



HAL
open science

Conception de membranes performantes pour l'extraction d'éthanol de l'éthyltertiobutyl-éther par évaporation : réalisation et étude de membranes denses et asymétriques à partir d'alliages de polymères

Irwan Noezar

► **To cite this version:**

Irwan Noezar. Conception de membranes performantes pour l'extraction d'éthanol de l'éthyltertiobutyl-éther par évaporation : réalisation et étude de membranes denses et asymétriques à partir d'alliages de polymères. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994. Français. NNT : 1994INPL026N . tel-01751331

HAL Id: tel-01751331

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751331>

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

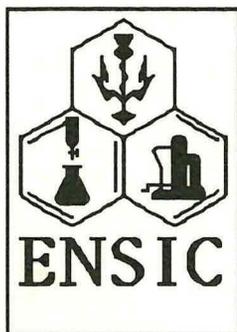
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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>

96 INPLOZGN



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES INDUSTRIES CHIMIQUES

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
IN^{PL}

2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

THESE

présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés

par

Irwan NOEZAR

**CONCEPTION DE MEMBRANES PERFORMANTES POUR
L'EXTRACTION D'ETHANOL - DE L'ETHYLTERTIUBUTYL ETHER
PAR PERVAPORATION**

**REALISATION ET ETUDE DE MEMBRANES DENSES ET ASYMETRIQUES A
PARTIR D'ALLIAGES DE POLYMERES**

Soutenu publiquement le 16 février 1994

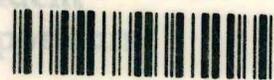
MEMBRES DU JURY

Président

Rapporteur

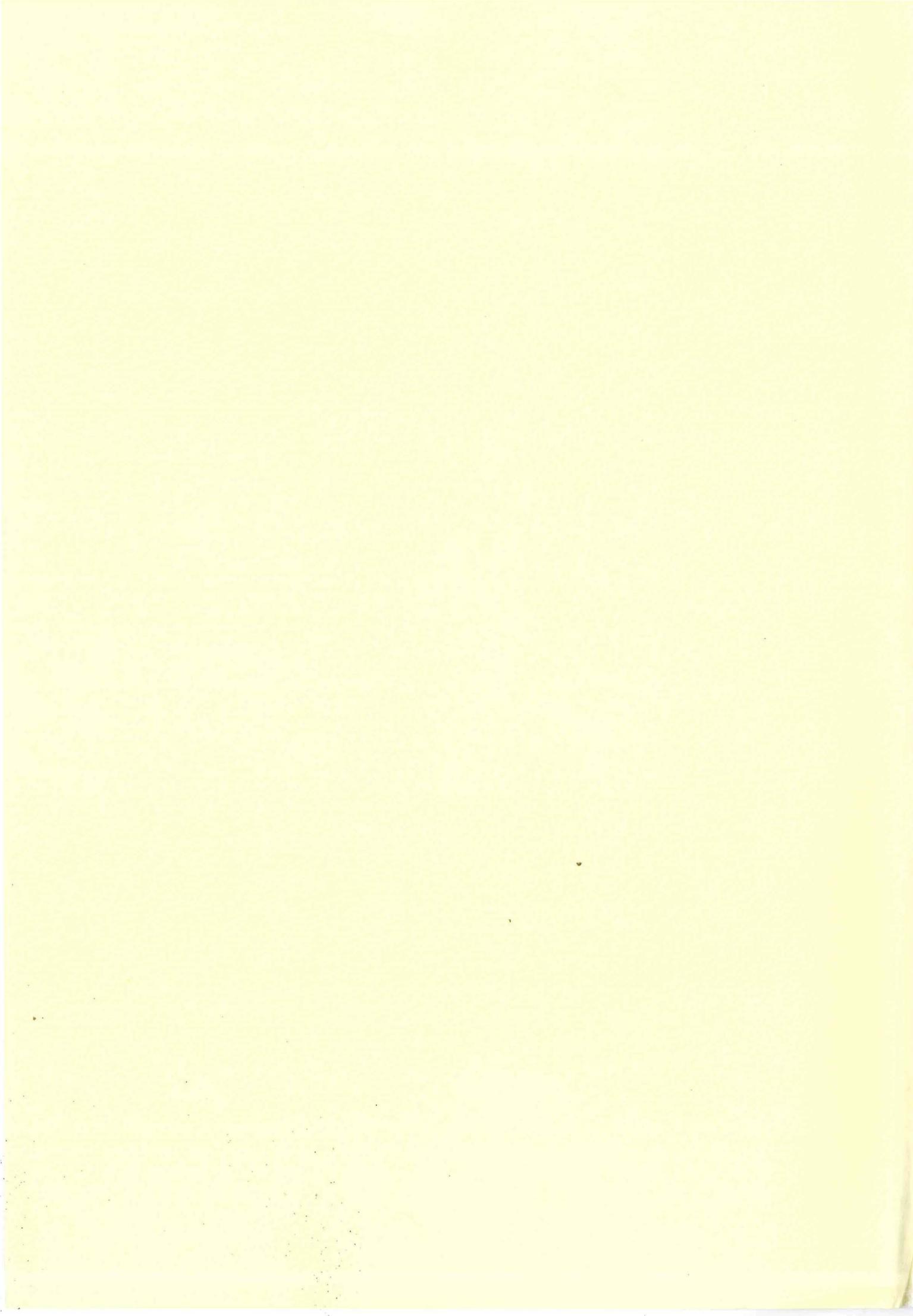
Examinateurs

Invités



D 136 001403 8

• Mr. Jean NEEL
: Mr. Pierre SCHAEZEL
: Mr. Jean Michel BAUER
: Mr. Quang Trong NGUYEN
: Mr. Robert CLEMENT
: Mr. Hariadi P. SOEPANGKAT
: Mr. Christian STREICHER



**A la mémoire de mon père
A Uni, Rully, Mira pour leur
patience et leurs encouragements
A tous ceux qui mes sont chers**

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

[M] 1994 NOEZAR, I.

THESE

présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés

par

Irwan NOEZAR

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

CONCEPTION DE MEMBRANES PERFORMANTES POUR L'EXTRACTION D'ETHANOL - DE L'ETHYLTERTIIBUTYL ETHER PAR PERVAPORATION

REALISATION ET ETUDE DE MEMBRANES DENSES ET ASYMETRIQUES A
PARTIR D'ALLIAGES DE POLYMERES

Soutenue publiquement le 16 février 1994

MEMBRES DU JURY

Président	:	Mr. Jean NEEL
Rapporteurs	:	Mr. Pierre SCHAETZEL
	:	Mr. Jean Michel BAUER
Examineurs	:	Mr. Quang Trong NGUYEN
	:	Mr. Robert CLEMENT
Invités	:	Mr. Hariadi P. SOEPANGKAT
	:	Mr. Christian STREICHER

REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jean NEEL pour m'avoir accueillie au sein de son équipe de recherche et a accepté d'en présider la commission d'examen.

J'adresse, à plusieurs titres, mes plus vifs remerciements à Monsieur Quang Trong NGUYEN, qui se résume en une phrase: "il m'a appris le métier" Son enthousiasme permanent et son appui moral ont été réconfort de tous les instants.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Robert CLEMENT, Maître de Conférences à l'ENSIC qui m'a constamment prodigué encouragements et conseils, y compris lors de la rédaction de cette thèse et d'avoir accepté de participer à ce jury.

Que Messieurs le Professeur Pierre SCHAEZEL, de l'IUT-Génie Chimique de Caen et Jean Michel BAUER, Coordinateur Scientifique de Carbone-Lorraine (PECHINEY) qui ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse, et de participer au jury de thèse, trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je voudrais aussi remercier Messieurs le Professeur Hariadi P.SOEPANGKAT, Ambassadeur d'Indonésie pour l'UNESCO et Christian STREICHER de l'Institut Français du Pétrole d'avoir aimablement accepté de participer en tant que membres invités.

Je voudrais remercier le Gouvernement de la République d'Indonésie et de Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire de l'ENSIC, ainsi le Département du Génie Chimique - ITB et tous mes amis pour l'aide financière octroyée durant la période de mes études.

J'associe à ces remerciements Messieurs H. LENDA , G. DELAVEAU, pour leurs indispensable concours.

Enfin, je souhaiterais exprimer ma pensée chaleureuse et amicale à tous les membres du laboratoire pour leur aide durant mon séjour.

RESUME

Le présent travail concerne la conception de matériaux et membranes qui peuvent être utilisés pour l'extraction d'éthanol de l'éthyltertiobutyl éther, un additif anti détonnant de l'essence à fort potentiel de développement.

Des tests de sélection réalisés parmi certains polymères disponibles nous ont conduit à étudier en détails des matériaux à base d'alliages de polymères et en particulier ceux qui contiennent un ester cellulosique. En ce qui concerne le deuxième composant de l'alliage, les meilleurs résultats de perméabilité ont été obtenus avec des polymères ou copolymères contenant des groupes accepteurs de liaisons hydrogène (bases de Lewis). La haute sélectivité donnée par le composant cellulosique de l'alliage n'est que faiblement affectée par la présence du composant de type base de Lewis. La stabilité de l'alliage a été étudiée. Des mesures de sorption ont été effectuées et leurs résultats sont modélisés à l'aide des équations de Flory - Huggins. Ces équations de sorption étant connues, la prédiction du flux de pervaporation peut être réalisée au moyen du modèle de Long dans le cas de l'éthanol et de corrélations empiriques dans le cas de l'ETBE.

Enfin, des membranes asymétriques ont été préparées, à partir des alliages les plus performants, par la technique dite "d'évaporation-coagulation". Des membranes auto-supportées ayant de bonnes propriétés ont ainsi été obtenues.

Mots clés :

Pervaporation - séparation organique-organique - membranes - alliage de polymères - matériaux cellulosiques - extraction d'éthanol - corrélations structure-propriétés - membranes asymétriques.

ABSTRACT

This work deals with the design of polymer materials and membranes which can be used in the extraction of ethanol from ethyltertiobutylether (ETBE). The latter component is an octane enhancer of great potentiality in oil industries.

The screening tests on existing polymer materials led us to investigate in details polymer blends, especially those containing a cellulose ester. As a second polymer, polymer or copolymers containing Hydrogen-bond accepting groups (Lewis base groups) showed the best ability to give rise to membranes of high permeability. The high selectivity imported to the blend materials by cellulose esters components was only slightly affected by the presence of the Lewis-base component. The stability of the blends in the test mixture was studied. Sorption experiments were performed and their results modelled on the basis of Flory-Huggins theory. From the sorption equations, the permeation fluxes can be predicted by using the Long model in the case of ethanol and empirical correlations in the case of ETBE.

Finally, the design of asymmetric membranes from the blend materials which gave the best performances was carried out by using the evaporation-coagulation technique. Self-supporting membranes of good overall properties were then obtained.

Keywords :

Pervaporation - Ethanol/ETBE separation - Polymer blends - Cellulosic materials - Structure-Properties relationships - Asymmetric membranes.

TABLE DE MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : GENERALITES	3
1.1 PROCÉDES DE SEPARATION UTILISANT UNE MEMBRANE	3
1.2 LA PERVAPORATION	6
1.3 LES MEMBRANES EN PERVAPORATION	9
1.4 APPLICATIONS DE LA PERVAPORATION	11
BIBLIOGRAPHIE	14
CHAPITRE 2 : SELECTION DE MATERIAUX	15
2.1 RELATIONS ENTRE LES CARACTERISTIQUES D'UN POLY- MERE ET SES PROPRIETES DE TRANSFERT	16
2.2 UTILISATION DE LA NOTION DE PARAMETRE DE SOLUBI- LITE	18
2.3 TECHNIQUES EXPERIMENTALES	22
° Préparation de membranes denses	22
° Pervaporation	22
2.4 EXAMEN DE MATERIAUX DISPONIBLES AU LABORATOIRE	22
2.5 ESSAIS SUR DES FILMS ALLIANT DU TRIACETATE DE CELLULOSE A DU POLYETHYLENE GLYCOL	26
2.6 ESSAIS SUR DE FILMS ALLIANT DU POLYETHERIMIDE A DE LA POLY(4-VINYLPYRIDINE)	27
2.7 EXPLOITATION DES PARAMETRES DE SOLUBILITE	28
2.8 CONCLUSION	31
BIBLIOGRAPHIE	32
CHAPITRE 3 : MELANGES DE POLYMERES	33
3.1 CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LA MISCIBILITE DES POLYMERES	33
3.2 GENERALITES SUR LA SORPTION DES LIQUIDS DANS LES POLYMERES	40
3.3 MODELISATION DES PROCESSUS DE SORPTION ET DE TRANSFERT DE MATIERE EN PERVAPORATION	43
3.4 TECHNIQUES EXPERIMENTALES	45
° Préparation des membranes alliages de polymères réticulés	45

◦ Préparation de polymères réticulés utilisant un copolymère VP/VAc partiellement hydrolysé et l'AC	45
◦ Sorption et désorption	46
◦ Mesure de densité	46
◦ Mesure de la température de transition vitreuse (Tg) par calorimétrie différentielle (DSC)	47
◦ Microscopie électronique à balayage (MEB)	47
3.5 RESULTATS ET DISCUSSION	47
3.5.1 Cas de mélanges binaires de polymères	48
3.5.2 Cas des mélanges ternaires de polymères	49
3.5.3 Relation entre le gonflement et les performances des membranes	54
3.5.4 Stabilité des membranes constituées d'alliages ternaires	59
3.5.5 Température de transition vitreuse	62
3.5.6 Stabilisation des alliages par traitement réticulant	65
3.5.7 Le modèle de sorption	69
3.5.8 Modélisation du flux de matière	73
3.6 CONCLUSION	78
BIBLIOGRAPHIE	80
CHAPITRE 4 : ETUDE DE MEMBRANES ASYMETRIQUES FORMEES A PARTIR D'UN MELANGE EQUIPONDERAL D'ACETATE DE CELLULOSE ET DE POLY(VINYLPYRROLIDONE-co-VINYLACETATE)	83
4.1 STRUCTURE ET MECANISME DE FORMATION DES MEMBRANES POLYMERIQUES OBTENUES PAR COAGULATION	84
4.2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES	91
◦ Préparation des membranes asymétriques	91
◦ Mesure de la vitesse d'évaporation du solvant des collodions utilisés pour la fabrication des membranes asymétriques	92
◦ Caractérisation des membranes par microscopie électronique à balayage	92
◦ Détermination du diagramme de phase	92
4.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS	93
4.3.1 Influence du délai d'évaporation préalable du film de collodion	94
4.3.2 Influence de la concentration initiale en polymère	98
4.3.3 Membranes asymétriques à base de triacétate de cellulose	102
4.3.4 Formation de membranes asymétriques à partir de solutions de mélanges de polymère . Relation entre les propriétés du ternai-	104

re polymères-dioxane-eau et la morphologie des membranes obtenues	
4.4 CONCLUSION	118
BIBLIOGRAPHIE	119
CONCLUSION	121
ANNEXES	
ANNEXE 1 : FORMULES CHIMIQUES DES COMPOSANTS UTILISES	
ANNEXE 2 : °REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU MONTAGE EXPERIMENTAL DE PERVAPORATION	
°REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN CELLULE DE PERVAPORATION	

INTRODUCTION

Introduction

La société actuelle est très sensible aux problèmes de pollution de l'environnement. Une des principales causes de la pollution atmosphérique vient du tétraéthyle de plomb qui est utilisé comme additif anti détonnant dans les carburants à indice d'octane élevé. Afin de réduire l'émission de ce polluant, les principaux groupes pétrochimiques recherchent activement des substituants du tétraéthyle de plomb capables d'améliorer l'indice d'octane des essences sans introduire une pollution de l'air. Une famille de produits aptes à tenir ce rôle d'anti détonnants dans les moteurs à explosion retient particulièrement l'attention des industriels du pétrole : il s'agit d'éthers tertioalkyliques tels que le méthyltertiobutyl éther (MTBE), l'éthyltertiobutyl éther (ETBE) ou le tertioamylméthyl éther (TAME).

Parmi ces produits, l'ETBE apparaît comme étant l'adjuvant le plus intéressant sur le plan national. En effet, sa production peut être réalisée en faisant réagir l'isobutène, issu des coupes C₄ des raffineries, avec l'éthanol. Or, ce dernier peut être obtenu par fermentation de sous-produits de l'industrie agricole, ce qui valoriserait cette filière tout en réduisant la consommation de pétrole.

La production industrielle de cet éther est réalisée par synthèse chimique selon une réaction équilibrée entre l'isobutène et l'éthanol. Afin de déplacer la réaction, l'éthanol doit être ajouté en excès. La séparation ultérieure des composants du mélange réactionnel par distillation conduit à une composition azéotrope contenant 21 % d'alcool. Cette étape de séparation imposerait soit de fonctionner sous pression réduite ou d'introduire un tiers corps dans le mélange pour franchir la composition azéotrope par distillation. Ces deux solutions conduisent à un important surcoût de production de l'éther et rendent actuellement cet adjuvant difficilement défendable du point de vue économique.

La technique de pervaporation récemment développée offre un moyen de séparation non polluant et économique des mélanges azéotropiques. Si plusieurs études ont été effectuées en vue d'apprécier la faisabilité technico-économique de cette technique dans le fractionnement des azéotropes issus de la production d'éthers tertiobutyliques, aucune n'a abouti à des réalisations

industrielles. Ceci est principalement dû à l'absence de membranes performantes pour ce type de fractionnement. En effet, les membranes de pervaporation sont, jusqu'à présent, exclusivement développées pour le fractionnement de mélanges hydro-organiques. Les membranes les plus performantes vis-à-vis de la déshydratation des solvants organiques, c'est-à-dire celles qui sont dérivées de l'acétate de cellulose ou de l'alcool polyvinylique se sont avérées non adaptées au fractionnement des mélanges entièrement organiques tel que ceux qu'il faut séparer lors de la production d'éthers à chaînes alkyles très ramifiées.

Le travail que j'ai entrepris s'inscrit dans ce cadre. L'objectif fixé était de mettre au point de nouveaux matériaux et de nouvelles membranes possédant de bonnes performances vis-à-vis du fractionnement du mélange éthanol-éthyltertiobutyl éther. Il ne s'agissait pas d'aboutir à une membrane unique, car l'optimisation d'un procédé global incluant la technique de pervaporation sera plus efficace si l'on dispose d'une gamme de membranes ayant des propriétés différentes. En effet, dans la recherche de membranes appropriées on est souvent confronté au dilemme qui consiste à choisir entre l'amélioration de l'une ou l'autre des deux caractéristiques principales de la membrane, à savoir la sélectivité ou le flux transmembranaire.

Après un bref rappel concernant quelques généralités relatives aux procédés de séparations usuels qui mettent en œuvre des films membranaires, nous exposerons dans un premier chapitre le principe sur lequel repose la séparation de composés liquides par pervaporation et nous indiquerons aussi quels sont les domaines d'application de cette technique. Dans le deuxième chapitre nous essayerons de dégager les critères sur lesquels il est possible de s'appuyer pour sélectionner un matériau membranaire doué de propriétés sélectives vis-à-vis du mélange éthanol-éthyltertiobutyl éther. L'objectif du troisième chapitre visera principalement à optimiser les performances des matériaux ainsi détectés. Il s'agira plus particulièrement de tenter d'augmenter le flux transmembranaire en réalisant des mélanges d'esters cellulosiques, très sélectifs et peu perméables, avec divers additifs polymères possédant un bon pouvoir plastifiant, sans pour autant trop abaisser la qualité du perméat obtenu. Il s'agira également de stabiliser les formulations ainsi mises au point en réticulant les matériaux correspondant afin de les rendre insolubles dans le milieu à traiter. Enfin, dans le quatrième chapitre, nous tenterons d'examiner dans quelle mesure il est possible d'obtenir des films auto supportés à structure asymétrique au moyen d'une technique

d'élaboration dite "d'évaporation-coagulation". Les paramètres gouvernant la fabrication de ces structure particulièrement perméables seront alors étudiés et les morphologies obtenues seront discutées dans le contexte de la littérature.

Chapitre 1
GENERALITES

Chapitre 1

Généralités

Dans ce chapitre, nous présentons brièvement les procédés de séparation à base de membranes les plus connus, pour ensuite discuter plus en détail de la technique concernée par ce travail : la pervaporation.

Nous aborderons également l'influence de différents facteurs, tels que la nature et la structure des membranes, afin de mieux comprendre sur quels principes est basée la séparation d'un mélange liquide organique; avant de nous intéresser à une application particulière : le fractionnement de mélanges éthanol (EtOH) - éthyltertiobutyl éther (ETBE).

1.1. PROCÉDES DE SEPARATION UTILISANT UNE MEMBRANE

La séparation d'espèces chimiques, observée dans les procédés à membranes, résulte de la migration compétitive de ces entités à travers un film appelé "membrane". La vitesse de transport de chacune de ces espèces est gouvernée par différents paramètres qui déterminent localement les flux des composés i et j à séparer, à savoir :

- les forces motrices appliquées : F_i et F_j
- les mobilités de i et j : u_i et u_j
- les concentrations : C_i et C_j

ainsi les flux de ces espèces peut s'écrire en l'absence de phénomène de couplage

$$J_i = u_i \cdot C_i \cdot F_i \quad \text{et} \quad J_j = u_j \cdot C_j \cdot F_j$$

Il est important de noter que les techniques de séparation à base de membranes sont en général classées suivant la nature des forces motrices (F_i et F_j) qui contrôlent le transport selon qu'elles proviennent des gradients de température, d'activité chimique, de potentiel électrique, de pression, s'exerçant entre les deux faces de la membrane. D'autres types de classements peuvent toutefois être observés : famille de membrane utilisée, taille des

espèces à séparer , nature des phases en présence de part et d'autre de la membrane , ...

Le tableau 1.1. permet de visualiser les différences entre les principaux procédés de séparation utilisant une membrane.

Tableau 1.1 : Principaux procédés industriels de séparation à membrane.

Procédé de séparation	Nature des phases charge/perméat	Type de membrane	Force motrice	Applications du procédé
microfiltration	liquide/liquide	microporeuse	gradient de pression (10-500 kPa)	filtration stérile clarification
ultrafiltration		microporeuse	gradient de pression (0,1-1 MPa)	séparation de macromolécules en solution
osmose inverse		dense	gradient de pression (2-10 MPa)	séparation de sels et petits solutés de l'eau
dialyse		microporeuse	gradient de concentration	séparation de sels et solutés de petites masses de solution de macromolécules
electrodialyse		dense et ionique	différence de potentiel électrique	désalination de solutions contenant des ions
perméation gazeuse	gaz/gaz	dense	gradient de potentiel chimique	séparation de mélanges gazeux
pervaporation	liquide/vapeur	dense	gradient de potentiel chimique	séparation de mélanges liquides
distillation membranaire		microporeuse	gradient de potentiel chimique	désalination de solutions aqueuses

1.2 LA PERVAPORATION (1-5)

En 1906, Kahlenberg rapporte pour la première fois la possibilité de séparer un mélange liquide d'hydrocarbure et d'alcool sur une membrane de caoutchouc non poreuse. Mais c'est Kober qui en 1917 utilise le terme de "pervaporation", puis cette technique de séparation sombre dans l'oubli pendant une trentaine d'années avant que, dans les années 50, Binning et ses collaborateurs étudient plus précisément ce procédé et déposent plusieurs brevets.

Malheureusement, faute de membranes très performantes, cette technique n'aura pas de suites industrielles immédiates. Ce n'est que quelques années plus tard que Néel et coll. mettent en évidence l'intérêt de l'utilisation de membranes hydrophiles pour le fractionnement des azéotropes hydro-organiques, notamment éthanol-eau. Depuis les années 70, l'intensification du développement de la pervaporation, liée essentiellement à la résolution de problèmes énergétiques, a attiré les industriels, provoquant ainsi une large augmentation de la littérature s'y rapportant.

La pervaporation est une technique de fractionnement par membrane, de mélanges liquides, se produisant avec changement d'état physique des composés transférés. La figure 1.1 schématise son principe.

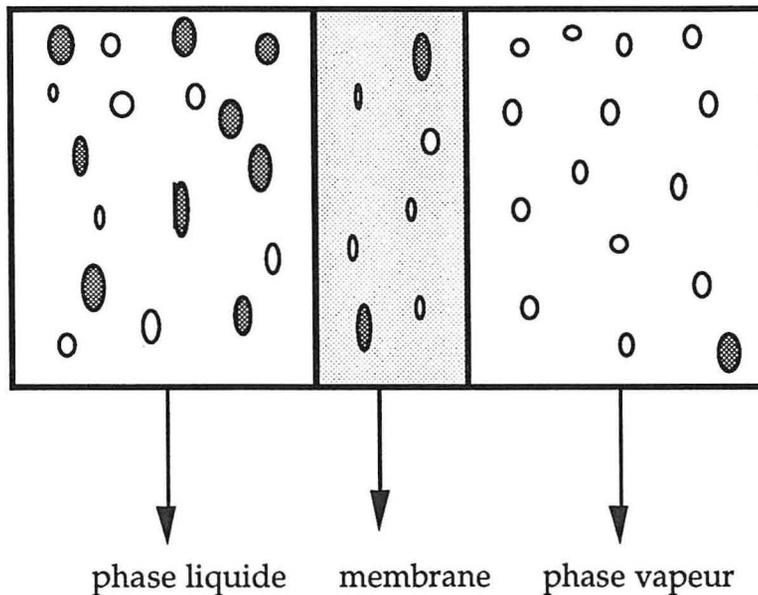


Figure 1.1 : Représentation schématique du fonctionnement d'une membrane de pervaporation.

Elle est basée sur les différences de solubilité et de diffusivité des constituants d'un mélange à séparer, dans un matériau dense. La force motrice qui induit le transfert de matière à travers ce matériau appelé "membrane" est un gradient de potentiel chimique créé artificiellement entre les deux faces de la barrière permselective. Le flux de matière résultant sera d'autant plus grand que le gradient de potentiel chimique sera élevé, c'est pour cette raison que l'on maintient, comme le montre la figure 1.2 le compartiment aval de la membrane sous très basse pression, le potentiel chimique pouvant y être considéré comme nul.

