oever, C.E., Kossen, N.W.F. (1984) Increase of substrate conversion by pervaporation in the continuous butanol fermentation. *Biotechnology Letters*, 6, 12, 789-792.
- [130] Grün, F., Heafelfinger, P. (1957) Diffusion in rubber. Investigations on diffusion of substances of medium molecular weight. *Transactions of the Faraday Society*, 53, 1145-1146.
- [131] Gudernatsch, W., Chmiel H. (1989) Recovery and enrichment of solvents from free cell fermentation systems. *Swiss Biotech*, 7, 4, 35-39.
- [132] Gudernatsch, W., Kimmerle, K., Stroh, N., Chmiel, H. (1988) Recovery and concentration of high vapour pressure bioproducts by means of controlled membrane separations. *Journal of Membrane Science*, 36, 331-342.
- [133] Guerreri, G. (1992) Membrane alcohol separation process-integrated pervaporation and fractional distillation. *Trans IChemE*, 70, A, 501-508.
- [134] Gundert, F., Wolf, B.A. (1984) Polymer solvent interaction parameters. In "Polymer Handbook", J. Bandrup & E.H. Immergut Eds. 3rd Edition, John Wiley & Sons.
- [135] Guo, C.J., De Kee, D. (1992) Effect of molecular structure on diffusion of organic solvents in rubbers. *Chemical Engineering Science*, 47, 7, 1525-1532.

- [136] Hahn, H.D., Dämbkes, G., Rupprich, N. (1985) Butanols. In "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", W. Gerhartz Ed., A4, 463-474. VCH Editeur.
- [137] Hammers, W.E., De Ligny, C.L. (1974) Determination of the Flory Huggins χ parameter, the heat of dilution, and the excess heat capacity of some alcanes in polydimethylsiloxane by gas chromatography. *Journal of Polymer Science*, 12, 2065-2074.
- [138] Handbook of Chemistry and Physics (1982) CRC Press, Boca Raton, 63^{ème} Edition.
- [139] Hansen, C., Beerbower, A. (1971) Solubility parameters. In "Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Second Edition.
- [140] Harris, F.W., Seymour, R.B. (1977) Structure-Solubility Relationships in Polymers. Academic Press.
- [141] Hauser, R.L., Walker, C.A., Kilbourne, F.L. (1956) Swelling of silicone elastomers. *Industrial and Engineering Chemistry*, 48, 7, 1202-1208.
- [142] Hayward, D.O., Trapnell, B.M.W. (1964) Chemisorption, V, 159-193. Butterworths, London.
- [143] Heilshorn, E.D. (1991) Removing VOC's from contaminated water. Part I. *Chemical Engineering*, March, 40-44.
- [144] Heilshorn, E.D. (1992) Removing VOC's from contaminated water. Part II. *Chemical Engineering*, March, 152-158.
- [145] Heisler, E.G., Hunter, A.S., Siciliano, J., Treadway, R.H. (1956) Solute and temperature effects in the pervaporation of aqueous alcoholic solutions. *Science*, 124, 77-78.
- [146] Henley, E.J., Seader, J.D. (1981) Equilibrium-stage Separation Operations in Chemical Engineering. John Wiley & Sons Ed.
- [147] Hernandez, R.J., Giacin, J.R., Grulke, E.A. (1992) The sorption of water by an amorphous polyamide. *Journal of Membrane Science*, 65, 187-199.
- [148] Herskowitz, M., Gottlieb, M. (1981) UNIFAC group contribution method for silicone compounds. *Industrial and Engineering Chemistry Process Research and Development*, 20, 407-409.
- [149] Herskowitz, M., Gottlieb, M. (1984) Vapor-liquid equilibrium in aqueous solutions of various glycols and poly(ethylene glycols). 1. Triethylene glycol. *Journal of Chemical Engineering Data*, 29, 173-175.
- [150] Herskowitz, M., Gottlieb, M. (1984) Vapor-liquid equilibrium in aqueous solutions of various glycols and poly(ethylene glycols). 2. Tetraethylene glycol and estimation of UNIFAC parameters. *Journal of Chemical Engineering Data*, 29, 450-452.
- [151] Herskowitz, M., Gottlieb, M. (1984) Vapor-liquid equilibrium in aqueous solutions of various glycols and poly(ethylene glycols). 3. Poly(ethylene glycols). *Journal of Chemical Engineering Data*, 30, 233-234.
- [152] Hickey, P.J., Slater, C.S. (1990) The selective recovery of alcohols from fermentation broths by pervaporation. *Separation and Purification Methods*, 19, 1, 93-115.
- [153] High, M.S., Danner, R.P. (1990) Application of the group contribution lattice-fluid EOS to polymer solutions. *AIChE Journal*, 36, 11, 1625-1632.
- [154] Hildebrandt, J.H., Scott, R.L. (1950) "The solubility of non electrolytes". Rheinhold Publishers, New York.
- [155] Hoffmann, E., Pfenning, D.M., Philippsen, E., Schwahn, P., Sieber, M., Wehn, R., Woermann, D. (1987) Evaporation of alcohol / water mixtures through hydrophobic porous membranes. *Journal of Membrane Science*, 34, 199-206.
- [156] Hoover, K.C., Hwang, S.T. (1982) Pervaporation by a continuous membrane column. *Journal of Membrane Science*, 10, 253-271.
- [157] Hopfenberg, H.B., Schneider, N.S., Votta, F. (1969) Monohydric alcohol transport in a rubbery poly(urethan). *Journal of Macromolecular Science Physics*, B3(4), 751-766.
- [158] Horta, A. (1979) Statistical thermodynamics of preferential sorption. *Macromolecules*, 12, 4, 786-789.
- [159] Hoy, K.L. (1970) New values of the solubility parameters from vapor pressure data. *Journal of Paint Technology*, 42, 541, 76-118.