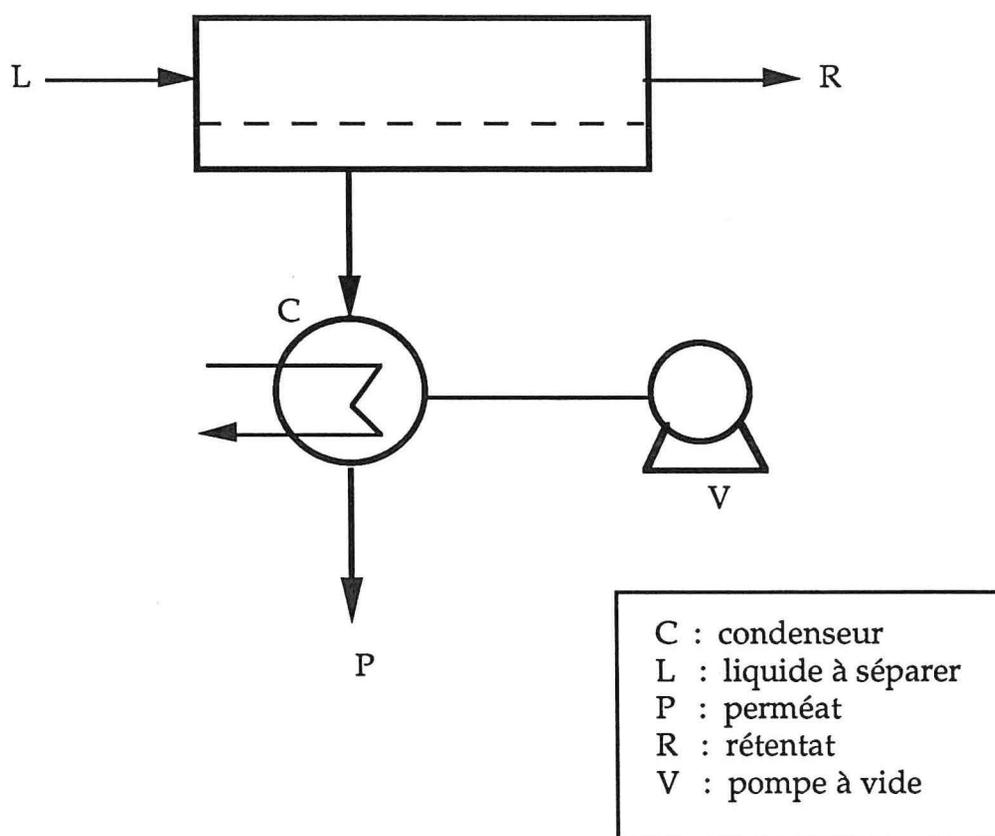


Figure 1.2 : Représentation schématique d'une installation type de pervaporation.

Ce flux transmembranaire, ainsi que la sélectivité observés lors de la séparation sont les deux grandeurs importantes qui caractérisent les performances des membranes en pervaporation.

En ce qui concerne la sélectivité, plusieurs définitions coexistent dans la littérature , mais par analogie avec la distillation, l'expression la plus

ancienne, dûe à la volatilité relative des différentes espèces présentent, peut s'exprimer ainsi :

$$\alpha = \frac{C'}{C} \frac{1-C}{1-C'} \quad (1.1)$$

où C' est la fraction massique aval du composé préférentiellement transféré
 C est la fraction massique de ce même composé dans la charge traitée.

Un second type d'expression de la sélectivité se rencontre également, chez certains auteurs , elle peut-être obtenue, en utilisant les mêmes notation que pour le calcul de α , par le rapport suivant (facteur d'enrichissement) :

$$\beta = \frac{C'}{C} \quad (1.2)$$

Ce facteur peut être utilisé dans le calcul d'un l'indice de production, I , qui donne une estimation de la capacité de production de la membrane pour un mélange considéré.

$$I = J (\beta - 1) \quad (1.3)$$

Dans cette expression, J représente le flux massique de pervaporat.
Nous utilisons aussi dans ce travail la teneur en masse du composé préférentiellement transféré dans le perméat pour caractériser la sélectivité. Ce paramètre présente l'avantage de permettre une appréhension directe de la qualité du pervaporat obtenu.

Quant au flux de perméat J , on l'exprime le plus souvent sous la forme d'un flux massique étant donné le changement d'état physique qui se produit lors de l'opération de séparation. Les unités le quantifiant peuvent quelquefois se révéler relativement exotiques , il est cependant courant d'exprimer le flux en $\text{kg. m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, unité facile à appréhender.

Il est bien évident que des flux et sélectivité élevés sont les caractéristiques recherchées pour viabiliser l'industrialisation d'une membrane, néanmoins d'autres facteurs tels la stabilité des films formés, leur faisabilité, leur coût de production, ... , sont très loin d'être négligeables.

Si l'on désire s'intéresser de plus près au mécanisme du transfert de matière lors de la pervaporation, on se rend très rapidement compte qu'il s'agit d'un phénomène très complexe difficile à décrire simplement.

Un modèle dit de "solution-diffusion" se rencontre néanmoins fréquemment dans la littérature pour décrire de façon très simplifiée ce mécanisme.

Le passage d'une molécule, de la charge au perméat, est supposé avoir lieu en trois étapes successives :

- ° sorption préférentielle d'un constituant du liquide à séparer à l'interface amont de la membrane
- ° diffusion compétitive des espèces migrantes à travers la membrane inégalement gonflée
- ° désorption, sous forme de vapeur, à l'interface aval de la membrane dans un compartiment maintenu sous basse pression.

La pression, en aval de la membrane, étant maintenue très faible, on considère l'étape de désorption comme rapide et non sélective, c'est pour cette raison que l'on parle de modèle de "solution-diffusion" et non pas d'un modèle de "solution-diffusion-désorption" .

1.3 LES MEMBRANES EN PERVAPORATION (6-8)

Les membranes utilisées en pervaporation sont des films minces et denses de polymère qui peuvent être obtenus par évaporation du solvant d'un collodion. Ces films sont souvent préparés sur des supports poreux qui leur confèrent une bonne résistance mécanique même dans le cas de couches denses très minces. Cependant pour les études de laboratoire il est préférable de travailler sur des films dénués de tout support afin d'évaluer uniquement les performances intrinsèques des matériaux formés.

Ces performances sont fonction de divers paramètres qu'il convient de préciser:

- ° la résistance mécanique et la stabilité dimensionnelle doivent être suffisantes pour que la membrane résiste aux contraintes de pression, ceci même dans l'état fortement gonflé .
- ° la stabilité chimique doit permettre une bonne reproductibilité des performances dans le temps, même à des températures relativement élevées.

- ° la permselectivité doit être la plus élevée possible, c'est à dire que le rapport des flux du composé à extraire sur celui de l'autre composé doit être le plus grand possible.

Il est bien évident que les propriétés des films obtenus sont étroitement liées aux natures et structures du ou des polymères utilisés. Ces derniers doivent donc être choisis avec le plus grand soin, en fonction de la séparation envisagée.

En ce qui concerne la structure de ces polymères, il est important de préciser qu'elle peut présenter un caractère plus ou moins cristallin, ou être complètement amorphe .

Cette cristallinité, résultant d'un arrangement très régulier des chaînes, a une influence considérable sur les propriétés des films en question, notamment sur leur élasticité, leur solubilité, la diffusivité de diverses molécules en leur sein. Les zones cristallines d'un polymère sont dites "peu perméables" voire "imperméables" aux espèces diffusantes, leur gonflement étant très faible.

Les zones amorphes se comportent de façon très différente, ce sont elles, qui en pervaporation, sont les zones de diffusion des entités migrantes . Il serait donc intéressant d'utiliser des membranes semi-cristallines, afin de bénéficier d'avantages dûs à la résistance mécanique que celles-ci possèdent tout en autorisant une perméabilité non négligeable aux composés à extraire en pervaporation.

Il est également usuel de classer les polymères sous deux dénominations distinctes, en fonction des interactions qu'ils sont capables de développer avec l'eau, et par extension avec les composées polaires. Les polymères étant capables de se lier par liaison hydrogène, ou interaction dipôle-dipôle, avec l'eau, sont dit "hydrophiles" . Ceux-ci portent des fonctions chimiques polaires, contrairement aux polymères hydrophobes qui en sont totalement dénués, ce qui les rend souvent moins stables que ces derniers vis-à-vis des agressions chimiques ou des température élevées. Ils présentent l'avantage de pouvoir être facilement modifiés chimiquement, donc leurs propriétés de séparation peuvent être beaucoup plus aisément ajustées.

Concernant la "morphologie" des membranes utilisables en pervaporation, on en dénombre deux types : homogènes et asymétriques . Les membranes "homogènes" (A) sont des films denses de polymère, non supportés , alors que les membranes à structure "asymétriques" (B) sont, elles, constituées d'un film dense très mince supporté par une sous couche poreuse.

Ces dernières sont divisés en deux sous catégories : les membranes asymétriques à peau dense intégrée obtenues en une seule étape par un procédé d'inversion de phase et les membranes composites constituées d'un film mince de nature chimique différente déposé sur un support microporeux à structure asymétrique fabriqué au préalable. Cette partie sera présentée plus en détail dans le chapitre 4.

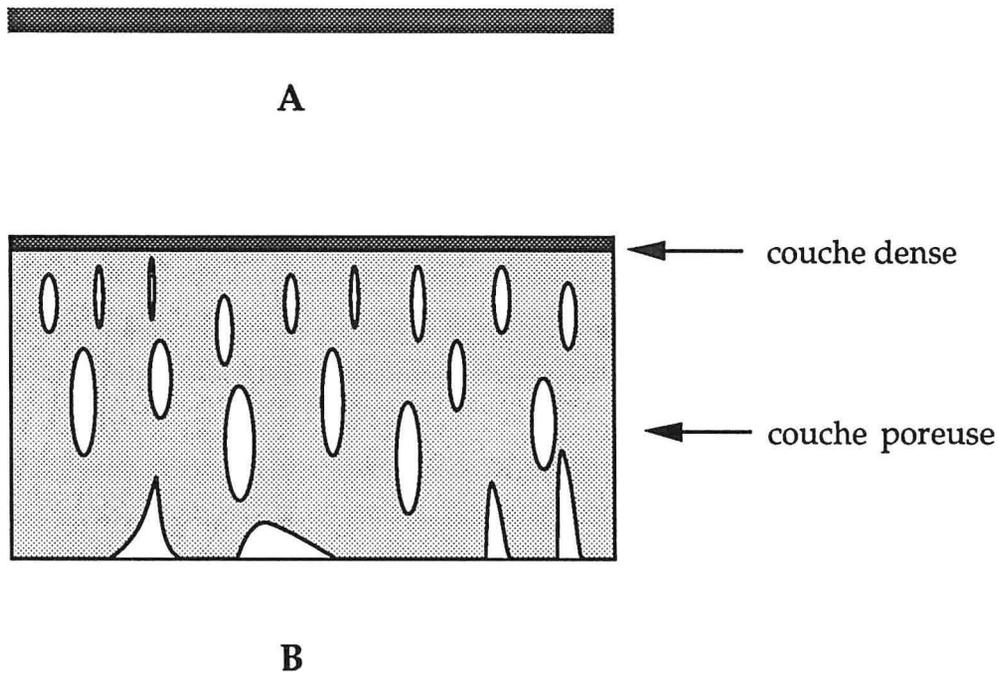


Figure 1.3 : Représentation schématique des deux types de morphologie de membranes .

Les membranes asymétriques présente l'avantage d'avoir une couche active très mince, donc très perméable, tout en conservant une très bonne résistance mécanique globale.

1.4. APPLICATIONS DE LA PERVAPORATION

La pervaporation est une technique de séparation concurrentielle vis-à-vis de la distillation, uniquement dans deux cas :

- l'extraction de constituants présents en faible proportion dans un mélange ce qui évite la vaporisation de grandes quantités de matière , et permet une économie substantielle d'énergie.

- ° le franchissement de compositions azéotropiques; ce qui permet d'éviter d'avoir recours à des distillations azéotropiques coûteuses en énergie et en matière première.

Actuellement, les applications industrielles de la pervaporation restent en nombre limité à cause non seulement des limitations dues à la lenteur du transfert transmembranaire et éventuellement à son coût énergétique mais également à cause de la spécificité de la membrane dont les propriétés doivent être adaptées à chaque nouveau problème de séparation.

Cependant, des considérations écologiques ont amené l'industrie pétrolière à relancer cette technique qui peut s'avérer économiquement viable pour la séparation de mélanges organiques tels que des mélanges alcool - éther, notamment le mélange éthanol (EtOH) - éthyltertiobutyl éther (ETBE). Nous nous sommes donc proposé de mettre au point une membrane capable de séparer ce mélange dans de bonnes conditions.

Il faut savoir que l'ETBE est un produit oxygéné à haut indice d'octane qui peut remplacer avantageusement le tétraéthyle de plomb $Pb(C_2H_5)_4$ dans les essences, retardant la détonation des carburants considérés.

Actuellement, le plomb contenu dans cet additif se retrouve dans les gaz d'échappement et constitue l'une des principales sources de pollution atmosphérique.

L'éthyltertiobutyl éther est aisément obtenu par addition d'éthanol sur l'isobutène, selon la réaction présentée sur la figure 1.4 dans laquelle l'alcool est fortement excédentaire afin de déplacer la réaction vers la formation du produit.

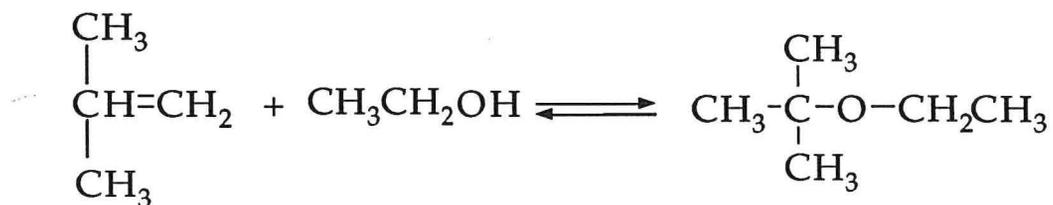


Figure 1.4 : Réaction de synthèse de l' éthyltertiobutyl éther

La synthèse conduit alors à un mélange alcool - éther formant un azéotrope (21% EtOH sous 1 atm, $T_{eb.} = 72 \text{ }^\circ\text{C}$) qu'il convient de séparer.

L'utilisation d'un couplage distillation/pervaporation pourrait permettre de franchir l'azéotrope de façon économique .

Pour clarifier la situation, intéressons nous aux propriétés physiques de l'ETBE et de l'EtOH (tableau 1.2) .

Tableau 1.2 : Propriétés physiques de l'EtOH et de l'ETBE

	ETBE	EtOH	Unités
Masse molaire	102,18	46	kg/kgmol
Densité (à 20 °C)	748,46	789,30	kg/m ³
Température d'ébullition	72,85	78,30	°C
Volume molaire	0,1365	0,058	m ³ /kmol
RON (indice d'octane recherche)	118		
MON (indice d'octane moteur)	102		

Bibliographie

1. J. Néel , Introduction to pervaporation , Membrane Science and Technology Series,1 : Pervaporation Membrane Separation Processes, ed. R.Y.M. Huang, Elsevier, 1991,1-109.
2. R. Gref , Fractionnement par pervaporation de mélange liquides hydro - organiques partiellement miscibles, Thèse Doctorat ENSIC - INPL, Nancy, 1991.
3. M.O. David , Déplacement d'une réaction chimique par pervaporation : Etudes expérimentales, modélisation et mise au point de membranes catalytiques et séparatrices, Thèse Doctorat ENSIC - INPL, Nancy, 1991.
4. K.W. Böddeker , Terminology in pervaporation , J. Membrane Sci., 51, 1990, 259-272.
5. C.S. Slater, P.J. Hickey , Pervaporation R&D : A chronological and geographic perspective, Proc. 4th Int. Conf. Pervap. Processes in the Chem. Ind., USA, 1989, 476-492.
6. M.H.V. Mulder , Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, 1991.
7. M.H.V. Mulder , The preparation of integrally skinned asymmetric membranes for gas separation, Récent Progrès en Génie des Procédés, Lavoisier, 6, 22, 1992, 17-24.
8. R.E. Kesting , Synthetic Polymeric Membranes, McGraw-Hill Book Co., 1971.
9. M.S. Chen, Robert, J.L. Glaxer, C.G. Wensley, Pervaporation process for separating alcohols from ethers, U.S. Patent 4.774.365.
10. V.M. Shah, C.R. Bartels, M. Pasternak, J. Reale , Opportunities for membranes in the production of octane enhancers, A.I.Ch.E. Symp.Series, 85, 272, 1989, 93-97.
11. B.A. Farnand , Pervaporation as an alternative process for the separation of methanol from C₄ hydrocarbons in the production of MTBE and TAME, A.I.Ch.E. Symp.Series, 85, 272, 1989, 89-92.
12. M.S.K. Chen, G.S. Markiewics, K.G. Venugopal, Developement of membrane pervaporation TRIM™ process for methanol recovery from CH₃OH / MTBE / C₄ mixtures, A.I.Ch.E. Symp.Series, 85, 272, 1989, 82-88.
13. Rapport Institut Français du Pétrole, Standardization of testing procedures and basic thermodynamic data, 1991.

Chapitre 2

SELECTION DE MATERIAUX

Chapitre 2

Sélection de Matériaux

Suite au chapitre précédent dans lequel nous avons exposé les généralités concernant d'une part les propriétés des mélanges liquides associant l'éthanol (EtOH) à l'éthyltertiobutyl éther (ETBE) et d'autre part quelques indications générales portant sur les membranes utilisées en pervaporation, nous allons, dans le présent chapitre, examiner quels sont les critères sur lesquels il est possible de s'appuyer pour sélectionner des matériaux capables de former des films sélectifs vis-à-vis de ce mélange.

Si on admet que le transfert transmembranaire de solutés s'effectue selon un processus de solution-diffusion, il faut donc rechercher la plus grande sélectivité, au niveau de chacun de ces processus succesifs, qui soit compatible avec un flux de matière qui reste acceptable. La mise au point d'un matériau consiste donc à établir un compromis entre ces deux grandeurs caractérisées par la qualité et la quantité de pervaporat qu'il est possible d'obtenir à partir d'une charge liquide de composition donnée.

Or, les deux molécules à séparer diffèrent l'une et l'autre beaucoup plus par leurs propriétés physico-chimiques que par leurs propriétés physiques, c'est à dire non pas par leurs dimensions et pas voire de conséquence leurs mobilités. Il est donc raisonnable, dans un premier temps, d'orienter la recherche de critères vers la sorption préférentielle de l'espèce à extraire, à savoir l'éthanol.

Plusieurs niveaux d'approche sont possibles. Le premier consiste à utiliser un paramètre dit "paramètre de solubilité" pour chercher un matériau qui soit le plus semblable à l'alcool tout en étant le plus dissemblable de l'éther. Cette première approche peut être réalisée à partir de données tabulées ou à partir de données calculées, par une méthode faisant appel à des contributions de groupes, lorsque les données expérimentales ne sont pas connues. La seconde approche consiste tout simplement à effectuer des mesures de gonflement sur les matériaux qui sont alors testés avec divers solvants. Finalement, après avoir pré-sélectionné certains matériaux, il reste

à examiner les performances qu'ils manifestent en pervaporation vis-à-vis du mélange à séparer lorsqu'ils sont élaborés sous forme de films minces.

2.1. RELATIONS ENTRE LES CARACTERISTIQUES D'UN POLYMER ET SES PROPRIETES DE TRANSFERT

Le déplacement d'une petite molécule dans un matériau polymère est conditionné par de nombreux facteurs dont les principaux sont le degré de polymérisation, la plus ou moins grande rigidité de la chaîne principale et la nature des groupes portés par celle-ci.

L'ensemble de ces caractéristiques sont souvent traduites par la localisation de la zone de fusion et surtout par la valeur de la température de transition vitreuse (T_g). Ce dernier seuil de température précise la transition entre deux états du polymère. En dessous de T_g , le polymère est dans l'état vitreux et la structure figée du matériau réduit la diffusivité des solutés d'autant plus que la matière est plus compacte. A l'inverse, au dessus de la température de transition vitreuse, la flexibilité relative des segments macromoléculaires, constituant le matériau, facilite le déplacement des espèces diffusantes et conduit à une plus grande perméabilité de celui-ci.

La rigidité du squelette est principalement déterminée par la nature des enchaînements qui le constituent et par l'aptitude à la déformation des angles dièdres ainsi formés. Par exemple, des enchaînements linéaires associant des atomes de carbone reliés par des liaisons simples sont beaucoup plus flexibles que ceux associant une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles. De même, ces derniers donnent lieu à des systèmes plus souples que ceux qui résultent de l'enchaînement de cycles aromatiques ou hétérocycliques, assimilables à des éléments plans rigides. En revanche, ce dernier genre de structure sera recherché chaque fois que l'on veut obtenir un matériau présentant une bonne stabilité chimique ou/et thermique, mais la stabilité sera obtenue au détriment d'un flux de matière nécessairement limité.

La nature des groupes chimiques portés par la chaîne principale du polymère joue un rôle important à deux niveaux différents. Tout d'abord les interactions que ceux-ci génèrent entre les macromolécules seules déterminent de façon précise la cohésion de la matière et même, dans certain cas, son taux

de cristallinité. Ce premier point contribue donc à moduler la diffusivité des espèces qui traversent le film organique. Ensuite, les capacités distinctes que présentent les diverses molécules de soluté à former des interactions d'intensités plus ou moins grandes avec les chaînes de polymère du matériau influencent directement le taux de gonflement dû à chacune de ces espèces; c'est à dire les flux partiels de matière correspondants. En effet, puisque le flux d'une espèce donnée est proportionnel à son gradient de concentration, on peut en première approximation admettre que, toutes autres conditions égales par ailleurs, le flux de transfert d'une espèce donnée sera d'autant plus élevé que sa teneur interne à la face amont de la membrane sera grande.

Selon la nature des groupements chimiques en présence, on peut dénombrer trois types principaux de forces intermoléculaires, à savoir des forces d'interactions de types ioniques, de type liaison hydrogène ou de type dipolaire (interactions dipole-dipole et dipôles induits de dispersion). Le tableau 2.1 montre la hiérarchie de ces différentes forces comparées à l'énergie moyenne d'une liaison covalente. Parmi les énergies d'interactions disponibles, la liaison hydrogène est la plus intéressante pour le mélange alcool-éther. En effet, cette interaction est plus spécialement le fait de l'alcool, d'une part et surtout son amplitude est suffisante pour donner lieu à une discrimination significative entre les deux espèces à séparer, d'autre part.

Tableau 2.1 : Valeurs moyennes des forces intermoléculaires de type primaire et secondaire

Type de force	Énergie de cohésion (kJ/mole)
° covalent	400
° ionique	400
° liaison hydrogene	40
° dipôle - dipôle	20
° dispersion	2

Cependant, le choix du matériau doit tenir compte de la possibilité de sa mise en œuvre à partir d'un collodion; c'est à dire que le polymère doit être soluble et ne doit pas contenir exclusivement des groupements générateurs de liaisons hydrogène très fortes telles que : ---O---H---O ou ---N---H---N--- .

La fonction hydroxyle (--OH) étant à la fois un donneur et un accepteur de liaison hydrogène, les groupements susceptibles d'être portés par le matériau polymère pour donner des interactions avec l'éthanol sont assez nombreux ainsi que le montre le tableau 2.2 dans lequel les principaux groupes donneurs et accepteurs de liaison hydrogène ont été listés.

Tableau 2.2 : Principaux groupements susceptibles de contribuer à la formation de liaisons hydrogène.

Groupes	donor de proton	accepteur de proton
--OH	x	x
--NH_2	x	x
--NRH	x	x
--NR_2		x
--C=O		x
--X (halogène)		x
--C=N		x
--CH_3	x	

2.2. UTILISATION DE LA NOTION DE PARAMETRE DE SOLUBILITE

La sorption sélective, d'espèces ne présentant pas de grandes différences de diffusivité dans les matériaux membranaires, constitue l'étape la plus importante du processus de transfert sélectif selon le modèle de solution-diffusion. En conséquence, la recherche de matériaux présentant les plus grandes interactions spécifiques avec l'espèce à extraire sera, dans ces conditions, la préoccupation majeure lors de la recherche du matériau optimal.

Cette démarche peut être facilitée en considérant les paramètres de solubilité des matériaux envisagés. En effet, selon cette méthode, plus le

paramètre de solubilité d'un polymère donné est proche de celui d'un solvant particulier, plus la probabilité que ce dernier soit capable de dissoudre le polymère est élevée; c'est à dire que le solvant interagit d'autant plus avec le polymère examiné.

A l'origine proposée par Hildebrand (1949), cette méthode repose sur la compétition entre l'énergie de cohésion d'une espèce et l'enthalpie libre, ΔG_M , que l'on peut dégager lors du mélange de celle-ci avec un solvant, soit :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M \quad (2.1)$$

Dans cette expression, ΔH_M et ΔS_M sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de mélange des deux espèces considérées.

Hildebrand propose d'exprimer l'enthalpie volumique unitaire de mélange, Δh_M , en fonction des paramètres des solubilité, δ_1 et δ_2 , spécifiques de chacune des espèces en présence selon :

$$\Delta h_M = \Phi_1 \cdot \Phi_2 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.2)$$

où Φ_1 et Φ_2 sont les fractions volumiques des deux espèces dans le mélange constitué.

Selon ce formalisme, plus les deux paramètres δ_1 et δ_2 seront proches, moins la contribution de Δh_M s'opposera à la désorganisation du constituant initial induite par la présence du solvant ajouté. En particulier, si $\delta_1 = \delta_2$, les espèces seront miscibles en toutes proportions et, à l'inverse si les valeurs de δ_1 et δ_2 sont très éloignées, la solution ne sera pas réalisable.

L'énergie de cohésion résulte de l'existence de forces intermoléculaires qui maintiennent l'aggrégation des molécules entre-elles et contribuent à solidariser les molécules sous la forme d'un liquide ou d'un solide (cf. Tab.2.1). Une mesure directe de cette énergie de cohésion peut être obtenue en mesurant l'énergie nécessaire pour faire passer un corps pur de l'état liquide à l'état vapeur. Il est ainsi possible de définir une densité d'énergie de cohésion, appelée CED selon la terminologie anglo-saxonne, suivant la relation :

$$CED = \frac{-E}{V} \quad (2.3)$$

où V est la volume molaire du liquide de départ; ce qui donne :

$$CED = \frac{\Delta E_{\text{vap}}}{V} = \delta^2 \quad (2.4)$$

en assimilant l'énergie de cohésion, E , à l'enthalpie de vaporisation, ΔE_{vap} .

Cette notation, présente l'avantage d'utiliser un seul paramètre pour décrire la solubilité mais ne permet pas de distinguer les différentes natures de forces qui sont à l'origine de l'énergie de cohésion.

Pour pallier à cet inconvénient, Hansen considère que l'énergie totale de vaporisation peut avoir trois causes qui sont les forces de dispersion, les forces dues aux dipôles et celles qui résultent des liaisons hydrogène. La relation (2.5) traduit cette proposition en termes énergétiques.

$$\Delta E_{\text{vap}} = \Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h \quad (2.5)$$

et le paramètre de solubilité global peut alors s'écrire à partir de la relation 2.4 selon :

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2.6)$$

Cette notation permet donc de représenter le paramètre de solubilité dans un système à trois dimensions qui présente donc beaucoup plus de possibilités de nuances que la représentation de Hildebrand.

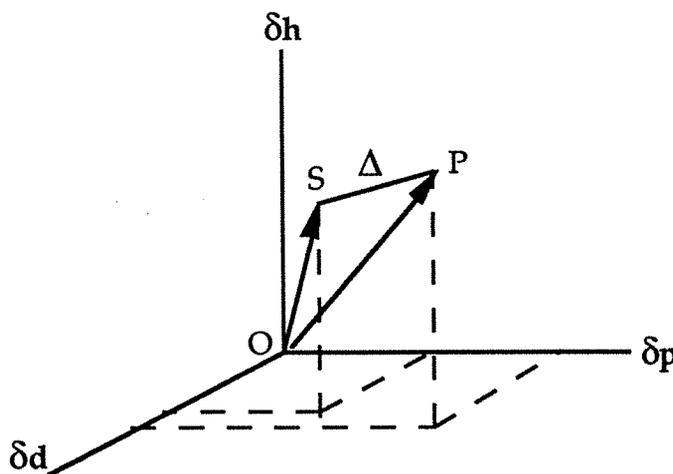


Figure 2.1 : Représentation schématique des vecteurs correspondant au polymère (P) et au solvant (S) dans l'espace.

En particulier deux vecteurs représentatifs de deux espèces différentes peuvent être distingués par la distance, Δ , de leur extrémités, mêmes si leurs modules sont identiques .

$$\Delta = \{ (\delta_{ds} - \delta_{dp})^2 + (\delta_{ps} - \delta_{pp})^2 + (\delta_{hs} - \delta_{hp})^2 \}^{1/2} \quad (2.7)$$

Par exemple dans la relation (2.7) la distance Δ constitue une mesure de l'affinité d'un solvant, représenté par le point figuratif S, avec un polymère représenté par le point P. Plus cette distance est faible et plus les interactions entre ces deux espèces seront importantes. D'un point de vue pratique, cette méthode ne peut s'appliquer que si les coordonnées des différents polymères et solvants envisagés sont connus. Or ces données ne se trouvent dans la littérature que pour les composés simples les plus usuels. Lorsqu'il s'agit de mettre en œuvre un polymère peu courant ou un copolymère, l'absence de données tabulées a été résolue en utilisant la méthode de calcul par incréments introduite par Van Krevelen [2].

Selon cet auteur, les composants des paramètres de solubilité peuvent se calculer, à partir de la structure de la molécule envisagée, en utilisant diverses sommes de contributions tabulées relatives aux différents groupes constitutifs de cette molécule [2]. Les relations utilisées se présentent sous les formes suivantes exprimées en $[J/cm^3]^{0.5}$:

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad (2.8)$$

$$\delta_p = \frac{(\sum F_{pi})^{1/2}}{V} \quad (2.9)$$

$$\delta_h = \frac{(\sum E_{hi})^{1/2}}{V^{1/2}} \quad (2.10)$$

dans lesquelles les termes F_i représentent une constante d'attraction molaire, E l'énergie de liaison hydrogène rapportée à une mole et, V le volume molaire de l'espèce considérée.

2.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Préparation de membranes denses contenant un ou plusieurs polymères constitutifs

Le ou les polymères choisis (AC, PVA, PVAc, ...) sont pesés et placés dans un récipient. On y ajoute alors un solvant (dioxane, acétone, ...) tel que l'on obtienne une solution à 10 % en masse de polymères (tableau 2.3). On agite la formulation à l'aide d'un agitateur magnétique, en maintenant la température entre 30 °C et 50 °C suivant le solvant utilisé. Lorsque la solution est limpide, on l'étale sur une plaque de verre à l'aide d'un couteau à écartement réglable de façon à ajuster l'épaisseur du futur film. Puis on évapore le solvant dans une étuve à 60 °C pendant 12 heures. Les films ainsi formés sont décollés de leur support par immersion dans un bain d'eau. Enfin, après séchage pendant 48 heures, sous vide, on obtient une membrane utilisable en pervaporation.

Pervaporation

Le système utilisé est un système dit "par épuisement", c'est à dire que la charge à traiter se trouve dans un réservoir agité (100 ml), la membrane servant de "fond" à ce réservoir. Le diamètre de cette membrane s'élève à 4,8 cm et son épaisseur est proche de 25 micromètres. Le vide créé en aval de la membrane est d'environ 1 mm de mercure. L'opération est menée sur un mélange éthanol (EtOH)-éthyltertiobutyl éther (ETBE) à 20 % en masse d'éthanol, maintenu à 40 °C par un système à double enveloppe. Des pièges en pyrex plongés dans l'air liquide permettent de récupérer les vapeurs de perméat. Ce perméat est, après réchauffement à température ambiante, pesé pour déterminer le flux transmembranaire, et analysé au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une colonne SE-30 maintenue à 75°C et d'un détecteur à ionisation de flamme. Le flux et la sélectivité sont calculés après atteinte du régime permanent.

2.4. EXAMEN DE MATERIAUX DISPONIBLES AU LABORATOIRE

Une vingtaine d'échantillons de polymères disponibles au laboratoire ont été examinés vis-à-vis de la pervaporation (tableau 2.3). L'objectif étant d'extraire sélectivement l'éthanol d'un mélange test contenant 20 % massique d'alcool, nous avons systématiquement mesuré les performances de différents films en nous limitant à une température de fonctionnement unique fixée à 40°C. Les compositions et flux de pervaporat obtenus dans ces conditions sont

indiqués dans le tableau 2.4. Ce même tableau contient aussi les trois composantes de Hansen décrivant les paramètres de solubilité des différents polymères utilisés.

Tableau 2.3 : Nomenclature utilisée pour symboliser les polymères dans les différentes membranes formées.

Membrane	abréviation utilisée	Membrane	abréviation utilisée
Polyvinyl alcool	PVA	Polyéthylène glycol	PEG
Polyvinyl acétate	PVAc	Polytétrafluoroéthylène	PTFE
Polyéthylène imide	PEI	Polyéthylène basse densité	PE
Acétate de cellulose	AC	Copolymère (éthylène-vinylacétate)	EVA
Acétate Propionate de cellulose	CAP	N-vinylpyrrolidone	VP
Acétate Butyrate de cellulose	CAB	4-vinylpyridine	V4P
Triacétate de cellulose	TAC	Acide acrylique	AA
Nitrate de cellulose	NC		

Le taux d'hydrolyse molaire du PVA sera symbolisé par "th" et exprimé en pourcentage, par exemple PVA th88% pour le polyvinyl alcool hydrolysé à 88 % en mole par rapport à son nombre de moles de motifs.

Pour une membrane greffée on utilisera le symbole "- g -", comme par exemple pour le polytétrafluoroéthylène greffé avec N-vinylpyrrolidone PTFE-g-VP.

En ce qui concerne les alliages, les différents composants utilisés seront séparés par " - ", puis on indiquera entre parenthèse la proportion numérique de chacun d'entre eux : ainsi AC-NC-PEG (721) signifiera acétate de cellulose 70% en masse, nitrate de cellulose 20% en masse et polyéthylène glycol 10% en masse.

Tableau 2.4 : Performances des membranes testées, examinées en regard des paramètres de solubilité des polymères ou mélanges de polymères constitutifs.

	Membrane	δ_d	δ_p	δ_h	teneur en EtOH (%)	Flux (kg/m ² .h)
1	PVA th 88 %	21,01	16,58	24,76	-	0
2	PVA-PVP(55)	24,47	22,92	17,29	17,62	0,21
3	PVA th73,4 %	19,91	13,76	21,39	98,40	0,01
4	PVAc	17,42	7,36	10,25	86,20	0,13
5	PEI	27,97	19,80	8,88	30,00	1,00
6	EVA	15,47	1,84	5,12	77,00	2,58
7	AC	21,03	17,87	11,72	100	0,09
8	CAP	20,02	13,97	9,72	96,40	0,86
9	CAB	22,27	16,06	11,62	79,70	2,98
10	TAC	20,24	16,62	7,43	100	0,07
11	PTFE-g-VP	19,84	11,65	7,21	82,50	0,85
12	PTFE-g-V ₄ P	17,97	5,58	5,90	83,50	0,40
13	LDPE-g-AA	18,73	5,54	11,48	42,70	0,01
14	AC-NC-PEG (712)	20,38	19,61	12,10	96,53	1,03
15	AC-NC-PEG (721)	20,61	21,81	12,89	99,47	0,27
16	TAC-NC-PEG (712)	20,28	18,48	9,04	97,70	0,42

Si on examine attentivement les résultats obtenus avec les dérivés de l'alcool polyvinylique, on constate que les groupes hydroxyle et carbonyle fixés sur le polymère donnent bien lieu à des interactions spécifiques avec l'alcool puisque l'acétate de polyvinyle ainsi que le polyester partiellement hydrolysé (PVA, th 73,4 %) conduisent à une composition du pervaporat titrant plus de 95% en alcool. Cependant, il semble que, si les groupes hydroxyle sont responsables de la sélectivité, les groupes carbonyle sont plus favorables au transfert de matière (voir la série PVAc, PVA th 73,4%, PVA th 88%).

Ce résultat confirme l'observation réalisé par Elyassini [1] selon laquelle le groupe ester favorise plus le transfert de l'éthanol que le groupe hydroxyle.

L'affinité de l'acétate de polyvinyle pour l'éthanol pur étant important (dissolution du polymère contre un gonflement $G=6,3$ % pour le produit hydrolysé à 82 %), cela se traduit par un transfert plus facile des espèces contenues dans le rétentat et donc par un passage partiel d'éthyltertiobutyl éther.

La considération des résultats obtenus avec les divers esters cellulosiques testés conduit à des conclusions similaires. Tout d'abord, ces espèces, tout comme les dérivés de l'acétate de polyvinyle, contiennent à la fois des fonctions hydroxyle et carbonyle capables de donner lieu à des liaisons hydrogène avec l'éthanol. Cependant il est remarquable de constater que les esters à chaîne courte (acétate et triacétate de cellulose) conduisent à une teneur en alcool dans le pervaporat supérieure à 98 % avec des flux normés de matière inférieurs à 100 g/m².h tandis que les esters à chaîne plus longue (esters mixtes d'acétate et de propionate ou de butyrate de cellulose) donnent lieu à des flux de matière de l'ordre 1 à 3 kg/m².h alors que la sélectivité est sensiblement diminuée relativement aux premières espèces.

Les autres matériaux listés dans le Tableau 2.4 sont plus difficiles à classifier que les premières espèces examinées, car soit ils résultent de mélanges de polymères, soit ils ont été obtenus par greffage chimique. En conséquence, les paramètres de solubilité ont été calculés par la méthode de contribution des différents segments structuraux développée, avec un paramètre unique, par Van Krevelen [2] puis étendue à trois paramètres par Mulder et coll. [3]. Dans le cas d'un mélange de polymères, il est admis que les paramètres de solubilité décrivant le système global sont le résultat de la combinaison linéaire des caractéristiques propres des différents constituants pondérées par leur fraction massique [4].

Disposant d'échantillons de polytétrafluoroéthylène greffé à 150 % de bases de Lewis préparés par G. Morel [5], nous avons pu réaliser quelques essais de pervaporation avec le mélange test. Les résultats figurant dans le tableau 2.4 montrent que les échantillon greffés de vinylpyrrolidone (VP) sont plus perméables que ceux qui sont obtenus par greffage de 4-vinyl pyridine (V4P). Ces observations sont en accord avec le gonflement dans l'eau plus important que cet auteur avait rapporté pour la première membrane . En revanche, ces deux échantillons ne présentent pas de différence significative de sélectivité vis-à-vis du mélange testé; ce qui semble traduire des interactions de forces similaires entre l'alcool et ces deux matériaux.

Les résultats concernant le polyéthylène de basse densité greffé à 40 % d'acide acrylique (LDPE-g-AA) semblent indiquer que cette membrane conserve une cohésion interne trop importante, probablement due à sa cristallinité, pour permettre un flux de matière conséquent. De plus, il

apparaît que le fait que l'acide acrylique soit à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène soit défavorable à la séparation de l'alcool de l'éther.

Le polyéthylène glycol (PEG) avait été préconisé par Nguyen [6] pour augmenter la perméabilité de matériaux hydrophiles destinés à deshydrater de l'éthanol. Les matériaux utilisés étaient constitués par l'association d'acétate de cellulose et de nitrate de cellulose plastifiés par l'addition de PEG. Deux compositions AC-NC-PEG (721 et 712) ont été testées et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 2.4. Il ressort que le fait de doubler la teneur en polyéthylène glycol permet de multiplier par quatre la perméabilité du film mais en passant d'une composition du perméat presque idéale (99,5 % en alcool) à une teneur moindre qui reste cependant acceptable (96,5 %) si on se propose seulement de franchir la composition azéotropique. Un compromis intéressant est obtenu si on substitue l'acétate de cellulose par le triacétate de cellulose [TAC-NC-PEG (712)] puisque l'on note alors des performances intermédiaires aux deux cas précédents à la fois pour le flux de matière et pour la sélectivité du transfert. Le polyéthylène glycol apparaît donc comme un agent de plastification intéressant puisqu'il permet d'augmenter de façon significative le flux de matière sans diminuer trop la sélectivité du film ainsi modifié. Dans la logique de la remarque finale du paragraphe précédent, il faut noter que cet additif ne possède que peu de groupes hydroxyle donneurs de liaison hydrogène.

2.5. ESSAIS SUR DES FILMS ALLIANT DU TRIACÉTATE DE CELLULOSE A DU POLYÉTHYLENE GLYCOL

Dans la mesure où nous avons constaté que le triacétate de cellulose conduit à une sélectivité parfaite pour le mélange testé, d'une part, et que le polyéthylène glycol est un agent plastifiant capable d'accroître le transfert à travers divers matériaux, d'autre part, il semblait naturel de tenter de réaliser des alliages de ces deux matériaux présentant des propriétés complémentaires. Des alliages possédant des teneurs de PEG variables entre 10 et 50 % ont été réalisés et les résultats obtenus sont représentés sur la figure 2.2. Il ressort, de l'examen de cette figure, que les matériaux obtenus montrent des caractéristiques qui sont pratiquement des fonctions linéaires de la composition de l'alliage formé. Au delà de 20 % de teneur en PEG, l'alliage réalisé ne présente plus de sélectivité suffisante pour l'application visée en pervaporation.

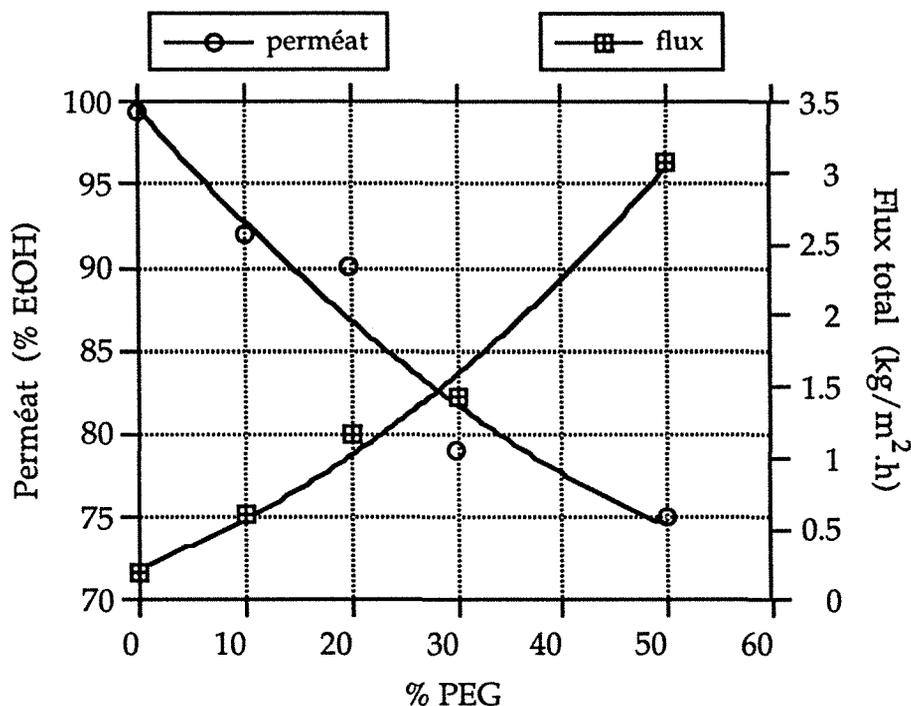


Figure 2.2 : Variations des performances des membranes obtenues en associant du triacétate de cellulose et du polyéthylène glycol dans différentes proportions. Pervaporation du mélange test à 40 °C.

Le résultat obtenu, c'est à dire l'absence d'effet coopératif entre les deux polymères dans le matériau, semble dû à l'absence d'interactions fortes entre ces deux espèces qui sont principalement des accepteurs de liaisons hydrogène. Par ailleurs, l'effet plastifiant du PEG se traduit aussi par une augmentation notable de la souplesse du film en fonction de la teneur de cet additif.

2.6. ESSAIS SUR DE FILMS ALLIANT DU POLY(ETHERIMIDE) A DE LA POLY(4-VINYLPYRIDINE)

Le polyétherimide Ultem (PEI) est un matériau dont l'étude est intéressante car il présente de bonnes propriétés physiques et chimiques. En effet, ce produit possède une température de transition vitreuse de 217 °C et se trouve donc à l'état vitreux dans les conditions usuelles. De plus, la structure de cette molécule, constituée de nombreux cycles aromatiques (cf. Annexe 1) présente une grande rigidité qui se traduit par l'existence d'un volume libre

important. Il n'est donc pas surprenant que ce matériau donne lieu à des sélectivités de transfert en pervaporation qui soient modestes (30 % d'éthanol dans le pervaporat avec le mélange test).

Afin d'améliorer la sélectivité de ce matériau, nous l'avons allié avec la poly(4-vinyl pyridine) qui peut tout à la fois donner des interactions spécifiques avec l'éthanol et réduire le volume libre. Les performances des différentes compositions testées sont indiquées sur la figure 2.3 où les effets escomptés se produisent bien, avec cependant une amplitude insuffisante pour combler le handicap initial dû au PEI.

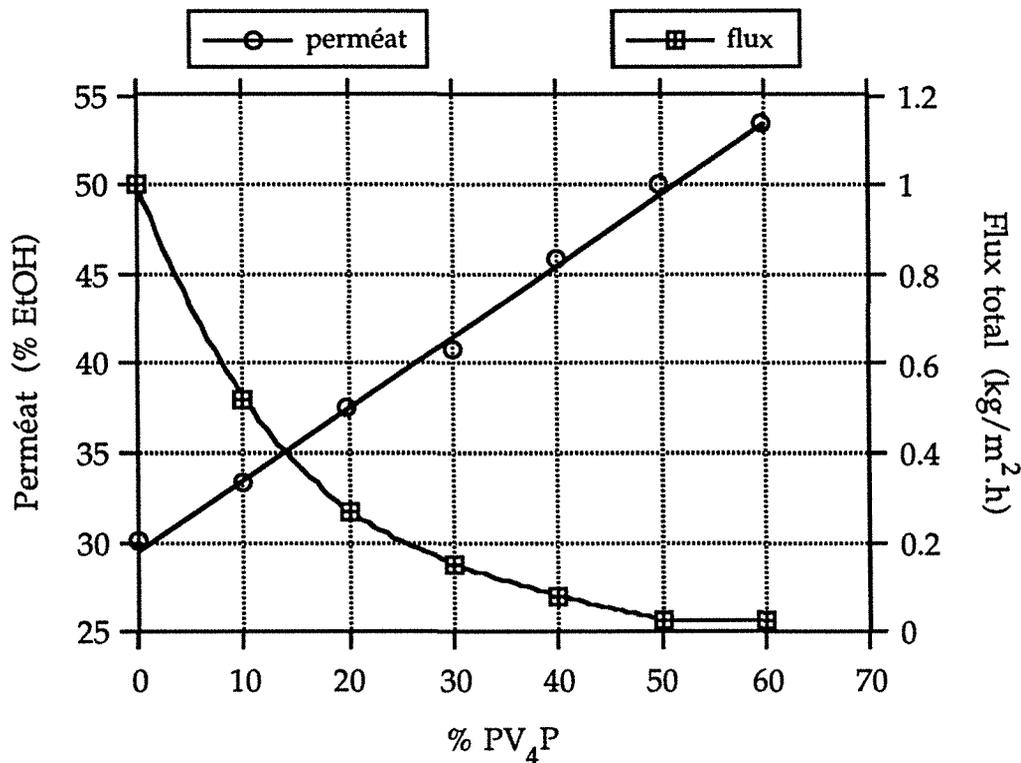


Figure 2.3 : Variations des performances des membranes obtenues en associant de la poly(4-vinylpyridine) et le polyétherimide (Ultem) dans différentes proportions. Pervaporation du mélange test à 40 °C.

2.7. EXPLOITATION DES PARAMETRES DE SOLUBILITE

Si on admet, par approximation grossière, que le flux d'une espèce donnée, A , est proportionnel à sa concentration dans la membrane à la face

amont et que le gonflement partiel correspondant est qualitativement inversement proportionnel à la distance d_A , en terme de paramètres de solubilité - séparant le polymère du soluté considéré , il vient alors :

$$J_A = \frac{k}{d_A} \quad (2.11)$$

où J_A est le flux partiel de l'espèce A, ici l'alcool, et de même pour l'espèce E, l'éther, en l'absence de couplage, soit :

$$J_E = \frac{k}{d_E} \quad (2.12)$$

La composition du pervaporat C_p s'écrit alors :

$$C_p = \frac{J_A}{J_A + J_E} = \frac{1/d_A}{1/d_A + 1/d_E} = \frac{d_E}{d_A + d_E} \quad (2.13)$$

Ce qui signifie que C_p sera d'autant plus élevé que le polymère aura des propriétés solvantes éloignées de celle de l'éther.

Si on veut favoriser la proximité de l'alcool et du polymère, le critère correspondant sera :

$$\frac{d_A + d_E}{d_A} \quad (2.14)$$

Ces deux critères sont examinés sur la figure 2.4 où une certaine corrélation est bien observée. Les trois valeurs qui s'écartent franchement de la tendance générale correspondent

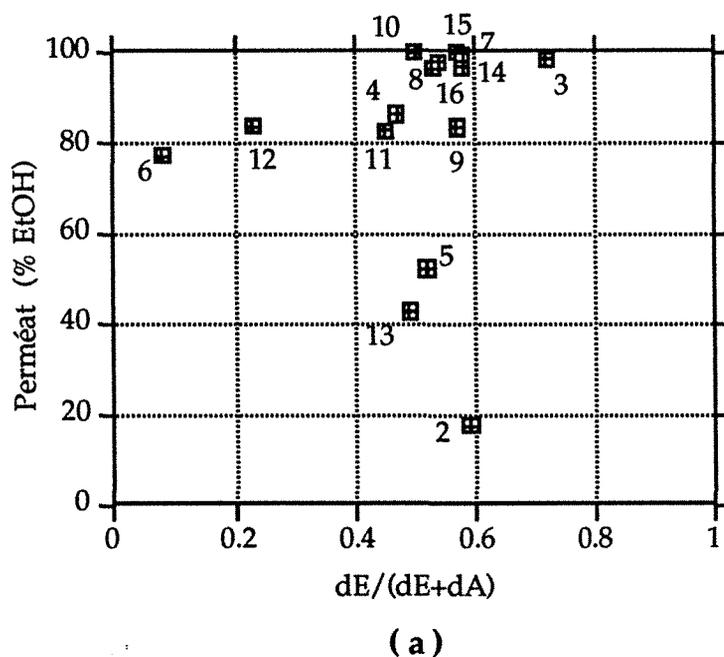
- au polyétherimide, caractérisé par une valeur très élevée de la température de transition vitreuse,
- et au polyéthylène greffé d'acide acrylique ainsi qu'à l'alliage associant du polyvinyl alcool 100 % hydrolysé à de la polyvinylpyrrolidone.

Ces deux matériaux possédant à la fois une grande énergie de cohésion et étant même partiellement cristallins, il est probable que leurs pouvoirs solvant respectifs ne puissent s'exprimer dans le cadre idéal d'application de la notion de paramètre de solubilité.

A l'inverse, les alliages à base d'esters cellulosiques à chaîne courte se situent tous au dessus de la tendance moyenne (96,5 à 99,5 % d'alcool dans le pervaporat) et dans une zone très étroite quelque soit le critère considéré.

Globalement, s'il est possible de tirer une tendance à partir des paramètres de solubilité, il faut toutefois noter la limitation d'application de cette notion.

En effet le poly(éthylène-co-vinylacétate) partiellement hydrolysé, bien que beaucoup plus proche de l'éther que de l'alcool, conduit néanmoins au passage préférentiel de ce dernier composant.



Légende : voir page suivante

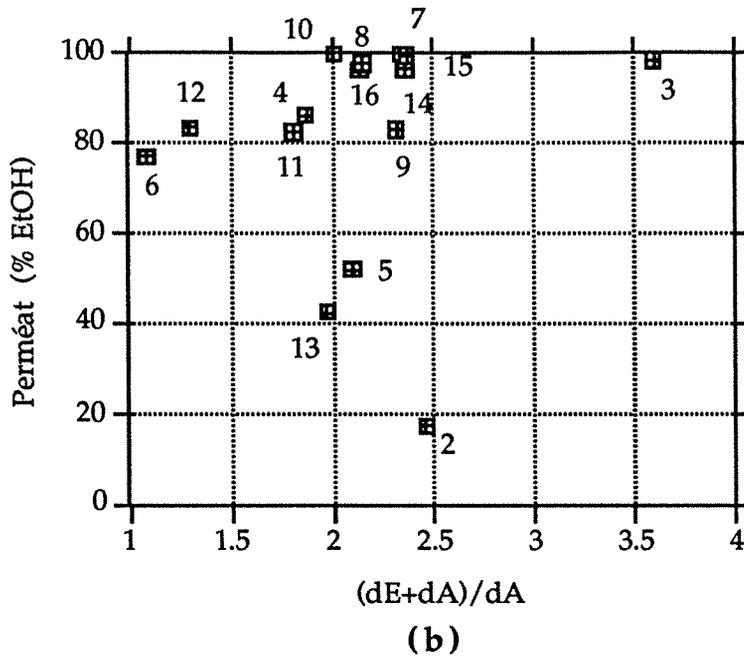


Figure 2.4 : Recherche de corrélations entre la sélectivité des membranes et les distances relatives des solutés au polymère exprimées en terme de paramètres de solubilité. (nature des polymères selon la numérotation du tableau 2.4)

2.8. CONCLUSION

Des différents résultats exposés dans ce chapitre, on peut retenir que la notion de paramètre de solubilité peut constituer une première approche pour orienter le choix de matériaux mais ne constitue pas un guide suffisant pour obtenir des films sélectifs et relativement perméables.

Pour atteindre cet objectif, il semble que des interactions spécifiques fortes telles que des liaisons hydrogène établies avec des fonctions uniquement acceptrices permettent de séparer l'alcool de l'éther. De plus la recherche d'une haute sélectivité nécessite d'éviter la présence d'un volume libre trop important dans le matériau. Ce dernier point peut être réalisé en optimisant la longueur des substituants latéraux portés par la chaîne de polymère ou en alliant le matériau sélectif à un autre polymère capable de jouer une fonction de remplissage. Enfin la recherche d'un flux significatif doit conduire à choisir des polymères présentant la plus haute densité possible de fonctions donnant lieu à des interactions avec le constituant à extraire sous réserve que

la cohésion du matériau reste suffisante pour qu'il puisse rester stable dans le milieu à traiter.