- [160] Huang, R.Y., Rhim, J.W. (1990) Theoretical estimation of diffusion coefficients. *Journal of Applied Polymer Science*, 41, 535-546.
- [161] Hwang, S.T., Strong, G.D. (1973) Transport of dissolved carbon dioxide through silicone rubber membranes. *Journal of Polymer Science*, 41, 17-22.
- [162] Inagaki, N., Tasaka, S., Kobayashi, Y. (1988) Pervaporation of ethanol-water mixture by plasma films prepared from hexamethyldisiloxane. *Desalination*, 70, 465-479.
- [163] Iwasaki, K., Fujiyama, T. (1979) Light-scattering study of clathrate formation in binary mixtures of ter-butyl alcohol and water. 2. Temperature effect. *The Journal of Physical Chemistry*, 83, 4, 463-468.
- [164] Jia, M.D., Peinemann, K.V., Behling, R.D. (1992) Preparation and characterization of thin-film zeolite PDMS composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 73, 19-128.
- [165] Kahlenberg, L. (1906) On the nature of the process of osmosis and osmotic pressure with observations concerning dialysis. *Journal of Physical Chemistry*, 10, 141-145.
- [166] Kaiser, A., Schmidt, H., Böttner, H. (1985) Preparation of membranes based on heteropolysiloxanes. *Journal of Membrane Science*, 22, 257-268.
- [167] Kashiwahi, T., Okabe, K., Okita, K. (1988) Separation of ethanol from ethanol/water mixtures by plasma-polymerized membranes from silicones compounds. *Journal of Membrane Science*, 36, 353-362.
- [168] Katakoa, T., Tsuru, T., Nakao, S., Kimura, S. (1991) Permeation equations developed for prediction of membrane performance in pervaporation, vapor permeation and reverse osmosis based on the solution diffusion model. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 24, 3, 326-333.
- [169] Kedem, O. (1989) The role of coupling in pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 47, 277-284.
- [170] Kennedy, J.W. (1980) Thermodynamics of solutions and mixtures. *Macromolecular Chemistry*, 1, 296-330.
- [171] Kerr, G. (1989) Les zéolites synthétiques. *Pour La Science*, 143, 48-53.
- [172] Keurentes, J.T.F., Linders, L.J.M., Beverloo, W.A., van't Riet, K. (1992) Membrane cascades for the separation of binary mixtures. *Chemical Engineering Science*, 47, 7, 1561-1568.
- [173] Khinnavar, R.S., Aminabhavi, T.M. (1992) Diffusion and sorption of organic liquids through polymer membranes. VI. Polyurethane, neoprene, natural rubber, nitrile butadiene rubber, styrene butadiene rubber and ethylene propylene diene terpolymer versus organic esters. *Journal of Applied Polymer Science*, 46, 909-920.
- [174] Kimmerle, K., Bell, C.M., Gudernatsch, W., Chmiel, H. (1988) Solvent recovery from air. *Journal of Membrane Science*, 36, 477-488.
- [175] Kimura, S., Nomura, T. (1983) Pervaporation of organic substance water system with silicone rubber membrane. *Makku (Membrane)*, 8, 3, 177-183.
- [176] King, C.J. (1987) Separation & Purification: Critical Needs and Opportunities. National Academy Press, Washington D.C.
- [177] Kishimoto, A., Kitahara, T. (1967) Differential permeation and absorption of water vapor in polyacrylamide film. *Journal of Polymer Science*, A, 5, 2147-2158.
- [178] Kober, P.A. (1917) Pervaporation, perstillation and percrystallization. *Journal of the American Chemical Society*, 39, 944-950.
- [179] Koenhen, D.M., Smolders, C.A. (1975) The determination of solubility parameters of solvents and polymers by means of correlations with other physical quantities. *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 1163-1179.
- [180] Koningsveld, R., Kleijnjens, L.A. (1971) Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer systems. X Concentration dependence of the pair interaction parameter in the system cyclohexane-polystyrene. *Macromolecules*, 4, 5, 637-641.
- [181] Koops G.H., Smolders, C.A. (1991) Estimation and evaluation of polymeric membranes materials for pervaporation membranes. In "Pervaporation membrane separation processes" R.Y.M. Huang (Ed.). Elsevier Science Publishers.
- [182] Kulkarni, M.G., Mashelkar, R.A. (1983) A unified approach to transport phenomena in polymeric media. I Diffusion in polymeric solutions, gels and melts. *Chemical Engineering Science*, 38, 6, 925-939.