Bibliographie

1. M.J. Elyassini , Deshydratation des mélanges eau-éthanol par pervaporation à travers des membranes à base d'alcool polyvinylique, Thèse Doctorat ENSIC - INPL, 1987.
2. D.W. van Krevelen , Properties of polymers, Elsevier, 1972.
3. M.H.V. Mulder, F. Krutz, C.A. Smolders, Separation of isomeric xylenes by pervaporation through cellulose ester membranes, J.Membrane Sci., 11, 1982, 349-370.
4. P.E. Froehling, D.M. Koenhen, A. Bantjes, C.A. Smolders, Swelling of linear polymers in mixed swelling agents ; predictability by means of solubility parameters, Polymer, 17, 1976, 835-836.
5. G. Morel , Membranes obtenues par greffage radiochimique de la N-vinylpyrrolidone dans des films de polytétrafluoroéthylène : préparation-utilisation en pervaporation, Thèse Doctorat Université de Nancy I, 1972.
6. Q.T. Nguyen , Polymer blending concept for the preparation of permselective membranes (for pervaporation), Synthetic Polymeric Membranes, ed. B. Sedlacek et coll., Walter de Gruyter & Co., 1987, 479-494.
7. D.M. Koenhen, C.A. Smolders , The determination of solubility parameters of solvents and polymers by means of correlations with other physical Quantities , J.Appl.Polym.Sci., 19, 1975, 1163-1179.
8. R.A. Sferrazza, C.H. Gooding , Prediction of sorption selectivity in pervaporation membranes, Proc. 3rd. Int. Conf. Pervap. Processes in the Chem. Ind., France, 1988.
9. C.M. Bell, F.J. Gerner, H. Strathmann , Selection of polymers for pervaporation membranes , J.Membrane Sci., 36, 1988, 315-329.
10. A.F.M. Barton , Solubility parameters , Chem.Rev., 75, 6, 1975, 731-753.

Chapitre 3

MELANGES DE POLYMERES

Chapitre 3

Mélanges de polymères

Les études prospectives exposées dans le chapitre précédent ont montré que les esters cellulosiques sont des polymères doués d'une bonne permselectivité pour l'extraction d'un mélange binaire associant cet alcool à l'éthyltertiobutyl éther. Cependant, ces matériaux ne présentent qu'une perméabilité modeste. Dans ce chapitre nous étudierons dans quelles mesures il est possible d'améliorer les performances des esters cellulosiques en les alliant à d'autres polymères plus perméables à l'alcool. Cette étude sera conduite avec trois objectifs qui sont la caractérisation des films obtenus vis-à-vis de la séparation de l'éthanol en pervaporation, de leur capacité de sorption sélective et enfin l'étude de la stabilité de leurs propriétés dans le temps.

La technique de fabrication des membranes par alliages de plusieurs composants polymères a été retenue car il s'agit d'une méthode simple d'élaboration des matériaux qui permet d'associer les propriétés complémentaires de constituants élémentaires qui ont été préalablement caractérisés. Cette procédure de préparation des membranes est employée au laboratoire depuis quelques années et a permis d'obtenir des films présentant de bonnes performances en pervaporation (1 - 4).

3.1. CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LA MISCIBILITE DES POLYMERES

Deux approches sont possibles pour mettre au point des matériaux polymères nouveaux. Ou bien il faut réaliser la synthèse d'espèces monomères nouvelles afin d'obtenir des polymères dont les propriétés soient adaptées au transfert sélectif recherché. Ou bien il faut optimiser les propriétés des espèces existantes soit en copolymérisant des monomères de fonctionnalités complémentaires soit en alliant des polymères possédant de bonnes propriétés de sélectivité et de transfert dont les caractéristiques défectueuses pourront se compenser partiellement. Compte tenu de la

simplicité de principe de sa mise en œuvre, cette dernière technique s'est beaucoup développée.

Elle présente également l'avantage, au niveau industriel, d'utiliser des matériaux de base souvent disponibles; ce qui évite le surcoût dû à la synthèse de polymères spéciaux en faible tonnage.

Contrairement aux copolymères dans lesquels les motifs monomères de diverses natures sont reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes, les divers polymères associés dans un alliage ne forment en fait qu'une dispersion plus ou moins statistique ou structurée de chaînes macromoléculaires. En l'absence de liaison chimique entre les segments de natures différentes, la cohésion du système global est conditionnée par la finesse du mélange assurant un contact plus ou moins étroit entre les chaînes macromoléculaires, par la nature chimique et la microstructure de ces espèces ainsi que par leurs propriétés thermodynamiques mutuelles.

Pratiquement, on parle de "miscibilité" si il n'est pas possible d'observer de phases distinctes dans un mélange de plusieurs polymères (figure 3.1).

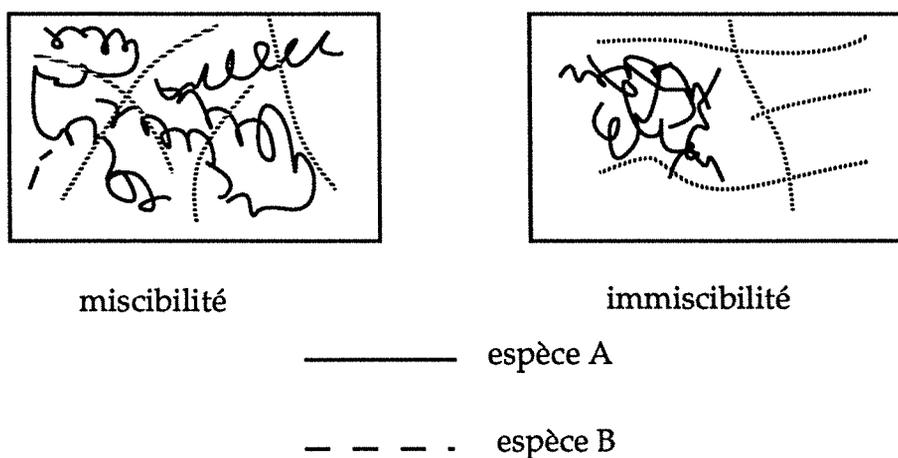


Figure 3.1 : Représentation schématique du phénomène de miscibilité dans un alliage de polymère

Cela se traduit par des propriétés macroscopiques uniques et souvent intermédiaires entre celles des constituants initiaux, telle que, par exemple une seule température de transition vitreuse. Cependant l'absence de miscibilité telle qu'elle vient d'être définie n'implique pas pour autant que les polymères soient incompatibles. En effet, nous adopterons la terminologie pragmatique de Paul (5) qui considère qu'il y a compatibilité si le but poursuivi, en associant

les polymères, est atteint ; c'est à dire si le mélange formé est apte à l'usage pour lequel il a été élaboré.

Sur le plan thermodynamique, deux polymères ne sont réellement miscibles, ainsi que deux liquides quelconques, que si la valeur de leur enthalpie libre de mélange, ΔG_M , est négative. L'équation de Gibbs-Duheim exprime cette grandeur en fonction de l'enthalpie de mélange, ΔH_M , de l'entropie de mélange, ΔS_M , et de la température, T selon :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M \quad (3.1)$$

L'entropie de mélange de deux polymères peut s'exprimer selon Flory-Huggins (6) par la relation suivante :

$$\Delta S_M = - R (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad (3.2)$$

dans laquelle N_i et ϕ_i sont respectivement le nombre de moles et , la fraction volumique de l'espèce i tandis que R est la constante des gaz parfaits. Selon ces mêmes auteurs, l'enthalpie de mélange s'exprime selon :

$$\Delta H_M = R T \chi_{12} N_1 \phi_2 \quad (3.3)$$

où χ_{12} est un paramètre d'interaction entre les espèces 1 et 2 .

Il faut également noter que plus la masse moléculaire des espèces augmente, moins la contribution entropique, favorable au mélange, est importante.

En fonction de ces données, il apparait que la miscibilité de deux polymères pourra se produire dans trois circonstances (3,6).

1. Si les polymères sont de faibles masses moléculaires, la contribution entropique pourra être suffisamment importante pour contrebalancer, selon la relation 3.1 , une éventuelle enthalpie de mélange défavorable.
2. Si les polymères sont similaires, tant du point de vue physique que chimique, leur enthalpie de mélange ne sera que légèrement positive et compensable par l'entropie de mélange.
3. Si les polymères sont capables de donner lieu à la formation de fortes interactions entre les groupes chimiques portés par leurs chaînes respectives, alors l'enthalpie de mélange sera négative et la miscibilité sera ainsi assurée.

Cependant, malgré ces considérations qualitatives, il est généralement difficile de prévoir a priori si deux polymères seront miscibles ou non miscibles. C'est seulement dans quelques cas particulier de mélanges de polymères présentant de faibles interactions que plusieurs auteurs (7) ont réussi à prédire correctement les diagrammes de phases sur la base des théories généralisées du volume libre de Flory-Huggins associées à des lois décrivant la variation des coefficients d'interaction en fonction de la composition du mélange.

Il est possible de rendre compte de la séparation de phases en calculant l'enthalpie libre de mélange en fonction de la composition de ce dernier pour diverses températures et pressions. La littérature indique que l'enthalpie libre peut évoluer de trois façons différentes avec la composition du mélange(8).

La figure 3.2 montre ces différentes évolutions en fonction de la fraction volumique du polymère 2 dans le mélange binaire. Les courbes 1 et 2 représentent respectivement les deux cas simples où l'enthalpie libre de mélange est soit positive, auquel cas les polymères ne sont pas miscibles, ou soit négative correspondant au cas où les polymères sont miscibles en toutes proportions. La courbe 3 présente une énergie libre toujours négative mais sa courbure change de sens trois fois occasionnant la présence de deux minima et d'un maximum relatif. Il découle de l'examen de la courbe 3 que les compositions intermédiaires, situées entre les deux minima ne correspondent pas à la situation énergétique minimale définie par l'une ou l'autre borne du domaine. En conséquence le système aura tendance à minimiser son énergie en évoluant vers ces deux limites. Il en résulte donc que la composition sera métastable ou instable dans la zone ainsi définie et le mélange binaire est alors désigné comme étant un système à miscibilité partielle.

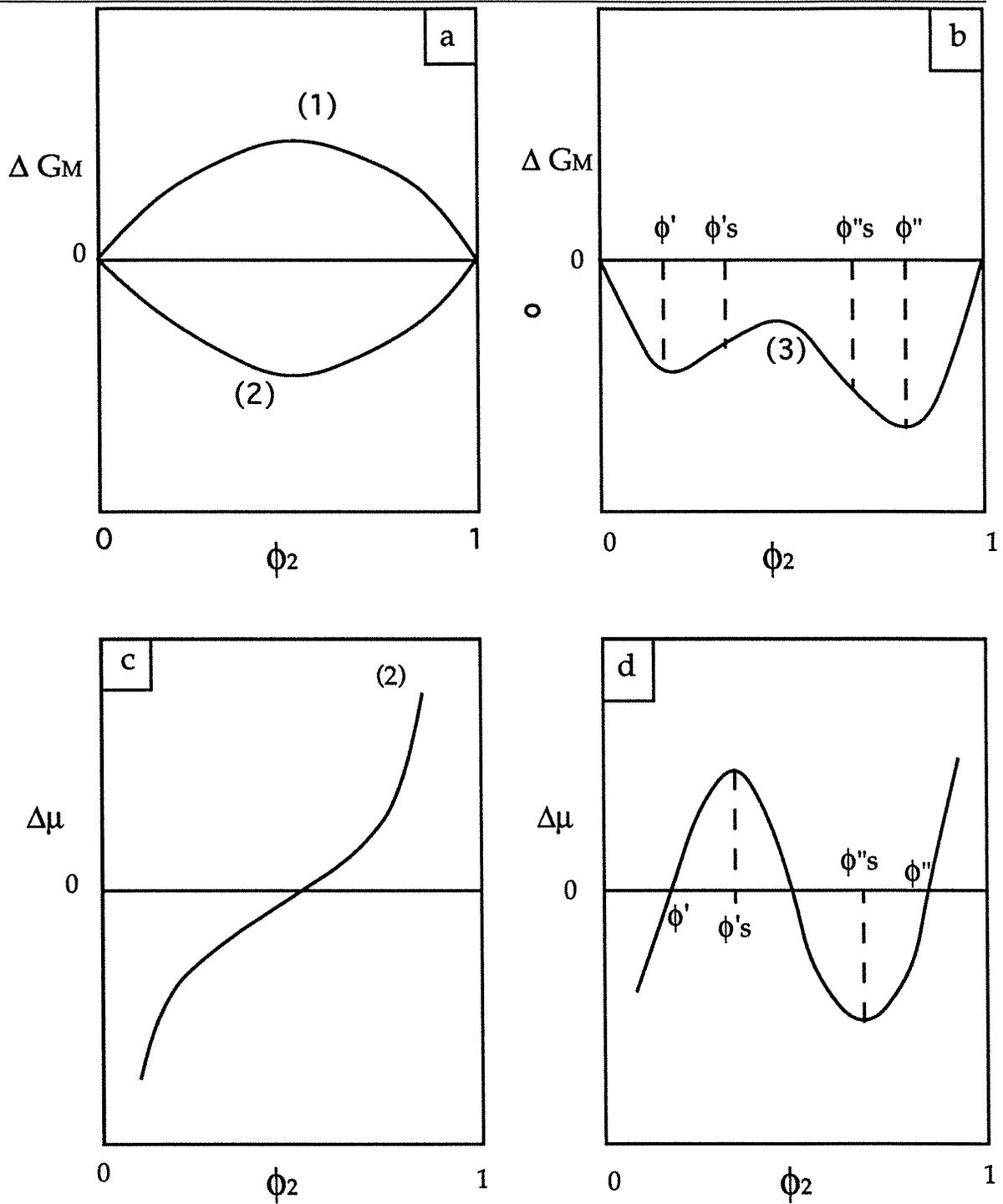


Figure 3.2 : Variation de l'enthalpie libre de mélange, ΔGM , et du potentiel chimique correspondant, $\Delta\mu$, avec la composition d'un mélange binaire.

Dans le troisième cas de figure (courbe 3) la demixtion peut se produire si les deux phases résultantes peuvent présenter des potentiels chimiques, des deux composants, égaux dans les deux phases (9). C'est ce qui apparaît sur la figure 3.2.d où le potentiel chimique, $\mu = \frac{\partial \Delta G}{\partial \phi}$, n'est pas une fonction monotone.

Ce qui revient à dire que si $\frac{\partial \mu}{\partial \phi} = \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \phi^2} < 0$ le système sera instable (domaine entre ϕ'_S et ϕ''_S).

Bien que les domaines limités par les compositions ϕ' et ϕ'_S , d'une part, et ϕ'' et ϕ''_S , d'autre part, ne soient pas des zones énergétiquement favorables à la séparation de phase, les compositions correspondantes ne sont cependant pas stables mais métastables. Cela est dû à la présence d'un minimum énergétique de composition très proche. En conséquence, sous l'impulsion d'une fluctuation de composition d'amplitude suffisante, le franchissement de la barrière énergétique peut se produire et conduire à la démixtion selon un mode dit "binodal". Il s'agit d'un processus lent, car le bilan énergétique, dans le cas d'une trop faible perturbation, tend à ramener le système dans sa situation monophasique d'origine. Il en résulte que cette séparation de phase procède par nucléation et croissance radiale lente conduisant à la formation d'îlots plus ou moins sphériques.

En revanche, dans la zone instable, de compositions comprises entre ϕ'_S et ϕ''_S , la décomposition est dite "spinodale" car une très légère fluctuation locale provoque, contrairement au cas précédent, une diminution immédiate du potentiel chimique qui fait évoluer de façon spontanée et continue le système vers la séparation de phases. Il en résulte une ségrégation concertée de la matière qui donne lieu à la formation d'amas d'aspects plutôt fibrillaires (en relation avec la direction de propagation aléatoire de la perturbation).

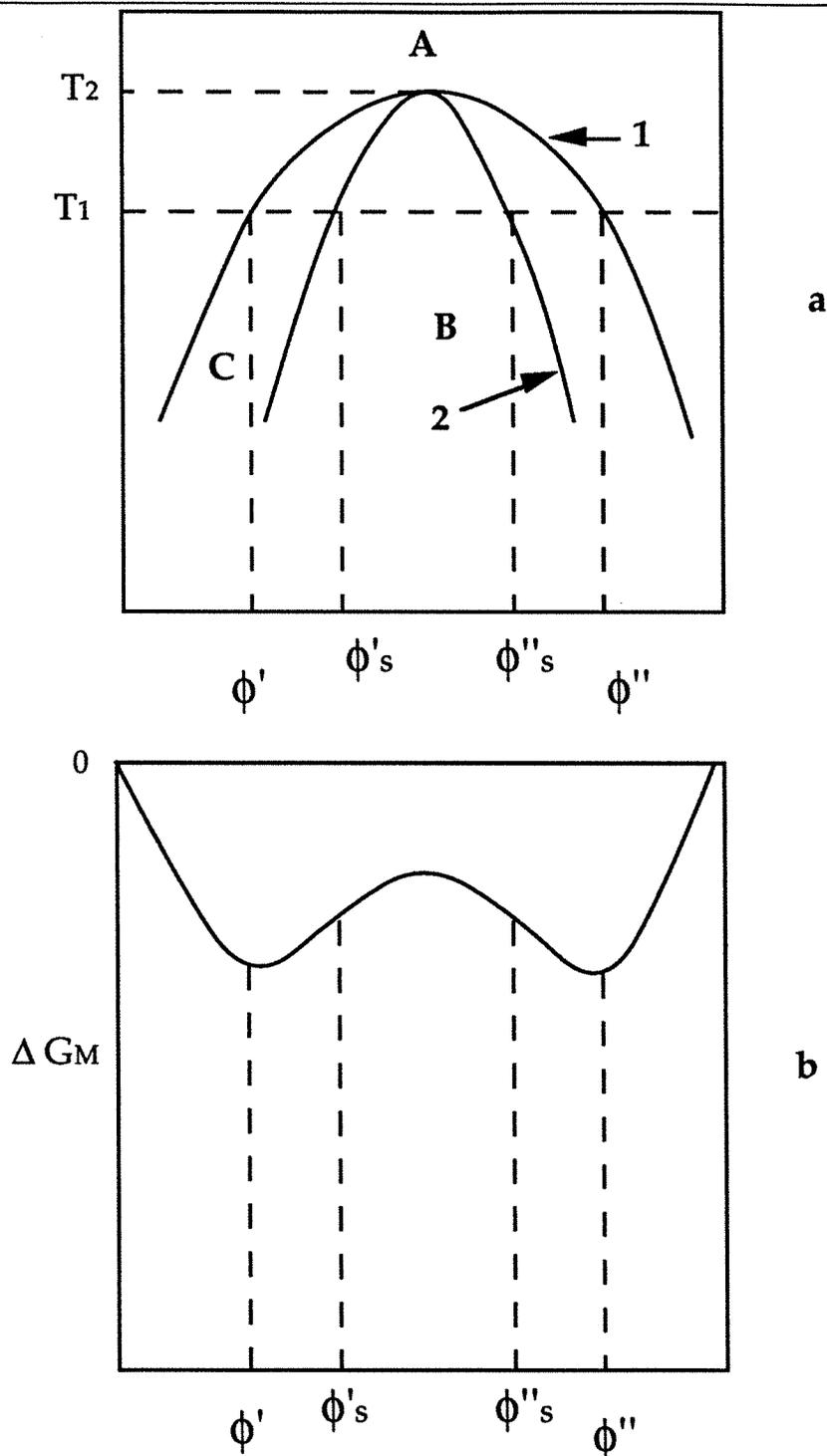


Figure 3.3 : Représentation de la composition binodale (1) et de la composition spinodale (2) obtenues pour un système en faisant varier la température.

zone A : système stable, une phase

zone B : système instable, deux phases

zone C : système métastable, deux phases

La figure 3.3.a. met en évidence l'évolution des bornes de stabilité d'un système hypothétique de type 3 en fonction de la température et de la composition. Le domaine A correspond au domaine de miscibilité totale des deux polymères. La courbe 1 (courbe binodale) représente la frontière entre la zone de miscibilité et la zone de composition métastable, tandis que la courbe 2 (courbe spinodale), limite les zones C et B de compositions respectivement métastables et instables. La température T_2 , à partir de laquelle le mélange est miscible quelque soit sa composition est appelée température critique. La figure 3.3.b indique l'allure du système en fonction de sa composition pour une température donnée, T_1 , qui est indiquée sur le diagramme 3.3.a. mettant en évidence la correspondance entre les deux figures.

L'utilisation d'un copolymère peut permettre, dans certains cas, d'obtenir des mélanges miscibles avec un polymère donné alors que les deux homopolymères correspondant aux motifs du copolymère ne sont pas miscibles avec ce polymère. Par exemple, le copolymère associant l'éthylène à l'acétate de vinyle est miscible avec le polychlorure de vinyle tandis que le polyéthylène ou l'acétate de vinyle ne sont pas miscibles avec le polychlorure de vinyle (10).

3.2. GENERALITES SUR LA SORPTION DES LIQUIDES DANS LES POLYMERES

Le terme de sorption désigne le phénomène de pénétration d'un soluté liquide ou gazeux dans un matériau solide.

A l'équilibre, la teneur du soluté est homogène dans tout l'espace occupé. Cependant la quantité sorbée dépend de la température et de l'activité de l'espèce sorbée. En effet, le type de sorption obtenue dépend des valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de mélange du binaire soluté - polymère. Selon la hiérarchie des forces d'interaction mises en jeu, il est possible de distinguer les différents types de comportements indiqués sur la figure 3.4.

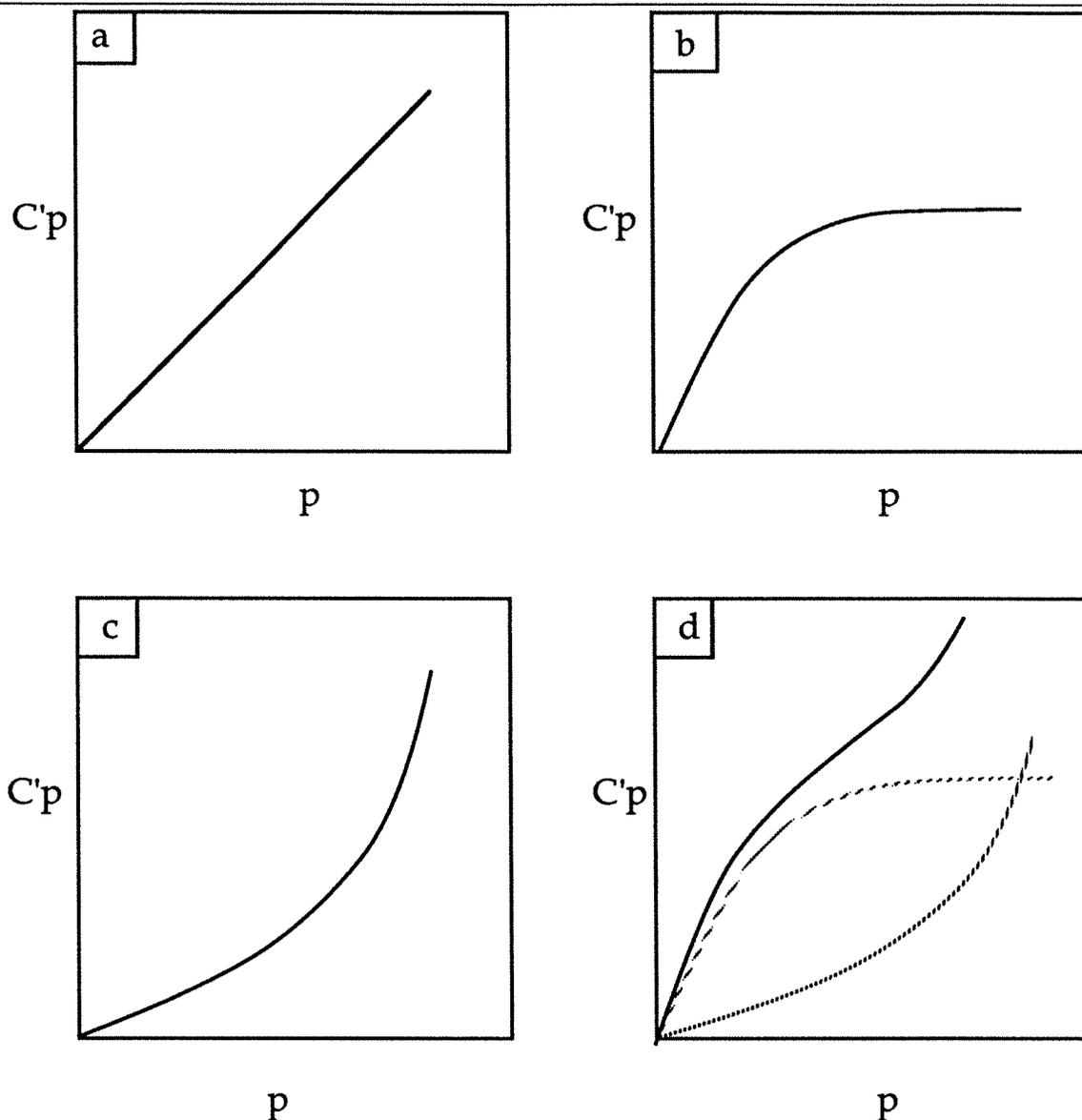


Figure 3.4 : Divers types de sorption d'un soluté dans un polymère : variation de la teneur en soluté dans le matériau en fonction de la pression partielle.

- (a) type I : Loi de Henry
- (b) type II : Sorption de Langmuir
- (c) type III : Sorption selon Flory-Huggins
- (d) type IV : Sorption de B.E.T.

Dans le type I, le sorption suit la loi de Henry ; c'est à dire la teneur en soluté est directement proportionnelle à son activité (ou à sa pression de vapeur). Cela se traduit par une courbe isotherme linéaire :

$$C = s p \quad (3.4)$$

qui exprime le fait que les interactions que le perméat peut donner avec lui-même ou avec le polymère sont plus faibles que les interactions polymère - polymère.

Le type II correspond à la sorption de Langmuir dans laquelle le nombre de sites est fini. Lorsque peu de sites sont occupés, l'évolution est proche de la loi Henry. En revanche lorsqu'une proportion importante des sites est occupée, l'augmentation de la teneur en soluté avec l'augmentation de la pression partielle devient d'autant plus faible que cette proportion est grande.

Cette évolution est traduite par la loi de Langmuir :

$$C = \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (3.5)$$

dans laquelle C'_H exprime la teneur maximale en sites disponibles et b est un coefficient qui décrit le degré d'affinité du soluté pour ce site (ou bien encore le rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption).

Lorsque les interactions du soluté avec lui-même sont plus fortes que les interactions croisées, soluté - polymère, le coefficient de solubilité augmente avec la pression de soluté ; c'est ce qui est représenté sur la figure 3.4.c. Ce mode de sorption peut être modélisé, dans le cas où les composants du système ne sont pas polaires, par une relation du type Flory-Huggins :

$$\ln \frac{p}{p^0} = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + \chi (1 - \phi_1)^2 \quad (3.6)$$

dans laquelle p^0 et p sont respectivement la pression de vapeur saturante et la pression de travail du soluté, ϕ_1 est sa fraction volumique dans le polymère sorbé tandis que χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins. Ce dernier paramètre peut être estimé si on connaît les paramètres de solubilité, δ_1 et δ_2 , du perméat et du polymère, selon :

$$\chi = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.7)$$

où V_1 est le volume molaire du perméat.