- [183] Kurokawa, Y., Tsuchiya, T., Yui, N. (1979) Application of regular solution theory to organic solute removal by reverse osmosis. *Desalination*, 29, 233-238.
- [184] Lamer, T. (1993) Extraction de composés d'arôme par pervaporation. Relation entre les propriétés physico-chimiques des substances d'arôme et leur transfert à travers des membranes à base de polydiméthylsiloxane. Thèse de Doctorat. Université de Bourgogne.
- [185] Larrayoz, M.A., Puigjaner, L. (1987) Study of butanol extraction through pervaporation in acetobutylic fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, 30, 692-696.
- [186] Lee, G.T., Krovvidi, K.R., Greenberg, D.B. (1989) Pervaporation of trace chlorinated organics from water through irradiated polyethylene membrane. *Journal of Membrane Science*, 47, 183-202.
- [187] Lee, H.L. (1975) Theory of reverse osmosis and some other membrane permeation operation. *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 83-95.
- [188] Lee, Y.M., Bourgeois, D., Belfort, G. (1989) Sorption, diffusion and pervaporation of organics in polymer membranes. *Journal of Membrane Science*, 44, 161-181.
- [189] Li, C.C. (1974) A generalized correlation of gas permeation constants. *AIChE Journal*, 20, 5, 1015-1017.
- [190] Lichtenthaler, R.N., Liu, D.D., Prausnitz, J.M. (1974) Thermodynamics of poly(dimethylsiloxane) solutions. Combinatorial entropy and molecular interactions. *Berichte der Bunsen Gesellschaft*, 78, 470-477.
- [191] Lipscomb, G.G. (1990) Unified thermodynamic analysis of sorption in rubbery and glassy materials. *AIChE Journal*, 36, 10, 1505-1516.
- [192] Lipski, C., Côté, P. (1990) The use of pervaporation for the removal of organic contaminants from water. *Environmental Progress*, 9, 4, 254-261.
- [193] Liu, C.P.A., Neogi, P. (1988) Sorption of benzene and n-hexane in polyethylene. *Journal of Membrane Science*, 35, 207-215.
- [194] Livingston, A.G. (1993) A novel membrane bioreactor for detoxifying industrial wastewater: I. Biodegradation of phenol in a synthetically concocted wastewater. *Biotechnology and Bioengineering*, 41, 915-926.
- [195] Loncin, M. (1976) *Les Opérations Unitaires du Génie Chimique*. Dunod Editeur.
- [196] Lonsdale, H. K. (1982) The growth of membrane science technology. *Journal of Membrane Science*, 10, 81-181.
- [197] Lonsdale, H.K. (1987) The evolution of ultrathin synthetic membranes. *Journal of Membrane Science*, 33, 121-136.
- [198] Lonsdale, H.K., Merten, U., Riley, R.L. (1965) Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 9, 1341-1362.
- [199] Lundberg, J.L. (1972) Molecular clustering and segregation in sorption systems. *Pure and Applied Chemistry*, 31, 261-281.
- [200] Marrucci, G. (1989) Polymers. In "Thermodynamics: an advanced textbook for chemical engineers" pp 319-363. G. Astarita Ed. Plenum Press, New York.
- [201] Mason, R.C., DeLassus, P.T., Strandburg, G., Howell, B.A. (1992) Diffusion of flavors in polymers: effect of permeant size and shape. *Tappi Journal*, June, 163-168.
- [202] Masuda, T., Takatsuka, M., Tang, B.Z., Higashimura, T. (1990) Pervaporation of organic liquid-water mixtures through substituted polyacetylene membranes. *Journal of Membrane Science*, 49, 69-83.
- [203] Masuoka, T., Iwatubo, T., Hongyo, S., Mizoguchi, K. (1992) Performance of a pervaporation membrane for separating mixtures of ethanol and water, prepared by plasma polymerization of an allylamine-hexafluoroethane system. *International Chemical Engineering*, 32, 3, 552-559.
- [204] Matsumura, M., Kataoka, H. (1987) Separation of dilute aqueous butanol and acetone solutions by pervaporation through liquid membranes. *Biotechnology and Bioengineering*, 30, 887-895.
- [206] Matsumura, M., Kataoka, H., Sueki, M., Araki, K. (1988) Energy saving effect of pervaporation using oleyl alcohol liquid membrane in butanol purification. *Bioprocess Engineering*, 3, 93-100.

- [207] Matsuura, T., Bednas, M.E., Sourirajan, S. (1974) Reverse osmosis of single and mixed alcohols in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 18, 567-588.
- [208] Mauritz, K.A. (1987) A review and critical analysis of theories of polar / non polar aggregation in ionomers. In "Structure and properties of ionomers", M. Pineri et A. Eisenberg (Eds), 11-26. Reidel Publishing Company.
- [209] McCaffrey, R.R., McAtee, R.E., Grey, A.E., Allen, C.A., Cummings, D.G., Appelhans, A.D., Wright, R.B., Jolley, J.G. (1987) Inorganic membrane technology. *Separation Science and Technology*, 22, 873-887.
- [210] McGregor, R. (1974) Diffusion and Sorption in Fibers and Films. Volume I: An introduction with particular references to dyes. Academic Press.
- [211] McKenna, G.B., Flynn, M., Chen, Y. (1990) Swelling in crosslinked rubber: experimental evidence of the crosslink density dependence of χ . *Polymer*, 31, 1937-1945.
- [212] McLaren, A.D., Rowen, J.W. (1951) Sorption of water vapor by proteins and polymers: a review. *Journal of Polymer Science*, 7, 289-324.
- [213] Meares, P. (1988) The sorption and diffusion of vapors in polymers. Proceedings 3rd International Conference on pervaporation Processes in the Chemical Industry, pp 12-20. Bakish Ed.
- [214] Milestone, M.B., Bibby, D.M. (1981) Concentration of alcohols by adsorption on silicalite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 31, 732-736.
- [215] Milestone, M.B., Bibby, D.M. (1983) Adsorption of alcohols from aqueous solutions by ZSM-5. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 34, 73-79.
- [216] Misovich, M.J., Grulke, E.A., Blanks, R.F. (1985) Generalized correlation for solvent activities in polymer solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 1036-1042.
- [217] Misra, A., Kroesser, F.W., Shelden, R.A. (1973) The effect of solutes on the pervaporation of water-methanol mixtures through cellophane. *Journal of Polymer Science Symposium*, 41, 145-153.
- [218] Morimoto, S. (1968) On the heat of solution of polymer with solvent: polydimethylsiloxane-solvent systems. *Journal of Polymer Science*, 6, 1547-1558.
- [219] Morimoto, S. (1970) Contact interactions of polydimethylsiloxane and its oligomers with solvents. *Die Makromolekulare Chemie* 133, 197-204.
- [220] Mossner, L.S., Grulke, E. A. (1988) Effects of thermodynamic models on the prediction of free volume diffusion theory for concentrated polymer solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 35, 923-936.
- [221] Most, C.F. (1970) Some filler effects on diffusion in silicone rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 14, 1019-1024.
- [222] Mulder, M.H.V. (1990) Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers.
- [223] Mulder, M.H.V. (1991) Thermodynamic principles of pervaporation. In " Pervaporation membrane separation processes" R.Y.M. Huang (Ed.). Elsevier Science Publishers.
- [224] Mulder, M.H.V., Franken, A.C.M., Smolders, C.A. (1985) On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation. II Experimental concentration profiles. *Journal of Membrane Science*, 23, 41-58.
- [225] Mulder, M.H.V., Smolders, C.A. (1984) On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation. I Calculation of concentration profiles. *Journal of Membrane Science*, 17, 289-307.
- [226] Mullins, L. (1956) Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates. Part I. *Journal of Polymer Science*, 19, 225-236.
- [227] Nagase, Y., Mori, S., Matsui, K. (1989) Chemical modification of poly(substituted acetylene). IV. Pervaporation of organic liquid/water mixture through poly(1-phenyl-1-propyne)/ polydimethylsiloxane graft copolymer membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 1259-1267.
- [228] Nagy, M. (1985) Some new aspects of research on polymer gels. *Colloid & Polymer Science*, 263, 245-265.

- [229] Néel, J., Aptel, P. (1982) La pervaporation: principe de la technique. *Entropie*, 104, 15-26.
- [230] Néel, J., Aptel, P., Clément, R. (1985) Basic aspects of pervaporation. *Desalination*, 53, 297-326.
- [231] Néel, J., Nguyen, Q.T., LeBlanc, L., Clément, R. (1982) La pervaporation: fractionnement en continu d'un mélange binaire. *Entropie*, 104, 27-40.
- [232] Néel, J., Clément, R., Nguyen, Q.T. (1987) La pervaporation: un nouveau procédé de fractionnement des mélanges liquides. *Entropie*, 137, 53-56.
- [233] Neuburger, N.A., Eichinger, B.E. (1988) Critical experimental test of the Flory-Rehner theory of swelling. *Macromolecules*, 21, 3060-3070.
- [234] Newing, M.J. (1950) Thermodynamic studies of silicones in benzene solutions. *Transactions of the Faraday Society*, 46, 613-620.
- [235] Newns, A.C., Park, G.S. (1969) The diffusion coefficient of benzene in a variety of elastomeric polymers. *Journal of Polymer Science*, 22, 927-937.
- [236] Nguyen, Q.T., Nobe, K. (1987) Extraction of organic contaminants in aqueous solutions by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 30, 11-22.
- [237] Nielsen, L.E. (1967) Models for the permeability of filled polymer systems. *Journal of Macromolecular Science*, A1 (5), 929-942.
- [238] Nijhuis, H. (1990) Removal of trace organics from water by pervaporation. Thèse de Doctorat, Twente University (NL)
- [239] Nijhuis, H.H., Mulder, M.H.V., Smolders, C.A. (1988) Selection of elastomeric membranes for the removal of volatile organic components from water. Proceedings 3rd International Conference on the Pervaporation Process in the Chemical Industry, pp 239-251. Nancy, NJ. R. Bakish (Ed.).
- [240] Ning, Y.P., Mark, J.E. (1985) Precipitation of reinforcing filler into polydimethylsiloxane prior to its end linking into elastomeric networks. *Journal of Applied Polymer Science*, 30, 3519-3522.
- [241] Noll, W. (1968) *Chemistry and Technology of Silicones*. Academic Press, New York.
- [242] Oishi, T., Prausnitz, J.M. (1978) Estimation of solvent activities in polymer solutions using a group contribution method. *Industrial and Engineering Chemistry*, 17, 3, 333-339.
- [243] Okada, T., Matsuura, T. (1991) A new transport model for pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 59, 133-150.
- [244] Okoniewski, B.A. (1992) Remove VOC's from wastewater by air stripping. *Chemical Engineering Progress*, February, 89-93.
- [245] Orwoll, R.A. (1977) The polymer-solvent interaction parameter. *Rubber Chemistry and Technology*, 50, 451-479.
- [246] Palmer, D.A. (1987) *Handbook of Applied Thermodynamics* pp 89-175. CRC Press Inc, Boca Raton, Florida.
- [247] Patterson, D. (1964) Heats of mixing of polymers with esters and ether solvents. *Journal of Polymer Science*, 2, 5177-5185.
- [248] Paul, D.R. (1973) Relation between hydraulic permeability and diffusion in homogeneous swollen membranes. *Journal of Polymer Science*, 11, 289-296.
- [249] Paul, D.R. (1974) Solvent effects on mutual diffusion in concentrated polystyrene solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 18, 473-480.
- [250] Paul, D.R., Carranza, D.H. (1973) Pressure induced diffusion in swollen butyl rubber membranes. *Journal of Polymer Science*, 41, 69-78.
- [251] Paul, D.R., Kemp, D.R. (1973) The diffusion time lag in polymer membranes containing adsorptive fillers. *Journal of Polymer Science*, 41, 79-93.
- [252] Paul, D.R., Paciotti, J.D., Ebra-Lima, O.M. (1975) Hydraulic permeation of liquids through swollen polymeric networks. II Liquid mixtures. *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 1837-1845.
- [253] Peinemann, K.V., Mohr, J.M., Baker, R.W. (1985) The separation of organic vapors from air. *AIChE Symposium Series*, Recent Advances in Separation Techniques III, 250, 82, 19-26.
- [254] Perrin, L. (1992) Etude de la diffusion et de l'équilibre de sorption de corps purs dans des polymères. Thèse de Doctorat INPL, Nancy.