Enfin le type de sorption selon le mode IV est appelé mode de Brunnauer - Emmet - Teller (B.E.T.) et correspond à la somme des modes II et III .

L'étude de gonflement d'un matériau dans un solvant pur donne une bonne indication du niveau qualitatif du flux de transfert que l'on peut espérer à travers ce matériau . Dans le cas d'un mélange de solvants, la prévision est bien plus délicate car, en plus des interactions que chaque solvant manifeste avec le polymère, il peut se produire des interactions mutuelles entre les deux solvants qui modifient les diffusivités respectives de deux espèces mobiles et donnent lieu à des flux couplés . Dans la pratique, ce phénomène est difficile à appréhender quantitativement et il est plus facile de rechercher les conditions thermodynamiques favorables à la séparation ; c'est à dire optimiser la sorption préférentielle du constituant à extraire du mélange.

3.3. MODELISATION DES PROCESSUS DE SORPTION ET DE TRANSFERT DE MATIERE EN PERVAPORATION

Modélisation de la sorption

La connaissance des quantités des solvants sorbées dans le matériau constituant la membrane est très importante pour pouvoir réaliser la modélisation du transfert de matière en pervaporation, c'est-à-dire être en mesure de prévoir quelles seront les caractéristiques de la membrane face à différentes compositions. L'objectif dans ce cas est d'obtenir une (des) fonction(s) donnant les quantités sorbées par le matériau en équilibre avec le mélange liquide à partir de la connaissance des paramètres externes du système (composition, température, pression). Ces fonctions, une fois intégrées dans des systèmes d'équations décrivant la diffusion, permettraient de quantifier entièrement le procédé.

La théorie la plus utilisée, bien qu'imparfaite, est celle de Flory-Huggins (11,12) . Elle présente l'avantage d'être fondée sur une base thermodynamique tout en restant simple.

Pour un système binaire solvant-polymère, l'équation suivante relie l'activité, A_j , du solvant en équilibre avec la membrane et sa fraction volumique, ϕ_j , dans cette même membrane.

$$\ln A_i = \ln \phi_i + \left(1 - \frac{\bar{V}_i}{V_m}\right) (1 - \phi_1) + \chi_i (1 - \phi_i)^2 \quad (3.8)$$

Le rapport de \bar{V}_i/V_m des volumes molaires du constituant i et de la membrane peut-être négligé devant 1 à cause de la valeur élevée du volume molaire du polymère par rapport à celui du solvant. L'équation (3.8) se réduit alors à :

$$\ln A_i = \ln \phi_i + (1 - \phi_i) + \chi_i (1 - \phi_i)^2 \quad (3.9)$$

Le dernier terme correspondant à la contribution enthalpique, c'est-à-dire à celle qui découle des interactions polymère-solvant, rendant compte de l'activité du solvant sorbé. Le paramètre d'interaction χ n'est pas prédictible théoriquement et doit être déduit des expériences d'équilibre. Dans de très nombreux cas, χ varie avec la composition. Bendjama (13) et Favre (14) ont montré que la sorption d'un solvant sorbé très préférentiellement à partir d'un mélange de solvants, peut également être décrite par l'équation 3.9. Dans les cas où le gonflement est très important, une contribution élastique s'ajoutera aux termes enthalpiques et entropiques (15,16).

Etant donné le faible gonflement dans le cas de nos membranes et la gamme faible d'activité du constituant sorbé préférentiellement (éthanol), nous supposons, comme l'ont fait Bendjama et Favre, que :

- La contribution élastique est négligeable
- La sorption de l'éthanol n'est affectée que de façon très négligeable par celle de l'ETBE (justifié expérimentalement).

Dans ces conditions, la valeur de χ se déduit de l'équation 3.9 comme :

$$\chi_{a,m} = -(\ln[\phi_a] + 1 - \phi_a) / \phi_a^2 \quad (3.10)$$

Au contraire, la sorption de l'ETBE (e), constituant peu sorbé, est fortement influencée par la présence de l'éthanol (a).

Le système d'équations de Flory pour un ternaire s'écrit dans ces conditions :

$$\ln a_a = \ln \phi_a + \phi_e \left(1 - \frac{\overline{V}_a}{\overline{V}_e}\right) + \phi_m \left(\frac{\overline{V}_a}{\overline{V}_m}\right) + (\chi_{ae}\phi_e + \chi_{am}\phi_m)(1 - \phi_a) - \chi_{em} \frac{\overline{V}_a}{\overline{V}_e} \phi_m \quad (3.11)$$

3.4. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Préparation des membranes en alliages de polymères réticulés

La quantité de polymère nécessaire est additionnée dans du dioxane de façon à obtenir une solution contenant 5 % en masse de ce ou de ces polymères. Après homogénéisation, on ajoute 2.5 % en masse, par rapport à la masse de polymère, d'hexaméthylène diisocyanate (HMDI), ainsi que 0.3 % en masse par rapport à cette même référence de dilaurate de dibutylétain (DBTD). La formulation est après 2 minutes d'agitation, rapidement étalée dans un moule en verre. On place ce dernier, durant 5 heures, à température ambiante, durée pendant laquelle la réaction démarre, puis ensuite le dispositif est maintenu pendant 18 heures à 125 °C.

Le film est enfin récupéré et traité comme dans le cas des alliages de polymères décrit précédemment.

Préparation de polymères réticulés utilisant un copolymère VP/VAc partiellement hydrolysé et l'AC

Hydrolyse : 40 g de copolymère sont dissout dans l'éthanol de telle façon que l'on obtienne une solution contenant 5 % en masse de copolymère. On ajoute alors 0.4 g de soude finement divisée et, sous forte agitation magnétique, on laisse la réaction évoluer, à 60 °C pendant 2 heures. Puis après évaporation totale du solvant on récupère un polymère hydrolysé à 5 % en mole par rapport au nombre de motif acétate initialement contenus dans le copolymère.

Réticulation : on additionne 1 part massique d'AC et 1 part massique de copolymère hydrolysé dans le diméthylacétamide (DMA) afin d'obtenir une solution à 10 % en masse de polymères. Après homogénéisation on ajoute 0.3 % en poids de DBTD par rapport au polymère total.

On ajoute ensuite le HMDI tel que l'on forme deux types de solutions : dans l'une on a

$$\frac{\text{HMDI}}{\text{AC}} = 0.07 \quad \text{dans l'autre} \quad \frac{\text{HMDI}}{\text{AC}} = 0.2 \quad (\text{rapport massique}).$$

Ces formulations définitives sont, après 2 minutes d'agitation, étalées dans un moule en verre, puis placées 24 heures à température ambiante, et enfin 12 heures à 115°C. Les films obtenus sont récupérés et traités par la méthode maintenant habituelle (bain d'eau, séchage sous vide).

Sorption et désorption

Les membranes étudiées sont tout d'abord séchées pendant 48 heures sous vide. On en découpe alors des échantillons que l'on pèse, on obtient ainsi m_1 grammes d'alliage sec. Ceux-ci sont placés dans des flacons contenant le liquide à faire sorber, c'est à dire l'alcool ou l'éther purs, ou le mélange à séparer. Ces flacons sont placés dans une étuve à 40 °C jusqu'à atteindre l'équilibre de sorption. Une fois l'équilibre atteint on repèse les échantillons obtenant ainsi une masse m_2 .

Le taux de gonflement est calculé selon :

$$\text{taux de gonflement (\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

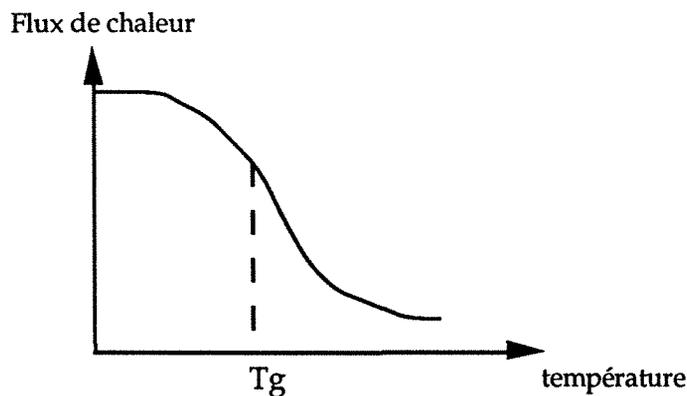
Après sorption du mélange, on effectue une desorption sous vide, on récupère ainsi un désorbat que l'on pèse. Ce désorbat est, ensuite dosé au moyen de la chromatographie en phase gazeuse dans les mêmes conditions que celles qui sont utilisées pour l'analyse du pervaporat , ce qui nous mène à la sélectivité de sorption. Ces deux résultats permettent de caculer la fraction volumique des deux pénétrants, dans la membrane.

Mesure de densité

Après séchage pendant 48 heures sous vide, on place, après étalonnage de l'appareil, environ exactement 0.2 ± 0.0001 g d'échantillon dans un pycnomètre électronique "Micromeritics Accu Pyc 1330". La mesure s'effectue à 25 °C. La valeur finale de la densité est obtenue à l'aide d'une moyenne de dix mesures.

Mesure de la température de transition vitreuse (T_g) par calorimétrie différentielle (DSC)

On place environ exactement 15 mg de l'échantillon à analyser, sous forme de film, dans un creuset en aluminium qui après scellage par une presse, est placé dans le compartiment mesure d'un "SETARAM DSC 92". On augmente la température de 50 à 200 °C à une vitesse de 10 °C/min. A partir du 2ème balayage de température, on obtient un signal flux de chaleur = $f(\text{température})$ très reproductible. On obtient ainsi pour chaque alliage des courbes du type :



La température de transition vitreuse T_g est déterminée au point d'inflexion de la courbe obtenue.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous n'observerons que les tranches des membranes formés. De petites bandes d'échantillon sont brisées dans l'air liquide, puis placés dans un porte-échantillon de façon à ce que la partie fracturée soit visible. Ce support avec son échantillon sont ensuite métallisés sous vide. Après ce traitement, le support est placé dans un microscope électronique à balayage JEOL T 330 A, puis après divers réglages de l'appareil des clichés de tranches de membranes sont enregistrés.

3.5. RESULTATS ET DISCUSSION

La méthode retenue consiste à associer plusieurs polymères sous forme de mélanges stables dans les conditions d'utilisation. Cette technique est plus rapide à mettre en œuvre, afin d'obtenir des matériaux performants, que

celles qui consistent à préparer de nouveaux monomères ou à réaliser des copolymères de composition définie.

Suite à nos essais prospectifs, il est apparu que les esters cellulosiques sont de bons matériaux de base pour réaliser l'extraction de l'éthanol du mélange éthanol - éthyltertiobutyl éther. Les bonnes sélectivités observées sont probablement dûes au fait que l'alcool peut établir des interactions spécifiques avec les groupes esters, qui sont des bases de Lewis, capables d'accepter des liaisons hydrogène.

Disposant d'acétate de cellulose (AC), de triacétate de cellulose (TAC), de propionate de cellulose (CP) et de butyrate de cellulose (CB), nous avons ainsi pu réaliser des alliages binaires, dans un premier temps, et ultérieurement des alliages ternaires. Les films ont été testés en pervaporation face à un mélange liquide test titrant 20 % en éthanol et à une température de 40 °C. Enfin, pour s'affranchir des fluctuations d'épaisseurs inhérentes à la préparation des films, les flux ont été calculés pour des épaisseurs de membrane sèche de 5 microns.

3.5.1. Cas de mélanges binaires de polymères

Nos essais antérieurs ayant montré que les esters à chaînes courtes étaient les matériaux donnant les films les plus sélectifs et les moins perméables, nous avons donc associé des esters à chaînes courtes avec des esters à chaînes longues. Diverses associations binaires d'esters cellulosiques ont été réalisées et testées en pervaporation (tableau 3.1).

Tous les mélanges sont compatibles et stables. En effet tous les échantillons préparés n'ont pas donné lieu à une variation de masse mesurable suite à une immersion de 72 heures dans le mélange test maintenu à 40 °C.

Concernant les performances des films, obtenus avec les esters de cellulose, en pervaporation, on peut voir que les propriétés mesurées se placent intermédiairement entre celles des polymères constitutifs. La sélectivité est d'autant plus élevée que la teneur en acétate de cellulose est grande et inversement le flux de pervaporat varie dans l'autre sens.

En ce qui concerne l'addition de polyéthylène glycol au butyrate de cellulose, la perméabilité du film obtenu est augmentée au détriment d'une diminution un peu trop importante de la sélectivité.

De plus, ces dernières membranes ne sont pas stables car le polyéthylène glycol, de masse moléculaire voisine de 1000, est extrait par le mélange liquide testé.

Tableau 3.1 : Performances des membranes réalisées avec différents mélanges binaires de polymères : pervaporation du mélange test EtOH-ETBE (20:80 massique) à 40 °C , flux calculés pour une épaisseur de 5 microns.

Membrane	Teneur en éthanol dans le perméat (% EtOH)	Flux (kg/m ² .h)
AC	100	0,09
CAP - AC (37)	100	0,21
CAP - AC (46)	95,50	0,31
CAP - AC (55)	92,50	1,21
CAP - AC (73)	87,30	2,19
CAP	84,30	3,30
AC	100	0,09
CAB - AC (37)	99,10	0,33
CAB - AC (365)	98,40	0,47
CAB - AC (46)	98,50	0,57
CAB (t.butyryl=35-39%)	79,70	2,98
CAB (t.butyryl=16-19%)	95,70	1,02
CAB - PEG (955)	90	1,56
CAB - PEG (91)	72	2,40
CAB - TAC (64)	97,15	0,67
CAB - TAC (55)	98	0,69

3.5.2. Cas des mélanges ternaires de polymères

Les résultats obtenus avec les mélanges binaires, présentés dans le paragraphe précédent, montrent que si il est possible d'obtenir une bonne sélectivité, les flux correspondants ne dépassent pas quelques centaines de

grammes par heure et par mètre carré. Il est également apparu que le polyéthylène glycol, ajouté à faible teneur dans le butyrate de cellulose, double le flux de ce dernier polymère.

Pour améliorer la perméabilité des acétates de cellulose, nous avons également tenté de les plastifier à l'aide d'un copolymère comportant lui-même des fonctions ester. Le copolymère testé associe la vinylpyrrolidone (VP) à l'acétate de vinyle (VAc) (60:40 massique, Aldrich, masse moléculaire = 52000). L'intérêt de la vinylpyrrolidone est de présenter la possibilité de former une liaison hydrogène avec l'éthanol et son fort pouvoir complexant vis-à-vis des réactifs électrophiles a été souligné par Smolders et coll. (17).

Ce monomère a été, en particulier, utilisé par Aptel et coll. (18) pour réaliser un greffage radiochimique sur le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Le film, présentant un taux de greffage de 65 % et une épaisseur de 62 microns, possède la même sélectivité que l'acétate de cellulose (α voisin de 6) et un flux de 1,2 l/m².h; soit près de 4 fois plus élevé que celui de l'ester cellulosique, d'épaisseur équivalente, vis-à-vis de la deshydratation de l'éthanol titrant 3,5% en eau en volume (T = 20 °C).

Par ailleurs, Ishigaki et coll. (19) ont préparé des membranes à partir de polypropylène greffé de N-vinylpyrrolidone dans le but d'obtenir un matériau très hydrophile. En outre, Masson et coll. (20) ont montré que la polyvinylpyrrolidone et la cellulose étaient miscibles en toutes proportions. Cette propriété étant due à la formation d'une interaction forte entre les deux polymères créée à travers la liaison hydrogène joignant le groupe hydroxyle de la cellulose au groupe carbonyle de la polyvinylpyrrolidone.

Il faut également noter que le poly(éthylène-co-acétate de vinyle) est un matériau filmogène signalé par Dinh et coll.(21) comme étant apte à réaliser l'extraction de l'éthanol d'un mélange aqueux.

Enfin, au cours d'essais préliminaires de pervaporation réalisés avec le mélange test, nous avons vu que le mélange associant l'acétate de cellulose à la polyvinylpyrrolidone (80:20) donnait un film produisant un flux trois fois plus important ($J_5 = 0,29$ kg/m².h) que celui de l'acétate de cellulose seul accompagné d'une légère perte de sélectivité (96 % en éthanol contre 98,4 % avec l'acétate de cellulose).

Les différents résultats obtenus avec le poly(vinylpyrrolidone-co-acétate de vinyle) associé à l'acétate de cellulose ou au triacétate de cellulose sont rapportés dans le tableau 3.2

Tableau 3.2 : Performances des membranes réalisées en associant le poly(vinylpyrrolidone-co-acétate de vinyle) (60:40) à l'acétate de cellulose (AC) ou au triacétate de cellulose (TAC) : Pervaporation à 40 °C, d'un mélange test titrant 20 % en éthanol.

abréviation	Membranes	Teneur en éthanol dans le perméat (% EtOH)	Flux (kg/m ² .h)	Index de production (kg/m ² .h)
ACVP46	40AC + 60VP/VAc	99,05	1,21	4,78
ACVP55	50AC + 50VP/VAc	99,57	0,98	3,90
ACVP64	60AC + 40VP/VAc	99,80	0,48	1,80
ACVP73	70AC + 30VP/VAc	100	0,24	0,96
ACVP91	90AC + 10VP/VAc	100	0,11	0,44
AC	100AC	100	0,09	0,35
TCVP 46	40TAC + 60VP/VAc	98,00	1,61	6,28
TCVP 55	50TAC + 50VP/VAc	98,60	1,10	4,32
TCVP 64	60TAC + 40VP/VAc	99,06	0,55	2,17
TCVP 73	70TAC + 30VP/VAc	99,24	0,40	1,58
TAC	100TAC	100	0,07	0,28

Le fait d'associer un plastifiant doué de propriétés sélectives à un matériau, lui-même très sélectif mais relativement peu perméable, conduit donc bien à une amélioration globale des performances puisque nous constatons qu'il est ainsi possible d'augmenter sensiblement les flux sans abaisser significativement la sélectivité. Cela se traduit par l'obtention d'indices performances d'autant plus élevés que la teneur en copolymère est grande dans le matériau.

Sur la figure 3.5, on peut voir que les matériaux à base d'acétate de cellulose sont toujours plus sélectifs que ceux qui sont obtenus à partir du triacétate de cellulose. Inversement, on constate sur la figure 3.6 que les flux de pervaporat sont légèrement plus favorables à ce dernier matériau (à teneur équivalente de copolymère).

Si l'on veut rendre compte de la sélectivité supérieure de l'alliage réalisé à partir de l'acétate de cellulose, on peut remarquer que ce matériau est probablement plus fortement associé que celui qui est formé à partir de la cellulose présentant un taux d'estérification plus élevé puisque les sites hydroxyle non estérifiés sont susceptibles de former des liaisons hydrogène avec le groupement carbonyle porté par la polyvinylpyrrolidone.

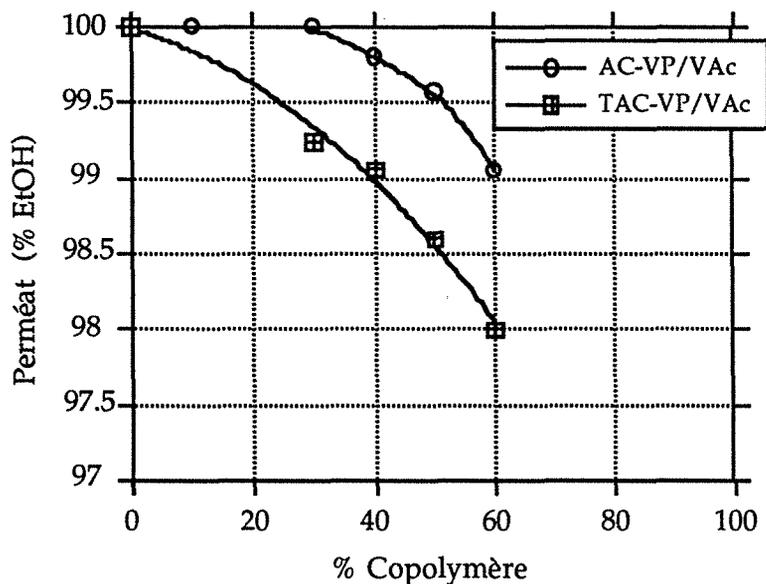


Figure 3.5 : Influence de la composition du copolymère sur le perméat obtenus lors de la pervaporation à 40 °C de mélanges EtOH-ETBE à travers deux types de membranes.

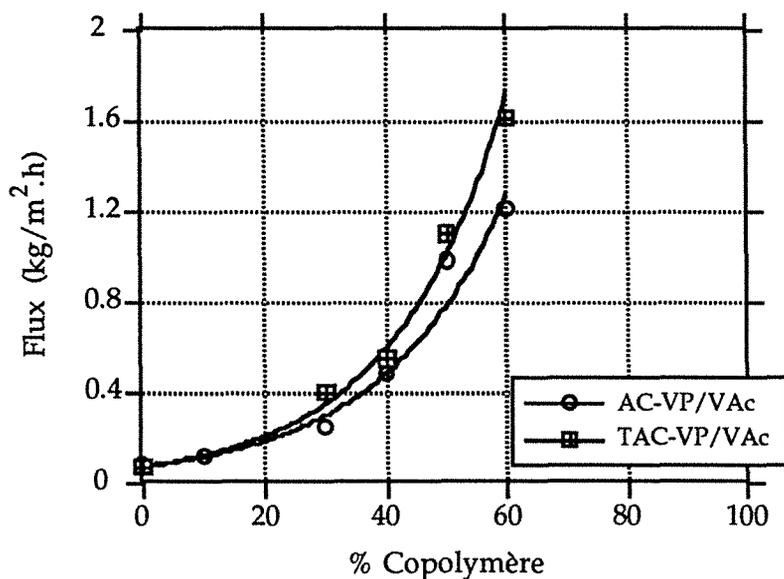


Figure 3.6 : Influence de la composition du copolymère sur le flux obtenus lors de la pervaporation à 40 °C de mélanges EtOH-ETBE à travers deux types de membranes.

Si on considère la variation de densité des différents matériaux, cette hypothèse ne peut pas être prouvée puisque les densités des différents alliages sont très proches lorsqu'ils présentent la même teneur en copolymère, bien que la densité de l'acétate de cellulose soit cependant plus élevée que celle du triacétate de cellulose (figure 3.7). Au contraire de ce qui est attendu, la perte de densité la plus importante est observée avec l'alliage formé avec l'acétate de cellulose. En effet, les densités mesurées avec les diverses compositions de ce dernier matériau se trouvent toutes inférieures à la valeur qui résulte de la combinaison linéaire des densités de ses deux constituants, contrairement à ce qui est obtenu avec l'alliage formé à partir du triacétate de cellulose.

Cependant, la figure 3.8 montre une certaine corrélation entre la densité du matériau et le flux de pervaporation observé. L'effet est plus important avec l'acétate de cellulose qu'avec le triacétate de cellulose. Néanmoins, l'accroissement du flux au delà de 1 kg/m².h. ne correspond plus à une diminution de la densité du matériau. Le rôle du copolymère semble donc plutôt être principalement une fonction de plastification du composé cellulosique.

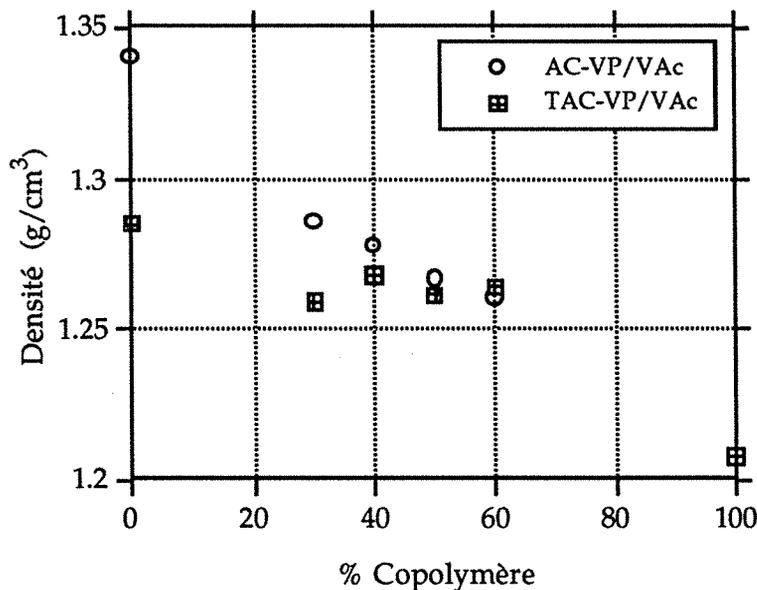


Figure 3.7 : Evolution des densités des alliages cellulosiques en fonction de la teneur en copolymère VP/VAc.

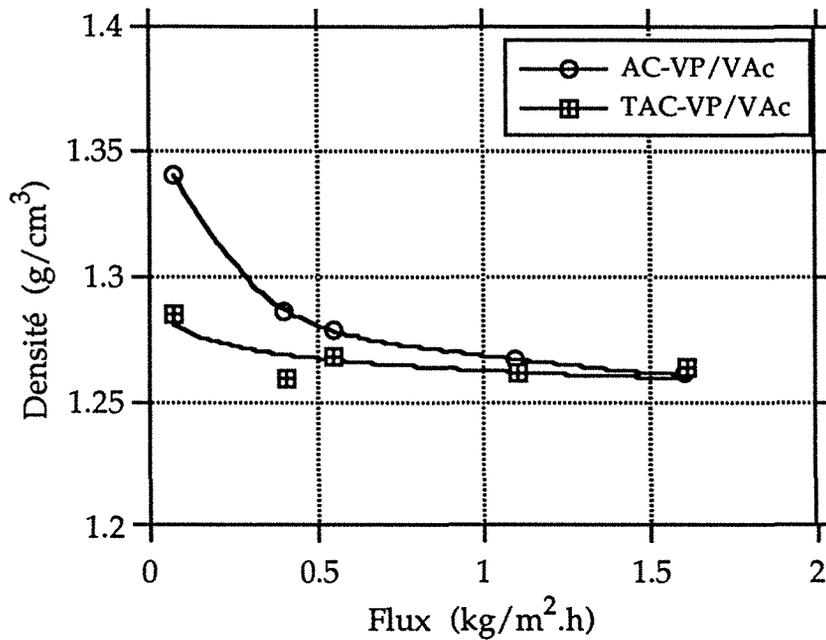


Figure 3.8 : Corrélation entre le flux de pervaporat observé et la densité du matériau membranaire : Pervaporation du mélange test à 40°C.

3.5.3. Relation entre le gonflement et les performances des membranes

Le modèle le plus généralement admis pour rendre compte du transfert des solutés électriquement neutres à travers des matériaux polymères non poreux est le modèle de "solution-diffusion". Selon cette hypothèse, le flux de matière est assuré par une étape préliminaire de sorption des espèces à la face amont de la membrane qui est suivie d'une seconde étape de diffusion. Le niveau initial de sorption à la face amont conditionne partiellement la sélectivité du matériau face à un mélange donné, si cette étape initiale est elle-même sélective. De plus, l'amplitude de la sorption initiale d'une espèce donnée contribue directement au flux de matière en déterminant le gradient de concentration à travers la membrane.