- [255] Perry, E. (1982) Membrane separation of organics from aqueous solutions. *US Patent* 4,311,594.
- [256] Perry, R.H., Chilton, C.H. (1984) *Chemical's Engineer Handbook*. 6th Edition. Mac Graw Hill. New York.
- [257] Petropoulos, J. (1992) Plasticization effect on the gas permeability and permselectivity of polymer membranes. *Journal of Membrane Science*, 75, 47-59.
- [258] Polmanteer, K.E. (1988) Silicone rubber, its development and technological progress. *Rubber Chemistry and Technology*, 61, 470-502.
- [259] Prange, M.M., Hooper, H.H., Prausnitz, J.M. (1989) Thermodynamics of aqueous systems containing hydrophilic polymers or gels. *AIChE Journal*, 35, 5, 803-813.
- [260] Prausnitz, J.M. (1982) Response to "External degrees of freedom parameter in the UNIFAC-FV model". *Industrial and Engineering Chemistry Process Research and Development*, 21, 537.
- [261] Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., de Azevedo, E.G. (1986) *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*. Prentice Hall Inc.
- [262] Price, F.P., Martin, S.G., Bianchi, J.P. (1956) The structure of polysiloxanes: molecular size and shape of highly crosslinked polymethylsiloxanes in solution. *Journal of Polymer Science*, 22, 41-47.
- [263] Price, F.P., Martin, S.G., Bianchi, J.P. (1956) The structure of polysiloxanes: solvent swelling of soluble polymethylsiloxanes. *Journal of Polymer Science*, 22, 49-54.
- [264] Psaume, R. (1986) Application de la pervaporation au traitement de l'eau potable: élimination de dérivés halogénés à l'état de traces. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (F).
- [265] Psaume, R., Aptel, P., Aurelle, Y., Mora, J.C., Bersillon, J.L. (1988) Pervaporation: importance of concentration polarization in the extraction of trace organics from water. *Journal of Membrane Science*, 36, 373-384.
- [266] Quivoron, C. (1970) Thermodynamique des solutions macromoléculaires. In *Chimie Macromoléculaire*, tome 2, pp 3-63. G. Champetier Ed., Hermann.
- [267] Radovanovich, P., Thiel, S.W., Hwang, S.T. (1990) Transport of ethanol-water dimers in pervaporation through a silicone rubber membrane. *Journal of Membrane Science*, 48, 55-65.
- [268] Raghunath, B., Hwang, S.T. (1992) Effect of boundary layer mass transfer resistance in the pervaporation of dilute organics. *Journal of Membrane Science*, 65, 147-161.
- [269] Raghunath, B., Hwang, S.T. (1992) General treatment of liquid phase boundary layer resistance in the pervaporation of dilute aqueous organics through tubular membranes. *Journal of Membrane Science*, 75, 29-46.
- [270] Rautenbach, R., Albrecht, R. (1985) The separation potential of pervaporation. Part 1: Discussion of transport equations and comparison with reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, 25, 1-23.
- [271] Rautenbach, R., Albrecht, R. (1985) The separation potential of pervaporation. Part 2: Process design and economics. *Journal of Membrane Science*, 25, 25-54.
- [272] Rautenbach, R., Albrecht, R. (1989) *Membrane Processes*. J. Wiley & Sons.
- [273] Rautenbach, R., Herion, C., Franke, M., Abdul-Fattah, A., Asfour, A., Bemquerer-Costa, A., Bo, E. (1988) Investigation of mass transport in asymmetric pervaporation membranes. *Journal of Membrane Science*, 36, 445-462.
- [274] Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K. (1977) *The properties of gases and liquids*. Mac Graw Hill Book Company.
- [275] Rickles, R.N. (1966) Molecular transport in membranes. *Industrial and Engineering Chemistry*, 58, 6, 19-35.
- [276] Robb, W.L. (1968) Thin silicone membranes: their permeation properties and some applications. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 146, 119-135.
- [277] Rogers, C.E. (1965) Solubility and diffusivity. In "Physics and Chemistry of the Organic Solid State", Volume 2. Fox, D., Labes, M.M. and Weissberger, A. Eds. Interscience Publishers.
- [278] Rogers, C.E. (1965) Transport through polymer membranes with a gradient of inhomogeneity. *Journal of Polymer Science*, 10, 93-102.

- [279] Rogers, C.E. (1985) Permeation of gases and vapours in polymers. In *Polymer Permeability*, J. Comyn (Ed.), 11-73. Elsevier Applied Science.
- [280] Rogers, C.E., Stanett, V., Szwarc, M. (1960) The sorption, diffusion and permeation of organic vapors in polyethylene. *Journal of Polymer Science*, 45, 61-82.
- [281] Roth, M. (1990) Solubility parameter of poly(dimethylsiloxane) as a function of temperature and chain length. *Journal of Polymer Science*, 28, 2715-2719.
- [282] Roux, A.H., Desnoyers, J.E. (1987) Association models for alcohol-water mixtures. *Proceedings of the Indian Academy of Science*, 98, 5&6, 435-451.
- [283] Rowlinson, J.S. (1969) *Liquids and liquid mixtures*. Second Edition. Butterworth, London.
- [284] Rumeau, M. (1985) De la microfiltration et l'ultrafiltration à l'osmose inverse. *Informations Chimie*, 258, 123-126.
- [285] Sagert, N.H., Lau, D.W.P. (1986) Limiting activity coefficients for butyl alcohols in water, n-octane, and carbon tetrachloride. *Journal of Chemical Engineering Data*, 31, 475-478.
- [286] Salame, M. (1973) Transport properties of nitrile polymers. *Journal of Polymer Science*, 41, 1-15.
- [287] Saleem, M., Asfour, A. F., De Kee, D., Harrison, B. (1989) Diffusion of organic penetrants through low density polyethylene (LDPE) films: effect of size and shape of the penetrant molecules. *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 617-625.
- [288] Sanchez, I.C., Lacombe, R.H. (1978) Statistical thermodynamics of polymer solutions. *Macromolecules*, 11, 1145-1156.
- [289] Sanders, E.S., Jordan, S.M., Subramanian, R. (1992) Penetrant-plasticized permeation in polymethylmethacrylate. *Journal of Membrane Science*, 74, 29-36.
- [290] Scattergood, E.M., Lightfoot, E.N. (1968) Diffusional interaction in an ion-exchange membrane. *Transactions of the Faraday Society*, 64, 1135-1145.
- [291] Schaetzel, P., Favre, E., Nguyen, Q.T., Néel, J. (1993) Mass transfer analysis of pervaporation through an ion exchange membrane. *Desalination*, 90, p 259-276.
- [292] Schaetzel, P., Favre, E., Perrin, L., Gref, R., Nguyen, Q.T. (1993) Simple mass transfer model based on Stefan-Maxwell equation for pervaporation. *Proceedings ICOM'93 The International Congress on Membranes and Membrane Processes, Heidelberg*, 5, 34.
- [293] Schaetzel, P., Perrin, P., Favre, E., Nguyen, Q.T. (1993) Transfert de matière en pervaporation lorsque l'équilibre est décrit par la relation de Freundlich. *Récents Progrès en Génie des Procédés*. (sous presse).
- [294] Schlissel, P.O., Orth, R.A. (1984) Separation of ethanol / water mixtures by pervaporation through thin composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 17, 109-120.
- [295] Schorsch, G., Léger, L., Cohen-Addad, J.P. (1990) Les silicones. *Pour la Science*, 147, 64-73.
- [296] Schotte, W. (1982) Vapor-liquid equilibrium calculations for polymer solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Process Research and Development*, 21, 289-296.
- [297] Scott, R.L., Magat, M. (1949) Thermodynamics of high-polymer solutions. III. Swelling of cross-linked rubber. *Journal of Polymer Science*, 4, 555-571.
- [298] Seeley, R.D. (1968) Thermodynamic properties and polymer solvent interaction parameters for silicone rubber networks. *Rubber Chemistry and Technology*, 41, 608-620.
- [299] Semmens, M.J., Qin, R., Zander, A. (1989) Using a microporous hollow-fiber membrane to separate VOC's from water. *Journal AWWA*, April, 162-167.
- [300] Sferrazza, R.A., Gooding, C.H. (1988) Prediction of sorption selectivity in pervaporation membranes. *Proceedings 3rd International Conference on the Pervaporation Process in the Chemical Industry*, pp 54-60. Nancy, NJ. R. Bakish (Ed.).
- [301] Sfirakis, A., Rogers, C.E. (1981) Sorption and diffusion of alcohols in amorphous polymers. *Polymer Engineering and Science*, 21, 9, 542-547.
- [302] Shah, V.M., Hardy, B.J., Stern, S.A. (1986) Solubility of carbon dioxide, methane and propane in silicone polymers: effect of polymer side chains. *Journal of Polymer Science*, 24, 2033-2047.
- [303] Sheehan, C.J., Bisio, A.L. (1966) Polymer-solvent interaction parameters. *Rubber Chemistry and Technology*, 39, 149-192.