Nous avons étudié l'équilibre de sorption de différents matériaux associant de l'acétate, ou du triacétate, de cellulose et du poly(vinylpyrrolidone-co-acétate de vinyle). Sur la figure 3.9, nous constatons que le taux de gonflement des matériaux à base de triacétate augmente proportionnellement à la teneur en alcool dans la charge liquide. En outre, que ce soit avec l'alliage à base de triacétate ou avec celui à base d'acétate de cellulose, la quantité sorbée est d'autant plus élevée que la teneur en

copolymère est grande. Les résultats portés sur figure 3.10 montrent que la sélectivité de sorption est très grande et en particulier la teneur en alcool dans la membrane n'est jamais inférieure à 85 % quelques soient la composition du matériau et la composition de la charge dans laquelle celui est immergé (teneurs en alcool variables de 0 à 25 % massique).

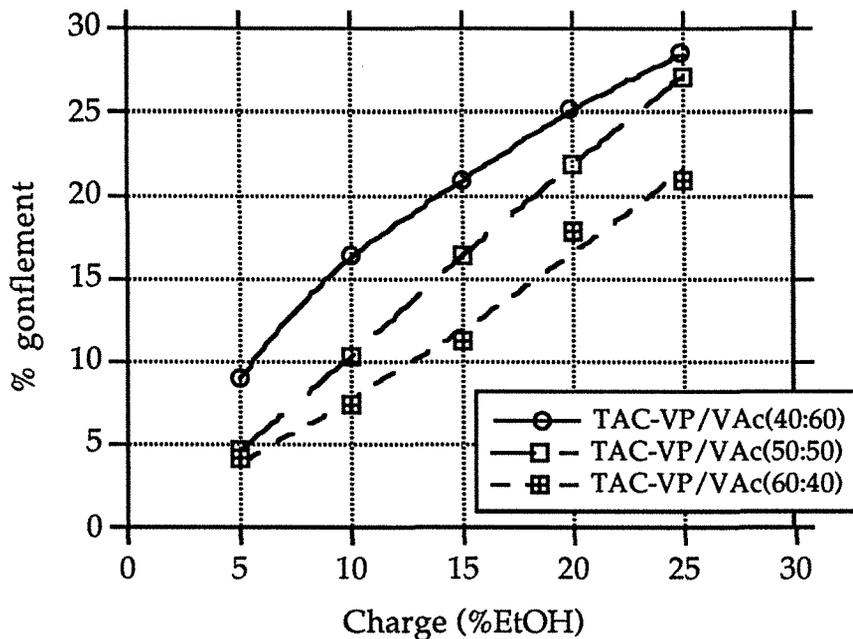


Figure 3.9 : Variation du taux gonflement de divers alliages cellulésiques en fonction de la composition du bain d'immersion ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$).

La sélectivité de sorption est d'autant plus élevée que la teneur en copolymère dans l'alliage est moindre. Par exemple, la composition du sorbat qui imprègne l'alliage à base de triacétate contenant 40 % de copolymère n'est jamais inférieure à 90 % massique dans toute la gamme de composition de la charge liquide (figure 3.10). La figure 3.11 montre que la haute sélectivité de sorption est, en première approximation, indépendante du gonflement tant que celui-ci reste inférieur à 15 - 20 %.

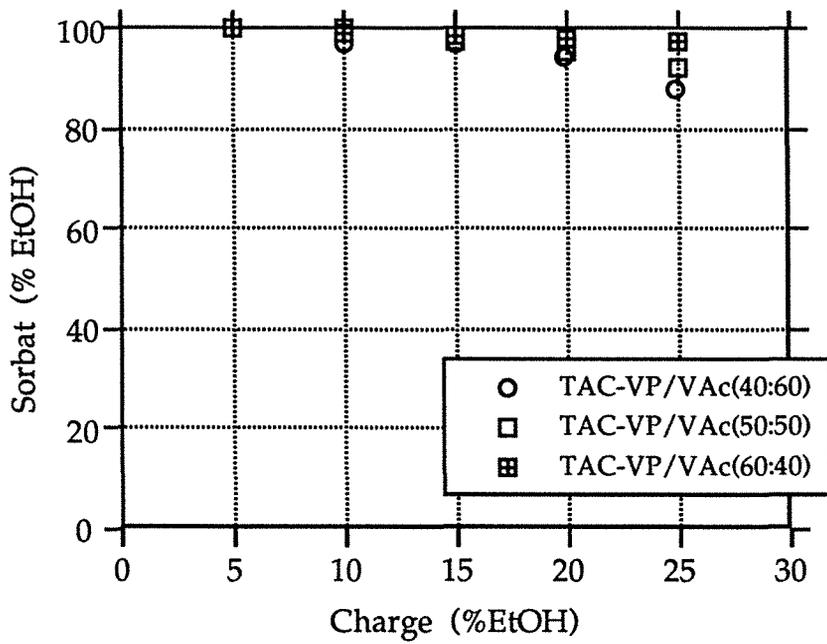


Figure 3.10 : Composition du liquide sorbé par divers alliages cellulosiques en fonction de la teneur en éthanol dans le mélange test. (T= 40 °C)

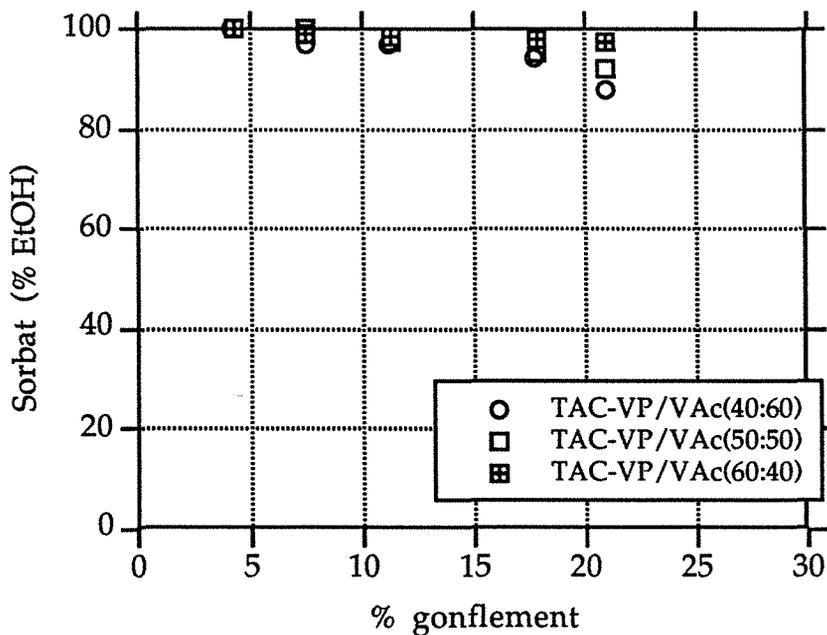


Figure 3.11 : Composition du liquide sorbé en fonction du taux de gonflement de divers alliages cellulosiques (T = 40 °C).

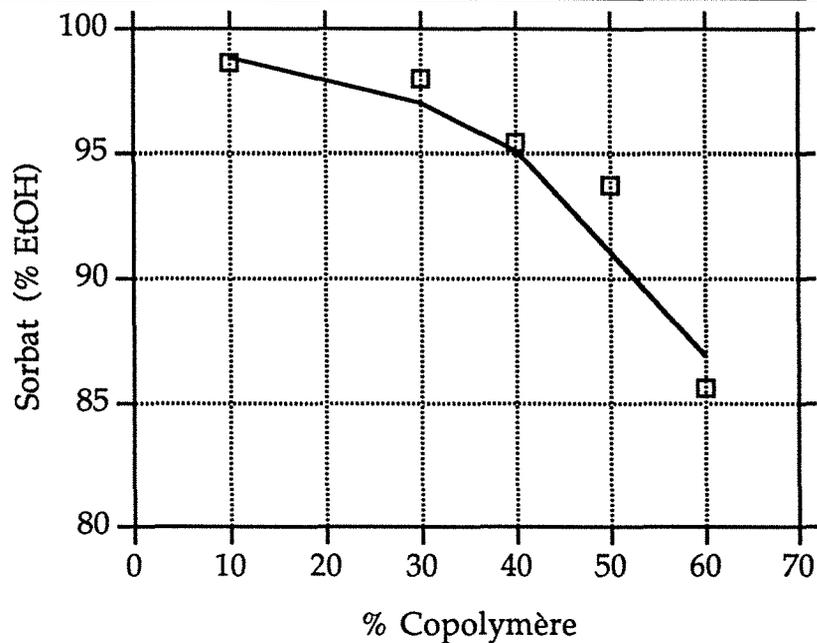


Figure 3.12 : Composition du liquide sorbée dans l'acétate de cellulose en fonction de la teneur en copolymère dans l'alliage. Composition du mélange test : 25 % en éthanol, $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

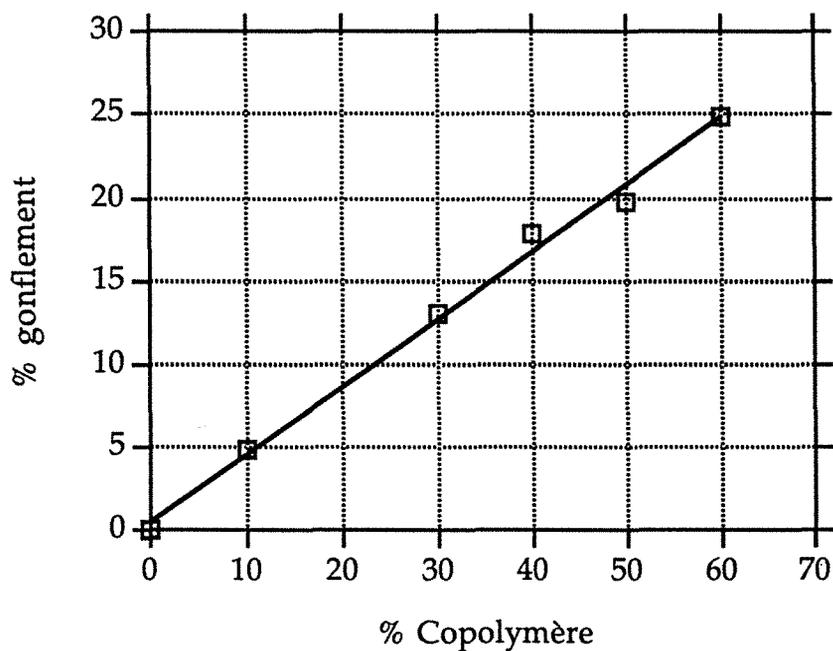


Figure 3.13 : Variation du taux de gonflement de l'acétate de cellulose en fonction de la teneur en copolymère dans l'alliage. Composition du mélange test : 25 % en éthanol, $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$

La figure 3.12 met en évidence la diminution de la sélectivité de sorption qui accompagne l'augmentation de la teneur en copolymère dans l'acétate de cellulose. Ce résultat doit être mis en parallèle avec l'accroissement du gonflement de sorption avec ce même paramètre (figure 3.13). Il apparaît ainsi que la diminution de la sélectivité semble liée au relâchement du réseau du matériau. En effet vers 30 % de teneur en copolymère, il se produit une nette diminution de la sélectivité de sorption vis-à-vis de l'alcool; ce qui doit probablement correspondre à un seuil de composition permettant le passage de la molécule d'éthyltertiobutyl éther.

La comparaison des deux types de mélange cellulosiques, portée sur la figure 3.14 indique un gonflement plus important du matériau contenant une plus forte teneur en groupes acétate. Il existe deux explications à cette observation. Premièrement, la présence de liaisons hydrogène entre l'acétate de cellulose et la vinylpyrrolidone ou entre les chaînes cellulosiques doit renforcer la cohésion du film et s'opposer à l'accroissement du gonflement. Deuxièmement, le plus grand nombre de sites ester, disponible sur le triacétate de cellulose, est également favorable à une plus importante sorption de ce matériau, par l'alcool, qui a la fonction de donneur dans la liaison hydrogène ainsi établie. Le fait que la densité de l'espèce cellulosique mono estérifiée soit plus élevée, est en bon accord avec la première explication.

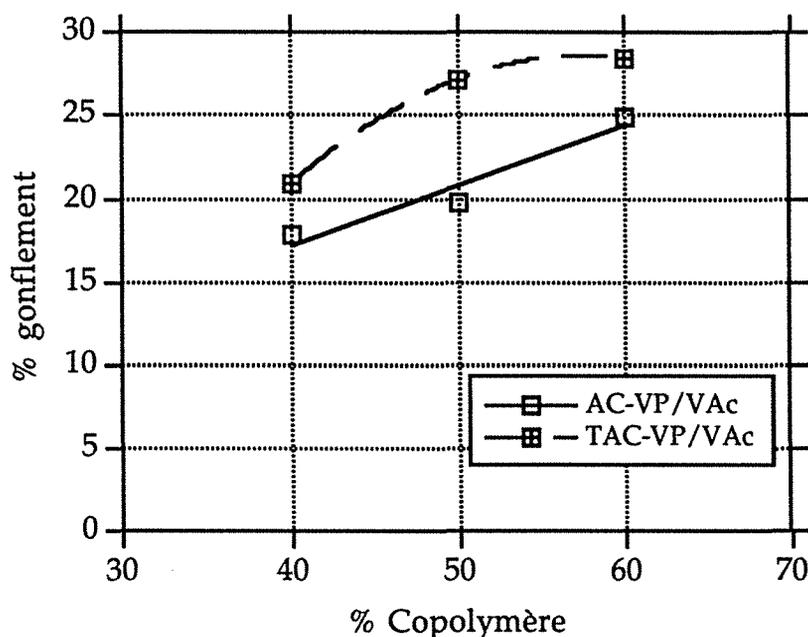


Figure 3.14 : Comparaison des gonflements des alliages cellulosiques selon leur degré d'acétylation et en fonction de la teneur massique en copolymère. Résultats obtenus suite à la mise en équilibre dans le mélange test maintenu à 40 °C.

3.5.4. Stabilité des membranes constituées d'alliages ternaires.

Les mélanges d'esters cellulosiques et de copolymère, soit AC-VP/VAc (55) ou TAC-VP/VAc (55), sont stables lors d'immersions de longues durées dans le mélange liquide EtOH - ETBE (20:80) à la température de 40 °C.

En revanche, lorsque la température est portée à une valeur de 85 °C, ces associations de polymères ne sont plus stables en présence du mélange à séparer. La figure 3.15 représente une photographie de la surface de TAC-VP/VAc (55), réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Il est évident, sur cette photographie, que de la matière forme des excroissances sur les deux faces de la membrane. Sachant que les ester cellulosiques (AC ou TAC) sont stables dans toute la gamme de composition du mélange liquide à traiter, on peut conclure que du copolymère est extrait du matériau lorsque la température du bain de contact dépasse la valeur de 40 °C.

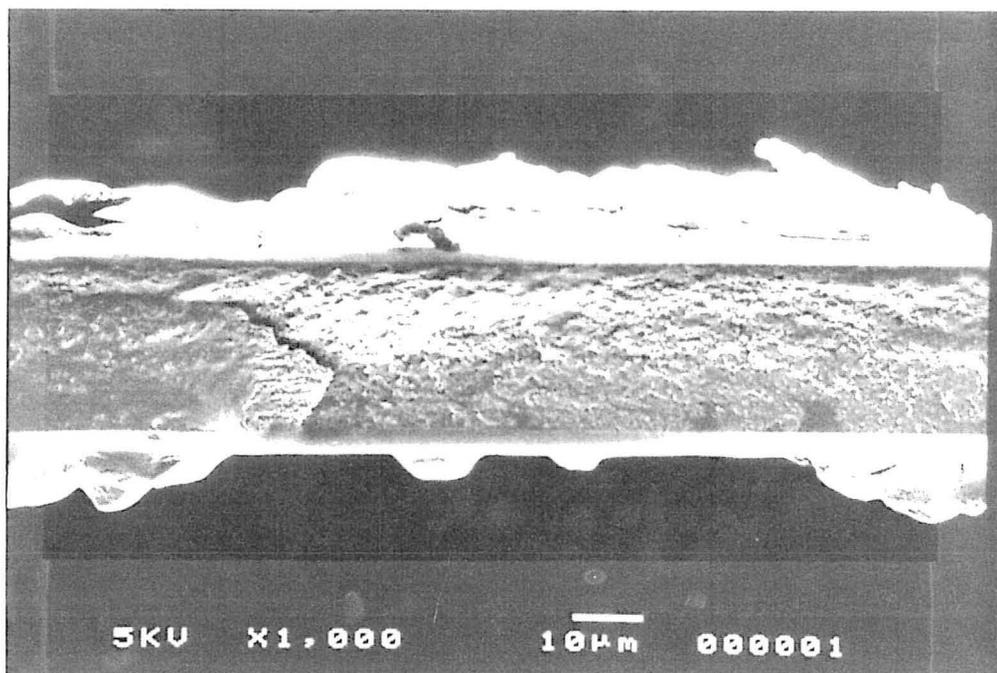


Figure 3.15 : Photographie en microscopie électronique à balayage de la tranches de la membrane associant le triacétate de cellulose et le copolymère : Mise en évidence de la migration du copolymère.

Afin d'expliquer la différence entre l'extrahilité du copolymère à haute (85 °C) et basse (40 °C) température, examinons le mécanisme d'extraction d'une chaîne de polymère emprisonnée dans le réseau enchevêtré d'un autre polymère. Selon De Gennes (22), la diffusion d'une chaîne dans un réseau de chaînes de même nature chimiques, qu'elles soient à l'état gonflé ou sec, se fait selon un mécanisme de reptation. La chaîne se déplace le long d'un tube imaginaire qui l'enserme en se dégageant de la partie " queue " du tube et en créant en tête une nouvelle portion de tube. Le diamètre du tube représente en quelque sorte la maille du réseau d'enchevêtrement du polymère. Le sens de déplacement est bien entendu imposé par le gradient de force motrice, qui est dans ce cas le gradient de potentiel chimique. Plus l'affinité du polymère à extraire (le copolymère) avec le milieu est élevé, plus la force motrice est élevée. Le flux instantané d'extraction du polymère, dans le cadre de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, est proportionnel à cette force motrice et à un coefficient phénoménologique que nous supposons proportionnel au coefficient de diffusion translationnel du copolymère. Ce coefficient de diffusion étant selon Daoudi (23) inversement proportionnel au degré de polymérisation N de la chaîne en mouvement, on aboutit à un

force motrice et à un coefficient phénoménologique que nous supposons proportionnel au coefficient de diffusion translationnel du copolymère. Ce coefficient de diffusion étant selon Daoudi (23) inversement proportionnel au degré de polymérisation N de la chaîne en mouvement, on aboutit à un coefficient de diffusion translationnel proportionnel au temps de reptation de la chaîne entière, c'est à dire proportionnel à N^{-2} .

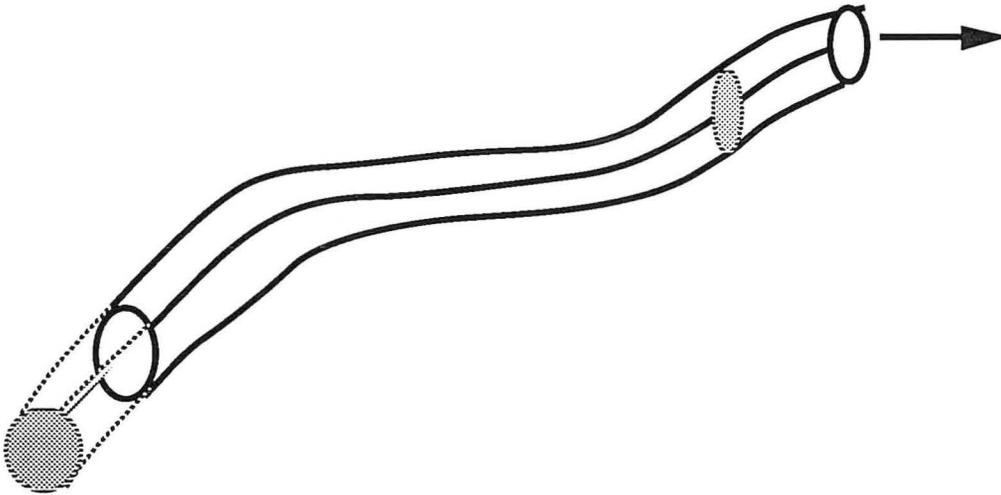


Figure 3.16 : Représentation schématique du processus de reptation d'une chaîne de polymère dans un réseau de même nature (selon De Gennes).

On peut donc s'attendre à un flux d'extraction du copolymère fortement diminué lorsque sa masse moléculaire augmente. Ne disposant pas de copolymère de différentes masses moléculaires, nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse.

Lorsque la température du système membrane-mélange extractant augmente, le comportement du réseau enchevêtré se modifie face au copolymère. En effet l'augmentation de la température favorise une plus grande plastification du matériau par le solvant qui présente alors, selon la loi de Fox-Flory, un abaissement de sa température de transition vitreuse T_g .

A haute température (85 °C), il est donc vraisemblable que le tube de confinement de la chaîne en mouvement se relâche et permette un mouvement plus aisé de cette dernière. De plus, le coefficient de diffusion de la chaîne augmente proportionnellement avec la température (en Kelvin).

Si l'on ajoute à cela une augmentation éventuelle du gonflement avec la température (qui serait partiellement dû au passage du matériau à l'état caoutchoutique), on explique aisément l'amplification thermique du processus d'extraction du copolymère.

L'observation de l'extraction quasi-totale du copolymère par l'éthanol pur, alors que le taux d'extraction est très faible dans le mélange test, peut également être expliquée sur la base de ces considérations. En effet, le flux d'extraction est augmenté à cause de l'augmentation du gradient de potentiel chimique due à la plus forte affinité du copolymère avec le solvant et à l'augmentation du coefficient de diffusion du copolymère dans le réseau gonflé (temps de reptation du polymère proportionnel à la concentration à la puissance -1.5).

Il est apparu que les mélanges de polymères non réticulés, même quand ils sont très compatibles, ne conviennent pas à la fabrication de membranes destinées à la réalisation d'expériences de pervaporation dans un domaine de température trop proche de l'ébullition des molécules à séparer.

3.5.5. Température de transition vitreuse

Les propriétés des matériaux préparés à partir de mélanges de polymères dépendent de leur miscibilité. Il est évident qu'une miscibilité limitée donnerait naissance à un matériau comportant des phases riches en chacun des polymères dans lesquelles les propriétés de sorption et de diffusion seraient différentes de celles d'une phase homogène. L'étude en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de voir s'il y a de telle séparation de phase dans un mélange de polymères, ceci même dans le cas où aucune séparation de phase n'est visible au moyen de technique optiques.

Nous avons réalisé des mesures en DSC dans une gamme de température allant de 30 °C à 200 °C. Les températures de transitions vitreuses relevées sont celles qui sont mesurées au cours du deuxième passage.

Dans le cas du mélange acétate de cellulose - copolymère, on n'observe qu'une seule transition vitreuse (figure 3.17). L'observation d'un vague unique constitue en soi un critère de compatibilité des mélanges.

La séparation de phases aurait conduit à la détection de deux valeurs de T_g distinctes.

Il existe plusieurs modèles permettant de calculer la valeur de T_g d'un mélange compatible à partir des valeurs de T_g des polymères purs. Le modèle de Fox-Flory, bien qu'empirique, permet de bien rendre compte de la variation de T_g avec la composition du mélange dans de très nombreux cas (24).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_{AC}}{T_{gAC}} + \frac{(1 - W_{AC})}{T_{gcopo}} \quad (3.12)$$

avec, W_i : fraction de polymère en massique

T_g : température de transition vitreuse (K)

En outre, il ne nécessite aucun autre paramètre hormis la composition du mélange. Nous avons porté sur la figure 3.18 la variation de T_g calculée selon la loi de Fox-Flory comparée avec les points expérimentaux. On constate que les points expérimentaux se rassemblent sur une droite coupant la courbe théorique pour une composition voisine de 40% en copolymère. A faible teneurs en copolymère les valeurs de T_g observées sont plus faibles que les valeurs données par le modèle et elles sont plus élevées au delà de 50 % en copolymère.

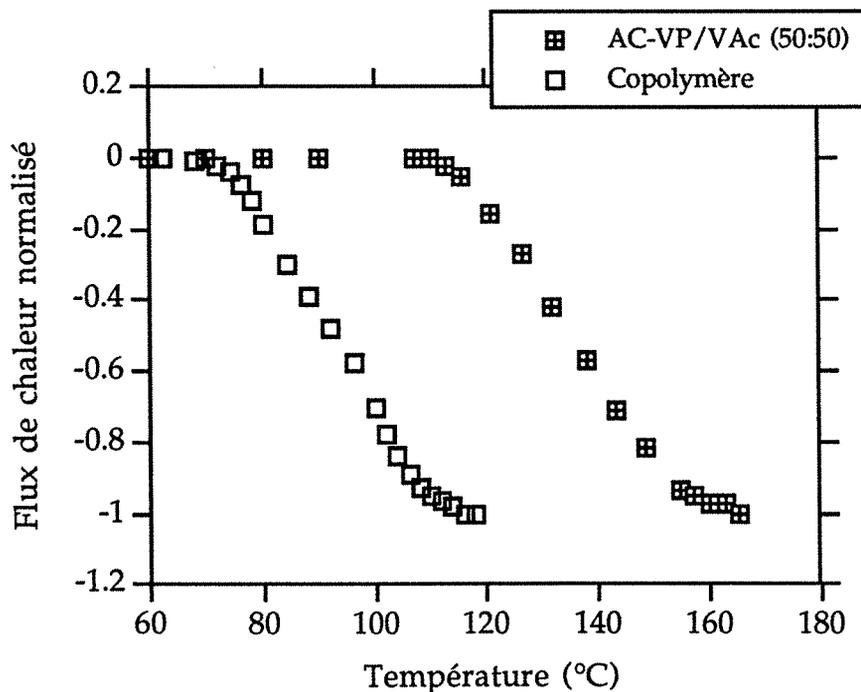


Figure 3.17 : Allure du flux de chaleur normalisé en fonction de la température : mise en évidence d'une température de transition vitreuse unique.

Pour expliquer cet écart à la loi de Fox-Flory, il est important de noter que nous sommes ici en présence d'un copolymère. Bien qu'il soit apparu que les séquences du copolymère soient parfaitement compatibles comme le montre l'unique température de transition vitreuse observée et dont la valeur est compatible avec celle qui est obtenue par application de la loi de Fox-Flory, il est tout à fait possible que les segments constitués d'un des monomères présentent plus d'affinité pour l'acétate de cellulose que pour les autres motifs provoquant ainsi une certaine association préférentielle de l'acétate de cellulose avec les premiers segments. Etant donné la sensibilité des mouvements des segments des chaînes à leur environnement immédiat, il est tout à fait concevable que les températures de transition vitreuse des mélanges s'écartent de celles qui sont prévues par la loi de Fox-Flory.