- [304] Shih, H., Flory, P.J. (1972) Equation of state parameters for poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*, 5, 758-761.
- [305] Silberberg, A. (1970) Polymer solutions. *Discussions of the Faraday Society*, 49, 162-171.
- [306] Soltanieh, M., Gill, W.N. (1981) Review of reverse osmosis membranes and transport models. *Chemical Engineering Communications*, 12, 279-363.
- [307] Sorensen, J.M., Arlt, W. (1977) Liquid-liquid equilibrium data collection. Binary systems (1). DECHEMA Chemistry Series, Dechema Ed.
- [308] Southern, E., Thomas, A.G. (1980) Diffusion of water in rubbers. ACS Symposium Series "Water in Polymers", S.P. Rowland Ed. 127, 375-386.
- [309] Spivey, J.J. (1988) Recovery of volatile organics from small industrial sources. *Environmental Progress*, 7,1, 31-40.
- [310] St Pierre, L.E., Dewhurst, H.A., Bueche, A.M. (1959) Swelling and elasticity of irradiated polydimethylsiloxanes. *Journal of Polymer Science*, 36, 105-111.
- [311] Stanett, V., Williams, J.L. (1965) The permeability of poly(ethyl methacrylate) to gases and water vapor. *Journal of Polymer Science*, 10, 45-59.
- [312] Stanett, V., Yasuda, H. (1963) Liquid versus vapor permeation through polymer films. *Polymer Letters*, 1, 289-293.
- [313] Starkweather, H.W. (1963) Clustering of water in polymers. *Polymer Letters*, 1, 133-138.
- [314] Stauffer, D. (1985) *Introduction to Percolation Theory*. Taylor & Francis, London.
- [315] Stein, J., Prutzman, L.C. (1988) Stress relaxation studies of model silicone RTV networks. *Journal of Applied Polymer Science*, 36, 511-521.
- [316] Steinhauser, H., Schneider, W., Ellinghorst, G. (1993) Concentration dependence of partial fluxes of different types of pervaporation membranes. Proceedings 6th International Conference on Pervaporation in Chemical Industry, Ottawa, Canada. Bakish Materials Corporation.
- [317] Stephenson, R., Stuart, J., Tabak, M. (1984) Mutual solubility of water and aliphatic alcohols. *Journal of Chemical Engineering Data*, 29, 287-290.
- [318] Sugamiya, K. (1977) Polar effect in free volume theory for polymer solution thermodynamics. *Die Makromolekulare Chemie*, 178, 565-581.
- [319] Summers, W.R., Tewari, Y.B., Schreiber, H.P. (1972) Thermodynamic interaction in polydimethylsiloxane-hydrocarbon systems from gas-liquid chromatography. *Macromolecules*, 5, 1, 12-16.
- [320] Suwandi, M.S., Stern, S.A. (1973) Transport of heavy organic vapors through silicone rubber. *Journal of Polymer Science*, 11, 663-681.
- [321] Takagi, S., Kimura, T. (1978) Exact form of enthalpy of dilution of polymer solutions expressed in terms of concentration-dependent Flory-Huggins interaction parameter. *Die Makromolekulare Chemie*, 179, 557-560.
- [322] Takegami, S., Yamada, H., Tsujii, S. (1992) Pervaporation of ethanol/water mixtures using novel hydrophobic membranes containing polydimethylsiloxane. *Journal of Membrane Science*, 75, 93-105.
- [323] Tasaka, M., Mizuta, T., Sekiguchi, O. (1990) Mass transfer through polymer membranes due to a temperature gradient. *Journal of Membrane Science*, 54, 191-204.
- [324] te Hennepe, H.J.C., Bargeman, D., Mulder, M.H.V., Smolders, C.A. (1987) Zeolite-filled silicone rubber membranes. Part I Membrane preparation and pervaporation results. *Journal of Membrane Science*, 35, 39-55.
- [325] Thomas, A.G., Muniandy, K. (1987) Adsorption and desorption of water in rubbers. *Polymer*, 28, 408-415.
- [326] Tseng, C.M., El-Aasser, M.S., Vanderhoff, J.W. (1986) Optimization of polymer-solvent interaction in a multisolvent system by the UNIFAC group contribution method. *Journal of Applied Polymer Science*, 32, 5007-5019.
- [327] Tseng, H.S., Lloyd, D.R. (1985) Correlation of solubility in polydimethylsiloxane and polyisobutylene systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 30, 307-315.
- [328] Tyagi, O.S., Deshpande, D.D. (1989) Simple dilatometer for polymer density and thermal expansivity measurements. *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 2041-2050.

- [329] van Amerongen, G.J. (1964) Diffusion in elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 37, 1065-1152.
- [330] van den Berg, G.B., Smolders, C.A. (1992) Diffusional phenomena in membrane separation processes. *Journal of Membrane Science*, 73, 103-118.
- [331] van Krevelen, D.W. (1976) *Properties of Polymers*. Elsevier Ed. New York.
- [332] Vasquez-Gonzalez, M.I., Serrano, F. (1992) Parameters that may influence the correction factor in membranes subjected to thermal gradients. *Separation Science and technology*, 27, 8&9, 1115-1123.
- [333] Vignes, A. (1966) Diffusion in binary solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 2, 189-199.
- [334] Vrentas, J.S., Liu, H.T., Duda, J.L. (1980) Effect of solvent size on diffusion in polymer-solvent systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 25, 1793-1797.
- [335] Vrentas, J.S., Liu, H.T., Duda, J.L. (1980) Estimation of diffusion coefficients for trace amounts of solvents in glassy and molten polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 25, 1297-1310.
- [336] Vrentas, J.S., Vrentas, C.M. (1990) Influence of solvent size on the diffusion process for polymer-solvent systems. *Journal of Polymer Science*, 28, 379-383.
- [337] Walas, S. M. (1985) *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth Publishers.
- [338] Watson, J.M., Payne, P.A. (1990) A study of organic compound pervaporation through silicone rubber. *Journal of Membrane Science*, 49, 171-206.
- [339] Watson, J.M., Zhang, G.S., Payne, P.A. (1992) The diffusion mechanism in silicone rubber. *Journal of Membrane Science*, 73, 55-71.
- [340] Weller, S., Steiner, W.A. (1950) Engineering aspects of separation of gases. Fractional permeation through membranes. *Chemical Engineering Progress*, 46, 11, 585-590.
- [341] Wesselingh, J.A., Krishna, R. (1990) *Mass Transfer*. Ellis Horwood Series in Chemical Engineering. Ellis Horwood Ed.
- [342] Wesslein, M., Heintz, A., Reinhardt, G.A., Lichtenhaler, R.N. (1990) Pervaporation of binary and multicomponent mixtures using PVA membranes: experiments and model calculations. Proceedings 3rd International Conference on Pervaporation in Chemical Industry, pp 172-180. Englewood, N.J. Bakish Materials Corporation.
- [343] Wijmans, J.G., Kaschemekat, J., Davidson, J.E., Baker, R.W. (1990) Treatment of organic contaminated wastewater streams by pervaporation. *Environmental Progress*, 9, 4, 262-268.
- [344] Wilkens, J.B., Long, F.A. (1957) A free-volume model for diffusion of small molecules in polymers. *Transactions of the Faraday Society*, 53, 1146-1147.
- [345] Windmöller, D., Galembeck, F. (1992) Pervaporation of ethanol and acetone above normal boiling temperatures. *Separation Science and technology*, 27, 10, 1183-1196.
- [346] World Health Organization. Environmental Health Criteria 65: Butanol four isomers. WHO, Geneva, 1987.
- [347] Yasuda, H., Stanett, V. (1962) Permeation, solution and diffusion of water in some high polymers. *Journal of Polymer Science*, 57, 907-923.
- [348] Yeom, C.K., Huang, R.Y.M. (1992) Modelling of the pervaporation separation of ethanol-water mixtures through crosslinked poly(vinyl alcohol) membrane. *Journal of Membrane Science*, 67, 39-55.
- [349] Yerrick, K.B., Beck, H.N. (1964) Solvent resistance of silicone elastomers: solvent-polymer interactions. *Rubber Chemistry and Technology*, 37, 261-267.
- [350] Yilmaz, L., McHugh, A.J. (1986) Analysis of nonsolvent-solvent-polymer phase diagrams and their relevance to membrane formation modeling. *Journal of Applied Polymer Science*, 31, 997-1018.
- [351] Yoshikawa, M., Matsuura, T. (1992) A calorimetric study of various alcohols in a poly(dimethylsiloxane) membrane. *Polymer*, 33, 21, 4656-4658.
- [352] Yoshikawa, M., Matsuura, T., Cooney, D. (1991) Studies on the state of permeant in the membrane and its effect on pervaporation phenomena. *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 1417-1421.

- [353] Zeck, S. (1993) The effects of thermodynamic data on the design and operation of distillation columns. *International Chemical Engineering*, 33, 2, 184-196.
- [354] Zhu, C.L., Yuang, C.W., Fried, J.R., Greenberg, D.B. (1983) Pervaporation membranes: a novel separation technique for trace organics. *Environmental Progress*, 2, 2, 132-143.
- [355] Zielinski, J.M., Duda, J.L. (1992) Predicting polymer-solvent diffusion coefficients using free volume theory. *AIChE Journal*, 38, 3, 405-415.
- [356] Zimm, B.H., Lundberg, J.L. (1956) Sorption of vapors by high polymers. *Journal of Physical Chemistry*, 60, 425-428.

ANNEXES

Listes des travaux se rapportant à ce travail

Favre, E., Nguyen, Q.T., Schaetzel, P., Clément, R., Néel, J. (1993) Sorption of organic solvents into dense silicone membranes: I Validity and limitations of Flory-Huggins theory. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **89**, 24, 4339-4346.

Favre, E., Clément, R., Nguyen, Q.T., Schaetzel, P., Néel, J. (1993) Sorption of organic solvents into dense silicone membranes: II Development of a new approach based on a clustering hypothesis for associated solvents. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **89**, 24, 4347-4353.

Favre, E., Schaetzel, P., Nguyen, Q.T. (1993) Adsorption d'hydrocarbures en phase gazeuse par des adsorbants minéraux. Un modèle mécanistique simple et son application à la description d'isothermes. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **317**, II, 1555-1560.

Favre, E., Schaetzel, P., Nguyen, Q.T., Néel, J. (1994) Sorption of gases into glassy polymers: a probabilistic model. *Die Makromolekulare Chemie*, **3**, 13-18.

Favre, E., Nguyen, Q.T., Schaetzel, P., Clément, R., Néel, J. Sorption, diffusion and vapor permeation of various solvents through dense silicone membranes. Soumis au *Journal of Membrane Science*.

Schaetzel, P., Perrin, L., Favre, E., Nguyen, Q.T. (1993) Transfert de matière en pervaporation lorsque l'équilibre est décrit par la relation de Freundlich. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, **17**, 7, 171-176. A. Storck et G. Grévillet (Eds), Technique et Documentation, Lavoisier.

Schaetzel, P., Favre, E., Nguyen, Q.T., Néel, J. (1993) Mass transfer analysis of pervaporation through an ion exchange membrane. *Desalination*. **90**, p 259-276.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o o o

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame ESCOUBES Marielle, Directeur Recherches, Université Claude
Bernard Villeurbanne,**

**Monsieur APTEL Philippe, Professeur, Université Paul Sabatier
Toulouse.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur FAVRE Eric

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Modélisation de l'équilibre de sorption et du transfert de matière
dans des membranes à base de polydiméthylsiloxane : application à
l'extraction d'alcanols de solutions aqueuses par pervaporation"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"GENIE des PROCÉDES"**



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Fait à Vandoeuvre le, **11 Janvier 1994**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS