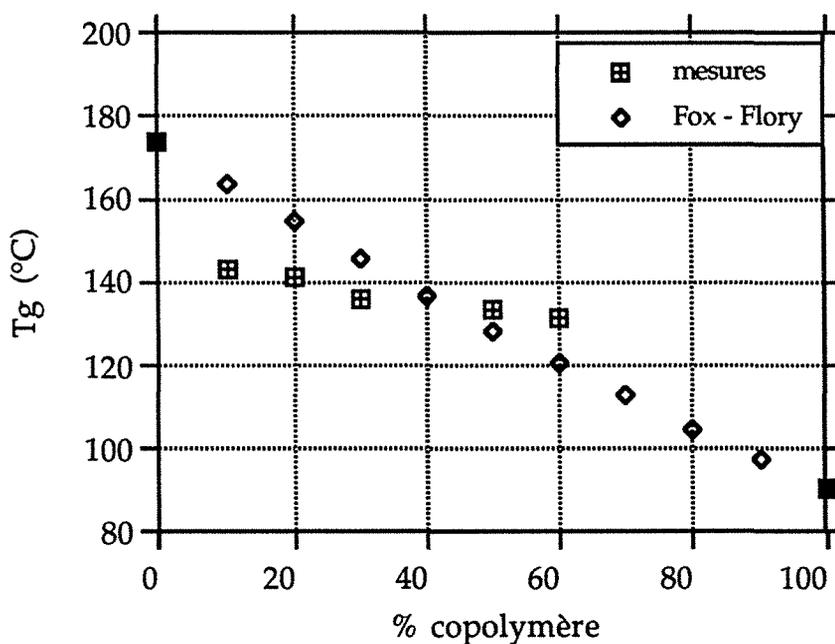


Figure 3.18 : Température de transition vitreuse de l'alliage AC-VP/VAc selon sa composition : comparaison de la loi de Fox-Flory avec les données expérimentales

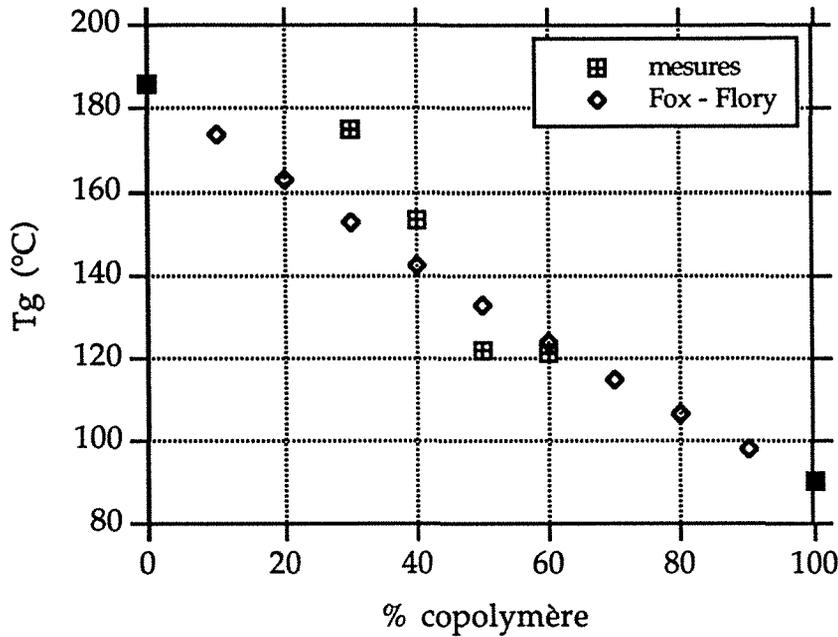


Figure 3.19 : Température de transition vitreuse de l'alliage TAC-VP/VAc selon sa composition : comparaison de la loi de Fox-Flory avec les données expérimentales.

L'analyse en calorimétrie différentielle à balayage effectué avec les mélanges à base de triacétate de cellulose donne des résultats similaires à ceux que nous avons obtenus avec les alliages d'acétate de cellulose : une seule température de transition vitreuse a été observé pour toutes les teneurs en copolymère des mélanges étudiés. De nouveau, la valeur de Tg mesurée pour les échantillons à faible teneur en copolymère est plus forte que celle prédite par la loi de Fox-Flory, alors que celles des échantillons riches en copolymère sont plus basses que les valeurs calculées (figure 3.19)

3.5.6. Stabilisation des alliages par traitement réticulant

Compte tenu des bonnes performances enregistrées avec différents mélanges de polymères lors de nos études précédentes, il serait très utile de stabiliser les films correspondants en solidarissant les macromolécules entre-elles au moyen de ponts chimiques. Cette réticulation peut être obtenue à l'aide de molécules difonctionnelles capables de réagir sur des groupes

chimiques portés par les deux espèces macromoléculaires que l'on doit rendre solidaires.

T.G. Rials et coll. ont, par exemple, utilisé la réaction du diisocyanate de toluène (TDI) catalysée par le dilaurate de dibutylétain (DBTD) pour insolubiliser l'hydroxypropyl cellulose (25).

Le copolymère utilisé (VP/VAc) ne possédant pas de groupe fonctionnel facile à faire réagir dans des conditions douces, nous avons cherché à le modifier en l'hydrolysant afin d'y créer des groupes hydroxyles. En outre, afin de ne pas rigidifier le matériau, nous avons utilisé un agent réticulant à chaîne carbonée aliphatique, à savoir l'hexaméthylène diisocyanate (HMDI).

Pour mettre au point le protocole expérimental, nous avons tout d'abord cherché à mettre en évidence le rôle de la réticulation sur la sélectivité et le flux de films en polyvinylacétate hydrolysé à 15 %, suite à un traitement à la soude, puis réticulés par le glutaraldéhyde. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 3.3. où l'on voit que la sélectivité de la membrane pour l'éthanol augmente avec le taux de réticulant alors que le flux de pervaporat varie en sens inverse. Par ailleurs, nous avons pu constater que tous ces matériaux étaient insolubles dans les solvants et en particulier dans le mélange liquide à séparer.

Tableau 3.3 : Performances en pervaporation de films de polyvinylacétate hydrolysé à 15 %, et réticulé par le glutaraldéhyde : Influence du rapport des groupes OH disponibles au nombre de molécules d'agent réticulant. Mélange test : EtOH-ETBE (20:80) et température 40 °C.

<u>motif alcool (PVA)</u> molécule réticulante	Teneur en éthanol dans le perméat (% EtOH)	Flux (5 microns) (kg/m ² .h.)
45	80	2
40	89	2,75
4	94	0,90

Le rôle du système réticulant choisi a été testé vis-à-vis de l'ester mixte, acétate et butyrate, de cellulose, puis de son alliage avec le polyéthylène glycol et enfin vis-à-vis du mélange acétate de cellulose - polyéthylène glycol.

Tableau 3.4 : Influence du traitement réticulant sur les performances de quelques matériaux vis-à-vis de la pervaporation du mélange test (EtOH-ETBE = 20:80) à 40 °C.

Membranes	Teneur en éthanol dans le perméat (% EtOH)	Flux (kg/m ² .h.)
CAB	79,70	2,98
CAB - HMDI - DBTD	98,40	0,70
CAB - PEG (955)	90	1,56
CAB-PEG-HMDI-DBTD (CAB : PEG = 50 : 50)	94	1,79
AC	100	0,09
AC - PEG (82)	92,85	0,83
AC-PEG-HMDI-DBTD	98,12	1,33

Le tableau 3.4 contient les résultats obtenus. La procédure de réticulation retenue consistait à laisser réagir le mélange, polymère + système réticulant, pendant un jour, puis de procéder ensuite à un traitement thermique à 115 °C pendant 12 heures.

Il apparait que la réticulation de l'ester mixte, seul ou sous forme d'alliage, conduit à une amélioration nette de la sélectivité du film.

Au contraire, le traitement du matériau à base d'acétate de cellulose ne donne pas lieu à une amélioration sensible de la sélectivité (98 %) mais aboutit à une amplification considérable du flux de pervaporat puisque celui-ci est pratiquement multiplié par 14.

A partir de ces tests préliminaires, nous avons pu adapter les protocoles expérimentaux au cas du mélange AC-VP/VAc.

Tout d'abord, nous avons partiellement hydrolysé le groupe acétate du copolymère (figure 3.20) en immergeant ce dernier dans une solution alcoolique de soude .

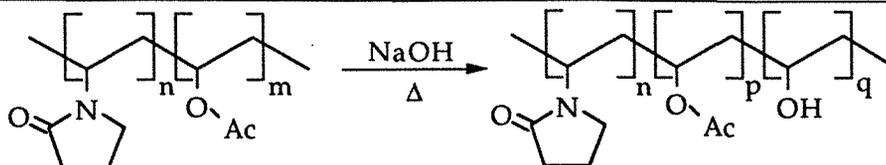


Figure 3.20 : Hydrolyse partielle des groupes acétate du copolymère VP/VAc par la soude.

Ensuite, deux teneurs, particulières en agent réticulant ont été étudiées et les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 3.5 .

Tableau 3.5 : Influence du taux d'agent réticulant (HMDI) sur les performances du matériau, associant l'acétate de cellulose et le poly(vinylpyrrolidone-co-vinylacétate)partiellement hydrolysé, vis-à-vis de la pervaporation du mélange test à 40°C.

Membrane	[HMDI/AC]	Cp (% EtOH)	Flux (kg/m ² .h)	épaisseur (microns)	Flux (5μ) (kg/m ² .h)
ACVP55		99,57	0,16	30	0,98
ACVP55 - hydrolysé	0,07	99,54	0,09	34,3	0,62
	0,20	100	0,03	134	0,80

Les membranes réticulées sont stables dans différents solvants portés à 70°C , [solvants testés : EtOH-ETBE (20:80) ; éthanol ; éthyltertiobutyl éther ; acétone ; chloroforme ; dioxanne ; diméthyl acétamide et l'eau] .

Les sélectivités mesurées sont pratiquement absolues et il faut remarquer que les faibles flux sont dûs aux importantes épaisseurs des films produits. En effet, si on admet que le flux est inversement proportionnel à l'épaisseur, on peut extrapoler des valeurs de flux supérieures à 2 kg/m².h si on parvient à déposer un film de 1 micron sur un support adéquat. Cette perspective, qui n'est pas irréaliste, demanderait une nouvelle étude de fabrication du film afin d'en optimiser les conditions de préparation.

3.5.7. Le modèle de sorption

L'ajustage des paramètres d'interactions χ de l'équation de Flory-Huggins (relation 3.9), afin de rendre compte des données expérimentales de sorption de l'éthanol à partir de mélanges liquides titrant entre 5 et 25 % massique dans l'ETBE dans certains alliages de triacétate de cellulose (TAC) et de copolymère, a été effectué grâce au logiciel "Kaleidagraph 2.1" sur micro-ordinateur Apple LC. L'activité de l'éthanol dans le mélange EtOH-ETBE a été calculé grâce à la méthode NRTL.

Les résultats sont présentés dans le tableau 3.6 .

Tableau 3.6 : Valeurs des activités de l'éthanol et de l'éthyltertiobutyl éther à 40 °C, selon la composition du mélange.

Concentration de la solution (% EtOH)	Activité de l'EtOH	Activité de l'ETBE
5	0.251	0.903
10	0.412	0.838
15	0.511	0.784
20	0.578	0.741
25	0.630	0.696

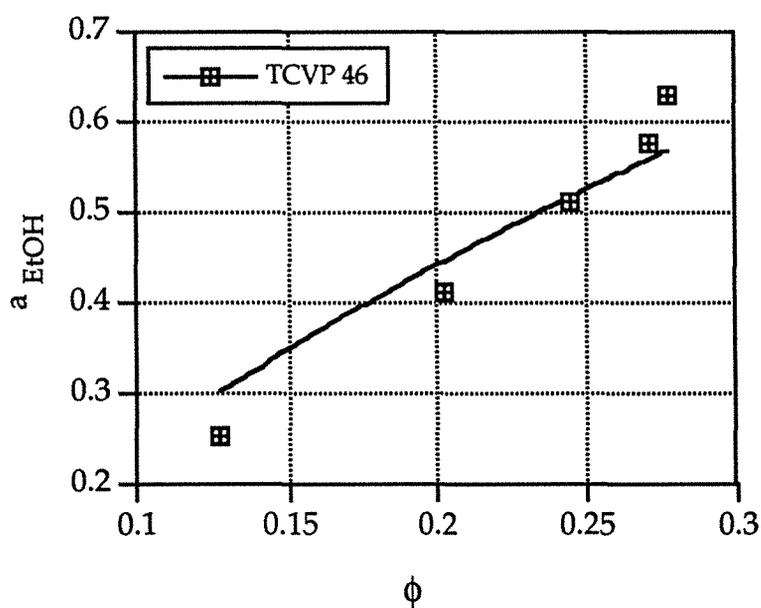
L'accord relativement bon entre les données expérimentales et le modèle théorique dans le cas des membranes TCVP 64 et TCVP 55 (valeurs respectives du coefficient de corrélation : 0,97 et 0,98), nous amène à conclure que la sorption de l'éthanol jusqu'à des teneurs de 25% dans l'ETBE peut-être représentée par le modèle de Flory-Huggins pour les systèmes binaires polymère-solvant.

Tableau 3.7 : Paramètre d'interaction $\chi_{a,m}$ entre le polymère et l'alcool déduit de l'équation 3.9 par ajustage de données de sorption isotherme de mélanges EtOH-ETBE à 40 °C.
Application à différents systèmes constitués d'alliages de triacétate de cellulose et de copolymère VP/VAc.

Membrane	Paramètre d'interaction	Coefficient de corrélation
TCVP 64	0,44	0,97
TCVP 55	0,21	0,98
TCVP 46	-0,0093	0,95

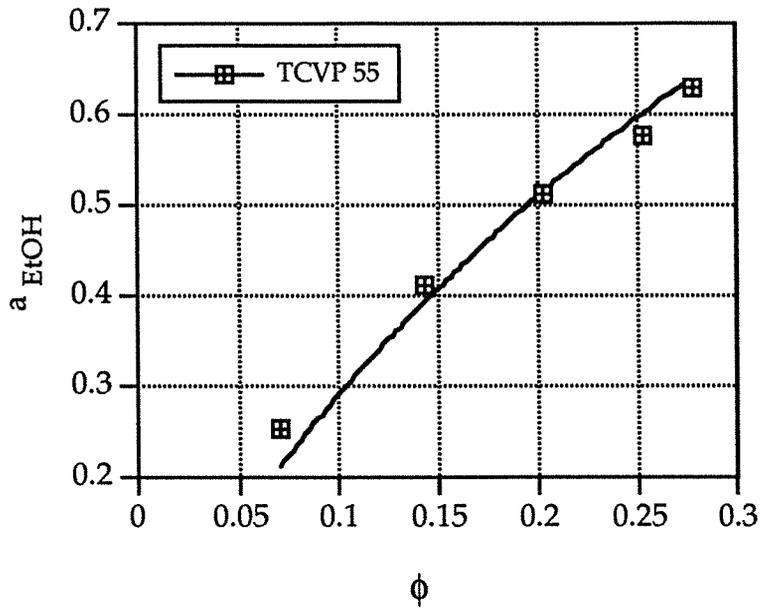
La valeur du paramètre d'interaction entre l'éthanol et la membrane diminue avec l'augmentation de la teneur en copolymère. Elle passe de 0,44 pour la membrane TCVP 64 à - 0,0093 pour la TCVP 46. Ce résultat indique une forte interaction entre les membranes et l'éthanol, et plus particulièrement entre le copolymère et l'alcool. En effet, une valeur du paramètre d'interaction inférieure à 0,5 signifie que le matériau aurait été dissous par le solvant si l'activité de ce dernier était égale à 1. Le fait que le copolymère est facilement solubilisé par l'éthanol est en accord avec le résultat obtenu. Le fait que ce modèle simple permet de rendre compte des résultats de sorption dans un système si complexe (deux polymères + deux solvants), intéressant sur le plan pratique à cause des possibilités de prédiction, paraît surprenant. Cependant, il est prudent de ne pas généraliser ce modèle sans le valider au préalable avec tout nouveau système considéré. Ainsi, l'accord est nettement moins bon pour la sorption d'éthanol dans le cas de la membrane TCVP 46 : (figure 3.21.a. et coefficient de corrélation du tableau 3.7) . Les causes de la non-validité du modèle simplifié sont multiples : plus fortes interactions de la membrane avec l'ETBE (et avec l'éthanol), modification de la structure de la membrane, extraction du copolymère par les mélanges à fortes teneurs en éthanol. En ce qui concerne la première hypothèse nous avons observé expérimentalement une absorption bien plus importante de l'ETBE dans la membrane TCVP 46 que dans les deux autres : la teneur massique d'ETBE dans les membranes est de 2,7 % pour la membrane TCVP 46, 1,7 % pour TCVP 55 et 0,5 % pour TCVP 64 lorsque ces matériaux sont mis en équilibre avec un liquide de sorption contenant 25% en masse d'éthanol.

Le paramètre d'interaction membrane-ETBE χ_{em} n'a pas pu être obtenu à cause des difficultés rencontrées dans l'ajustage numérique des points expérimentaux avec le système d'équations issues du modèle de Flory-Huggins décrivant le ternaire membrane-éthanol-ETBE. C'est avant tout un problème de traitement informatique, mais nous ne pouvons pas exclure la possibilité de non validité du modèle Flory-Huggins pour des systèmes ternaires. A notre connaissance, la validité de ce modèle n'a jamais été démontrée expérimentalement. Si l'on peut à la limite accepter le principe d'un paramètre d'interaction dépendant de la concentration, l'augmentation du degré de liberté, lors de l'ajustage numérique, obtenu en considérant que le système ternaire puisse être assimilé à la juxtaposition de trois systèmes binaires enlèverait en grande partie l'intérêt du modèle, même lorsqu'une méthode numérique adéquate est disponible.

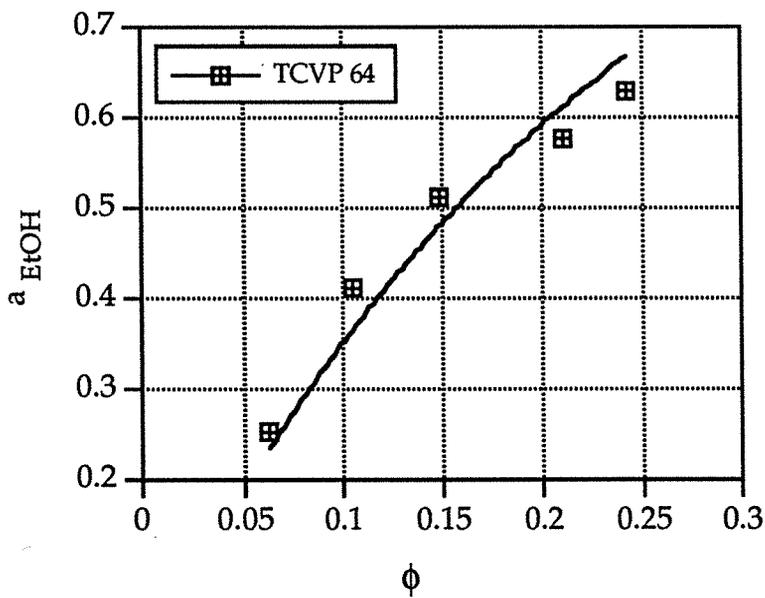


(a)

Légende : voir page suivante



(b)



(c)

Figure 3.21 : Application du modèle Flory-Huggins au système polymère-alcool pour les différents systèmes constitués d'alliages de TAC-VP/VAc. $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

(a) $\chi = -0,0093$

(b) $\chi = 0,21$

(c) $\chi = 0,44$

3.5.8. Modélisation du flux de matière

Nous avons déterminé le coefficient de diffusion limite et le coefficient de plastification de l'éthanol par lissage des points expérimentaux représentant le flux partiel d'éthanol en fonction de la fraction volumique d'éthanol dans la membrane à la face amont. Cette dernière n'est autre que la teneur volumique en éthanol dans la membrane déterminée à partir de l'équilibre de sorption de la membrane avec le mélange EtOH-ETBE à la composition considérée. Cette détermination a été réalisée grâce à l'équation obtenue en intégrant la loi de Fick dans laquelle le coefficient de diffusion est supposé augmenter exponentiellement avec la teneur en alcool (26)

$$J_a = \frac{D^{\circ}_a}{K_a l} (\exp K_a(C_{a,o}) - 1) \quad (3.13)$$

dans laquelle :

J_a : flux pénétrant $(\text{cm}^3.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1})$

D : coefficient de diffusion $(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$

K : coefficient de plastification (g/g)

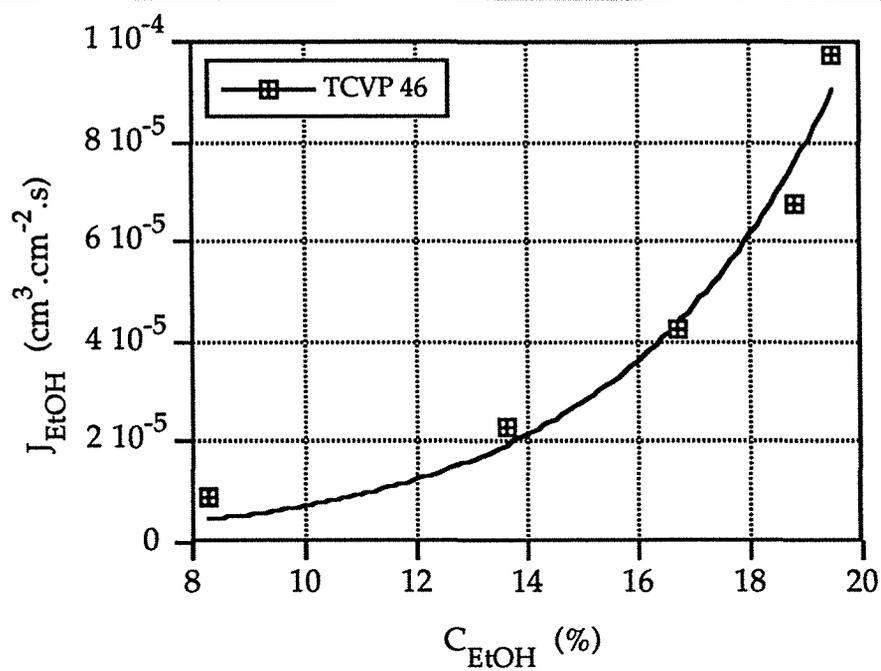
l : épaisseur de la membrane (cm)

Une excellente concordance entre le modèle simple de transport et les points expérimentaux a été obtenue dans le cas des membranes TCVP 64 et TCVP 55 ; elle est légèrement moins bonne, mais néanmoins très satisfaisante, pour la membrane TCVP 46 (figures 3.22 : a,b,c et tableau 3.8)

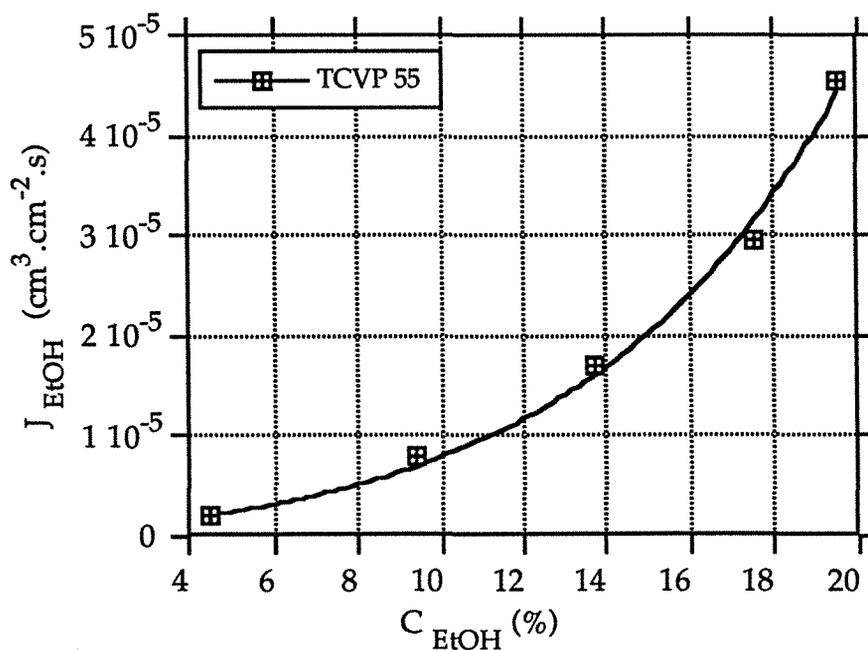
Tableau 3.8 : Valeurs des coefficients de diffusion limite et de plastification de l'éthanol dans le transport pervaporatif à travers des membranes TCVP. Calculs effectués par ajustage des paramètres de l'équation 3.13

Membrane	Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2/\text{s}) \times 10^{10}$	Coefficient de plastification (g/g)	Coefficient de corrélation
TCVP 64	9,6	0,048	0,994
TCVP 55	10	0,163	0,997
TCVP 46	2,6	0,259	0,984

Nous pouvons donc conclure que le transport de l'éthanol en pervaporation à travers ces membranes d'alliages est parfaitement décrit par une diffusion obéissant à la loi de Fick dans laquelle le coefficient de diffusion augmente exponentiellement avec la teneur locale en éthanol. Il est à noter que la contribution de l'éther peut être négligée pour rendre compte du transfert d'éthanol. Cela confirme la validité du modèle développé par Nguyen pour le transport du constituant préférentiellement pervaporé à travers des membranes à hautes sélectivités (26). La valeur du coefficient de diffusion reste pratiquement constante jusqu'à une teneur en copolymère de 50% (TCVP 55) puis diminue lorsqu'on passe au matériau contenant 60% en copolymère. Le coefficient de plastification augmente avec la teneur en copolymère, indiquant une amélioration de l'effet plastifiant de l'éthanol sur les membranes avec la teneur en copolymère. En associant le modèle de transport avec le modèle de Flory pour la sorption, il est possible de prédire le flux d'éthanol à travers les membranes étudiées à n'importe quelle composition du mélange à traiter. Si le transport de l'éthanol n'est pratiquement pas affecté par la présence de l'ETBE il n'en est pas de même pour le transport d'ETBE. Les figures 3.23 : a, b, et c montrent en effet une augmentation du flux d'ETBE avec la teneur en éthanol dans la membrane au niveau de la surface amont. Ce comportement indique un effet de plastification de l'éthanol sur la diffusion de l'ETBE, ou un couplage du flux de l'ETBE avec celui de l'éthanol. Un modèle fondé sur la seule dépendance de la diffusivité du constituant lent (ETBE) vis-à-vis de la teneur en constituant rapide a été proposé par Nguyen (26) . Il a permis de rendre compte de l'influence de la pression aval sur les performances des membranes hydrophiles vis-à-vis de la déshydratation de solvants (26) . Un tel modèle devrait s'appliquer à nos cas. Malheureusement, le logiciel "Kaleidagraph" utilisé dans nos calculs numériques ne permet pas de réaliser l'ajustage des paramètres relatif à ce modèle empirique.



(a)



(b)

Légende : voir page suivante

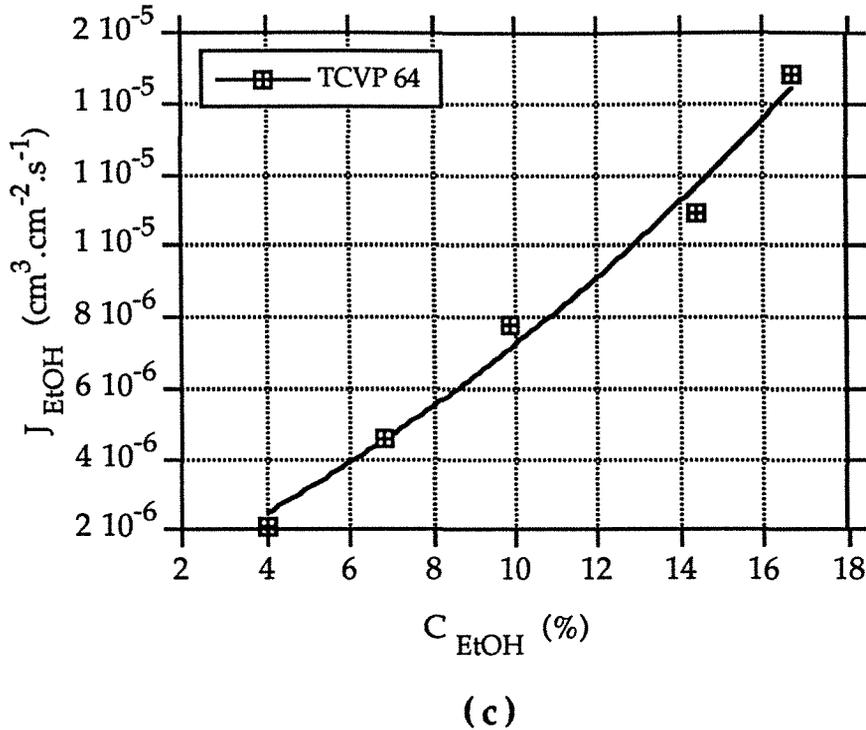
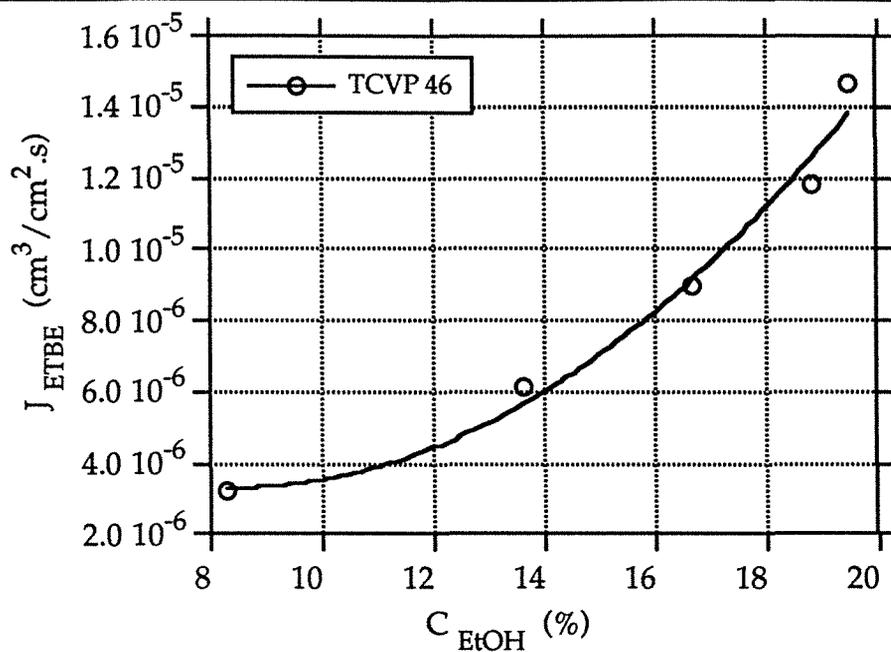
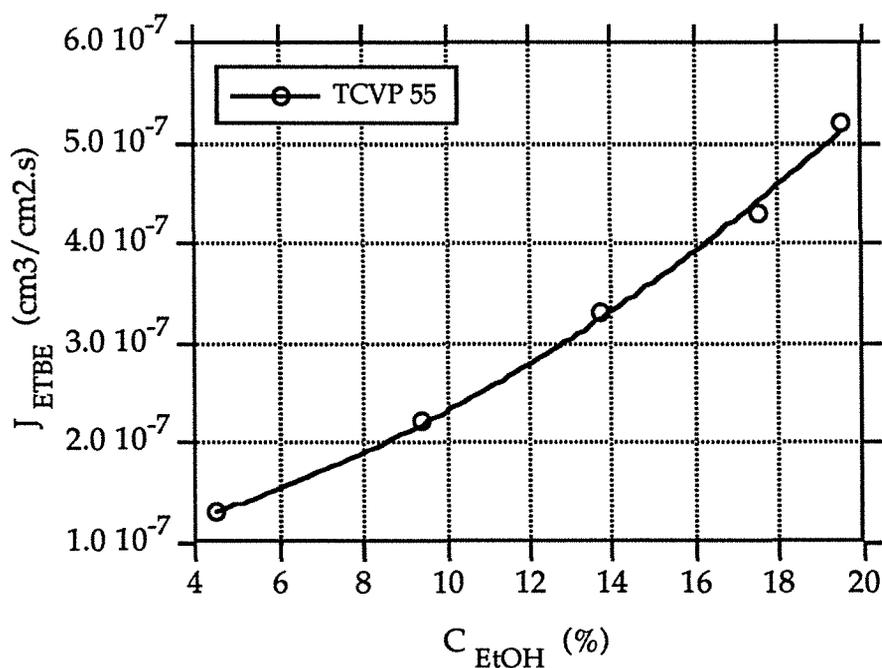


Figure 3.22 : Application de l'équation 3.13 pour les systèmes pseudo-binaires constitués de polymères et d'éthanol. Corrélation entre le flux d'éthanol et la fraction massique d'éthanol dans la membrane en équilibre de sorption pour les différents alliages de TCVP.

Bien qu'on ne puisse obtenir de modèle descriptif pour l'ETBE, il est toujours possible d'établir des corrélations empiriques entre le flux d'ETBE et la teneur en éthanol dans la membrane au niveau de la face amont, par exemple des corrélations de type polynomiales. Ces corrélations peuvent être avantageusement utilisées pour calculer le flux d'ETBE, donc les performances des membranes à n'importe quelle composition de la charge, car la relation entre cette dernière et la teneur dans la membrane est préalablement connue (Flory-Huggins).



(a)



(b)

Légende : voir page suivante

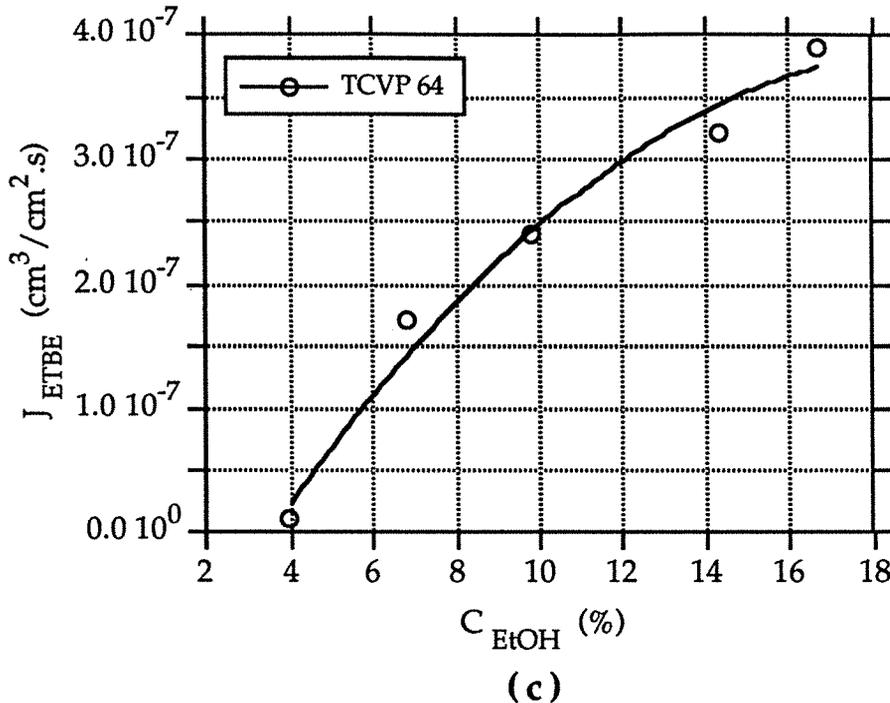


Figure 3.23 : Corrélations empiriques entre le flux d'ETBE et la fraction massique d'éthanol dans la membrane, à l'équilibre de sorption pour les différents alliages de TCVP.

3.6. CONCLUSION

Les esters cellulosiques, du fait de la présence de fonctions acceptrices de liaisons hydrogène sur leur chaîne principale, sont de bons matériaux de base pour réaliser des films aptes à séparer des mélanges polaire-non polaire tel que le mélange éthanol - éthyltertiobutyl éther. Le triacétate de cellulose, qui ne peut donner que des liaisons acceptrices, est plus sélectif que l'acétate de cellulose qui est capable de jouer aussi un rôle de donneur de liaison hydrogène à travers les groupes hydroxyle que ce polymère porte.

Cependant, ces matériaux sont relativement peu perméables et il est possible d'augmenter leur perméabilité en les associant avec un autre polymère qui joue le rôle de plastifiant. Le polyéthylène glycol 1000 remplit tout à fait cette fonction mais présente deux inconvénients majeurs.

Tout d'abord, il contient des groupes hydroxyles résiduels qui contribuent à abaisser sensiblement la sélectivité de l'alliage ainsi formé. Ensuite la

plastification obtenue n'est pas stable car ce polymère de masse trop modeste est capable de migrer vers l'extérieur du matériau.

Afin de limiter la perte de sélectivité due au polymère jouant le rôle de plastifiant, nous avons remplacé le PEG par une macromolécule ne possédant que des groupes accepteurs selon la terminologie de Lewis. Le poly(vinylpyrrolidone-co-vinylacétate) (60:40) a ainsi été choisi, compte tenu de la miscibilité de la PVP avec les esters cellulosiques et du caractère fortement plastifiant du PVAc. Les résultats obtenus ont effectivement montrés qu'il était ainsi possible d'augmenter le flux dans un rapport de 100 sans pratiquement diminuer la sélectivité.

Malheureusement ces derniers matériaux ne sont pas stables lorsque la température dépasse 40 °C et nous avons dû procéder à une réticulation par formation de ponts uréthane entre l'ester cellulosique et le copolymère faiblement hydrolysé. L'agent réticulant rétenu est l'hexaméthylène diisocyanate car sa chaîne carbonée, longue et flexible, n'apporte pas de rigidification trop importante au système. Le produit obtenu présente alors une très grande sélectivité et une stabilité totale dans les solvants. Il reste cependant à optimiser sa mise en œuvre sous forme de films minces dans le but d'obtenir des flux de pervaporat qui rendent le matériau apte à une utilisation industrielle.

Sur le plan de la modélisation du transport en pervaporation, afin de prédire les flux de pervaporation du mélange EtOH-ETBE, nous avons mesuré la sorption de ce mélange dans des membranes d'alliages de triacétate de cellulose et du copolymère cité plus haut. La sorption de l'éthanol, à partir de mélanges contenant différentes teneurs en alcool, a pu être modélisée avec l'équation de Flory-Huggins pour des mélanges binaires polymère-solvant. Du fait de la forte influence de l'éthanol sur la sorption de l'ETBE, des équations complexes correspondant aux systèmes ternaires ont été nécessaires; leur résolution s'est cependant avérée très difficile.

Une fois les relations entre la composition du mélange à pervaporer et les teneurs en solvants dans les membranes connues, nous avons intégré l'équation de diffusion dans la membrane; cette diffusion s'effectue sous l'action des gradients de concentrations dans la membrane dont les bornes supérieures sont données par les relations de sorption. Nous avons pu rendre

compte des flux d'éthanol mesurés lors de la pervaporation de mélanges de différentes compositions en utilisant une dépendance exponentielle du coefficient de diffusion de l'éthanol vis-à-vis de sa concentration locale.

Bibliographie

1. Q.T. Nguyen, L. Le Blanc, J. Néel, Preparation of membranes from Polyacrylonitrile - Polyvinylpyrrolidone blends and the study of their behaviour in the pervaporation of water - organic liquid mixtures, *J. Membrane Science*, 22, 1985, 245-255.
2. Q.T. Nguyen, A. Essamri, R. Clément, J. Néel, Synthesis of membranes for the dehydration of water - acetic acid mixtures by pervaporation, *Makromol. Chem.*, 188, 1987, 1973-1984.
3. Q.T. Nguyen, Polymer blending concept for the preparation of permselective membranes (for pervaporation), *Synthetic Polymeric Membranes*, ed. B. Sedlacék, J. Kahovec, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1987, 479-494.
4. J. Elyassini, Q.T. Nguyen, J. Néel, Preparation and Study of Poly(vinyl alcohol) - Poly(ethylene glycol) blend films in dehydration of ethanol by pervaporation, dans *Synthetic Polymeric Membranes*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1987, 507-514.
5. D.R. Paul, Background and Perspective, dans *Polymer Blends*, vol.1, Academic Press, 1978, New York.
6. D.J. Walsh, Polymer Blends, dans *Comprehensive Polymer Science*, vol.2, Pergamon Press, Oxford, 1989, 135-154.
7. M.O. David, Déplacement d'une réaction chimique par pervaporation : Etudes expérimentales, modélisation et mise au point de membranes catalytiques et séparatrices, Thèse Doctorat, ENSIC - INPL, 1991.
8. D.R. Paul, J.W. Barlow, Polymer Blends (or Alloys), *J. Macromol. Sci. - Macromol. Chem.*, C18, 1, 1980, 109-168.
9. L. Leblrier, Thermodynamique des mélanges de polymères, chapitre I, vol. 6, édition du GFP, 1985.
10. W.J. MacKnight, F.E. Karasz, Polymer Blends, dans *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Oxford, 1989, 111-130.
11. M.L. Huggins, Some properties of solutions of long-chain compounds, *J.Chem.Phys.*, 46, 1942, 151.

12. P.J. Flory, Principles of polymer chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
13. Z. Bendjama, 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 des arômes, Thèse Doctorat, ENSIC - INPL, 1993.
14. E. Favre, Modélisation d'équilibre de sorption et du transfert de matière dans des membranes à base de PDMS. Application à l'extraction d'alcanols de solutions aqueuses par pervaporation., Thèse Doctorat, ENSIC - INPL, 1994.
15. P.J. Flory, J. Rehner, Statistical mechanics of cross-linked polymer network. I. Rubberlike elasticity, J.Chem.Phys., 11, 1943, 512-520.
16. P.J. Flory, J. Rehner, Statistical mechanics of cross-linked polymer network. II. Swelling, J.Chem.Phys., 11, 1943, 521-526.
17. G.H. Koops, C.C. Smolders, Estimation and Evaluation of Polymeric Materials for Pervaporation Membranes, dans Pervaporation Membrane Separation Processes, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991, 253-278.
18. P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefowics, G. Morel, J. Néel, Liquid Transport Through Membranes Prepared by Grafting of Polar Monomers onto Poly(tetrafluoroethylene) Films. I. Some Fractionations of Liquid Mixtures by Pervaporation, J. Appl.Polym. Sci., 12, 1972, 1061-1076.
19. I. Ishigaki, D.J. Lyman, Preparation and Properties of N-Vinylpyrrolidone Grafted Polymers by Radiation-Induced Graft Polymerization, J.Membrane Sci., 1, 1976, 301-309.
20. J.F. Masson, R.St. John Manley, Miscible Blends of Cellulose and Poly(vinylpyrrolidone), Macromolecules, 24, 1991, 6670-6679.
21. S.M. Dinh, B. Berner, Y.M. Sun, P.I. Lee, Sorption and Transport of Ethanol and Water in Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Membranes, J.Membrane Sci., 69, 1992, 223-234.
22. P.G. De Gennes, Scaling Concept in Polymer Physics, Cornell University Press, Ithaca, 1979.
23. S. Daoudi, Etude des polymères dans des situations de déformations fortes, Thèse Doctorat d'Etat, Université de Paris Sud - Orsay, 1978.
24. T.G. Fox, P.J. Flory, The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of Molecular Weight, J.Polym.Sci., 14, 1954, 315
25. T.G. Rials, W.G. Glasser, Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Hydroxy propyl cellulose Films, J.Appl.Polym.Sci. 36, 1988, 749-758.

-
26. T.Q. Nguyen, Modelling of the influence of downstream pressure for highly selective pervaporation, *J.Membrane Sci.*, 34, 1987, 165-183.

Chapitre 4

**ETUDE DE MEMBRANES
ASYMETRIQUES FORMEES A
PARTIR D'UN MELANGE
EQUIPONDERAL D'ACETATE DE
CELLULOSE ET DE
POLY(VINYLPYRROLIDONE-co-
VINYLACETATE)**

Chapitre 4

Etude de membranes asymétriques formées à partir d'un mélange équipondéral d'acétate de cellulose et de poly(vinylpyrrolidone-co-vinylacétate)

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'association d'acétate de cellulose et de poly(vinylpyrrolidone-co-vinylacétate) dans une proportion équipondérale constituait un compromis satisfaisant pour obtenir un film présentant à la fois une sélectivité et une perméabilité convenables. Cependant, la perméabilité n'est correcte que si le film actif est élaboré avec une épaisseur ne dépassant pas quelques microns . Cette condition impose donc de déposer la couche active sur un support microporeux afin d'assurer à l'ensemble une bonne résistance mécanique.

Différents types de membranes ayant cette structure ont été décrits dans la littérature. Nous nous intéressons dans ce chapitre à des membranes asymétriques. Ce type de structure présente une grande importance puisque c'est la mise au point initiale de cette famille de matériaux qui a été à l'origine de l'essor industriel des techniques séparatives à membranes.

Les deux autres types de structure qui sont de nature "composites bi-couches" correspondent respectivement à celles qui sont obtenues par dépôt d'une couche de solution polymère sur un support suivi d'une évaporation, et à celles qui sont obtenues par polycondensation interfaciale entre une solution d'un réactif imprégnant le support (monomère polycondensable) et une solution de l'autre réactif dans un milieu non miscible avec le premier. Dans le premier cas, le problème à résoudre est plutôt d'ordre technologique, alors que dans le second cas, il s'agit de matériaux sélectifs d'une autre nature dont la mise au point et l'étude sortent du cadre du présent travail. Au contraire, les membranes asymétriques constituent un développement des matériaux décrits dans les chapitres précédents. Ces matériaux peuvent donner naissance, grâce à la technique dite "d'évaporation-coagulation", à des membranes possédant une peau dense très mince et une sous couche microporeuse qui sert essentiellement de support mécanique.

Cette technique de fabrication des membranes qui est très simple sur le plan de la mise en œuvre pratique, repose sur des mécanismes extrêmement complexes.

Les propriétés des pellicules obtenues dépendent bien entendu de la nature du polymère, mais également dans une large mesure du solvant, du précipitant, des additifs et d'autres paramètres de fabrication. La compréhension du mécanisme de formation des membranes asymétriques permet d'optimiser les conditions de préparation des membranes. Nous nous proposons de passer en revue, dans un premier paragraphe, les mécanismes suggérés dans la littérature pour rendre compte de l'influence de différents paramètres sur la structure, et par conséquent sur les propriétés des membranes obtenues selon cette technique. Dans un second paragraphe, les résultats obtenus avec des membranes asymétriques préparées, à partir du mélange équipondéral d'acétate de cellulose avec le poly(vinylpyrrolidone-co-vinylacétate), par la technique d'évaporation-coagulation seront présentés et discutés en relation avec les conditions de préparation et selon la morphologie de la membrane.

4.1. STRUCTURE ET MECANISME DE FORMATION DES MEMBRANES POLYMERIQUES OBTENUES PAR COAGULATION.

Bien que la technique de préparation des membranes asymétriques en acétate de cellulose ait été décrite il y a plus de trente ans (1), la description théorique du processus de formation de différentes structures n'est apparue qu'au cours des années soixante dix (2), ceci grâce au succès de la transposition de la technique à d'autres matériaux polymères (3).

Il est maintenant admis que la morphologie des membranes est liée très directement au processus de séparation de phase au cours duquel la solution homogène de polymère donne naissance à une phase riche en polymère qui formera après précipitation la structure membranaire et une phase pauvre en polymère qui conduira aux pores de la membrane.

Selon Strathmann et coll. (2), les différentes textures qu'il est possible d'obtenir par coagulation peuvent être expliquées sur la base des relations

thermodynamiques et cinétiques qui régissent le phénomène de séparation de phase dans le mélange polymère-solvant-précipitant.

La séparation de phase dans un système tertiaire isothermique est généralement représentée par un diagramme de phase triangulaire tel que celui schématisé sur la figure 4.1.

Dans ce diagramme, le point A représente la composition de la solution initiale ou la composition de la solution après un certain temps d'évaporation et le point D la composition finale de la membrane. A ce point D, deux phases sont en équilibre, une phase solide riche en polymère (E) et une phase liquide qui constitue les pores de la membrane remplis de non-solvant (L). La position du point D sur le segment EL caractérise la porosité de la membrane. La succession des phénomènes physicochimiques réglant la formation de la membrane est représentée par la courbe AD. Le passage de la composition A à la composition D s'effectue par échange progressif du solvant par le précipitant.

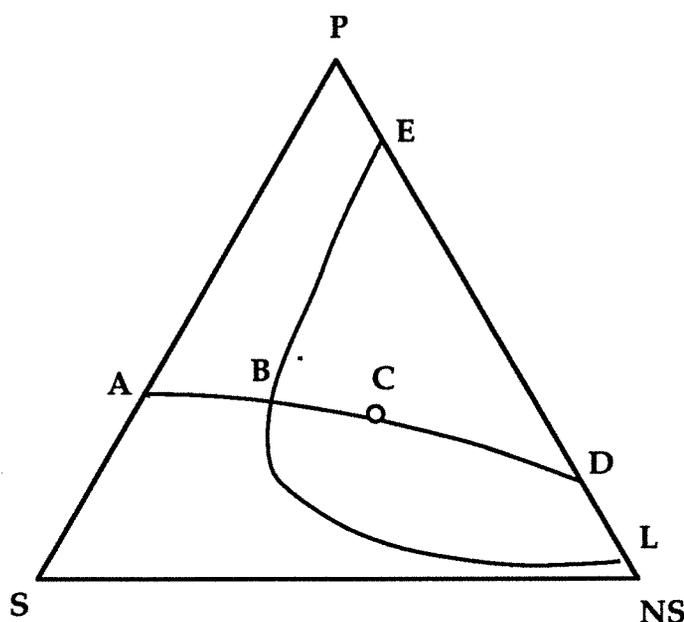


Figure 4.1 : Diagramme de phase schématisique du système polymère-solvant-précipitant représentant l'évolution de la solution de polymères pendant la coagulation, courbe en trait pointillé : évolution de la composition du film au cours de l'immersion.

Le point B correspond au début de la séparation de phase, la concentration en non-solvant augmentant, la phase riche en polymère s'enrichit en ce dernier, entraînant une élévation de la viscosité jusqu'à ce que cette phase puisse être considérée comme un véritable solide. A cet instant (point C), la structure

finale de la membrane est pratiquement fixée ; la poursuite de l'échange solvant-précipitant ne se traduit plus alors que par une contraction de la phase riche en polymère.

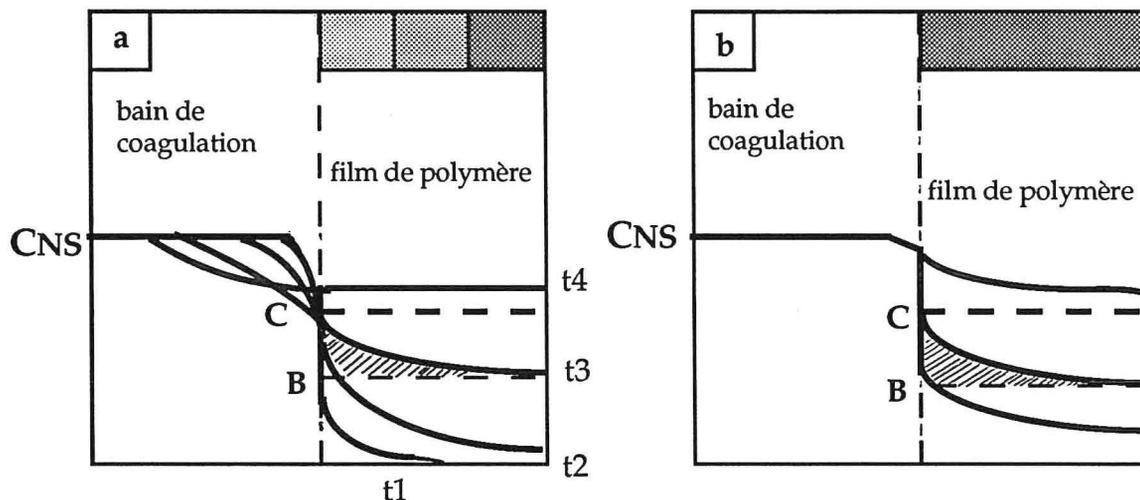


Figure 4.2 : Schémas de profils de concentration du précipitant dans le film de polymères à différents intervalles de temps pendant la coagulation et structure de la membrane correspondante. ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$)
 a. Structure à pores graduels en sous-couche.
 b. Structure uniforme en sous-couche.

Selon la forme de la courbe binodale EBL (facteurs thermodynamiques) et l'emplacement du point D sur le segment EL (facteurs cinétiques), la porosité de la membrane sera variable avec la position donnée au point A. La taille des pores dépend en outre du phénomène de nucléation et de croissance des gouttelettes de la phase dispersée avant la solidification de la phase continue riche en polymère (qui constituera la matrice de la membrane) et du phénomène de contraction de cette dernière par désolvatation.

Toujours selon Strathmann (2), la formation d'une peau dense à pores très fins interviendra si la première couche de polymère se solidifie très rapidement de manière telle que les zones constituées par la phase dispersée et pauvre en polymère (qui constitueront les pores) soient limitées dans leur croissance. Ceci peut être obtenu lors de l'immersion dans le bain de précipitation par l'échange très rapide entre le précipitant et le solvant de la couche visqueuse à la surface du film de collodion. La solidification est

pores à la surface membranaire d'autant plus fins que la concentration à la surface du film de collodion est élevée (grâce à une évaporation préalable du solvant de la surface du collodion par exemple).

Cette peau dense une fois formée constitue une barrière qui limite la vitesse d'échange solvant-non solvant. Selon la perméabilité de cette peau, on aura un profil de concentration en précipitant plus ou moins plat dans la sous-couche située sous la peau dense. Les pores situés dans la sous-couche auront une dimension plus élevée que ceux de la surface car le processus de croissance, de la phase diluée, continue pendant la durée de l'échange des solvants qui précède la solidification de la phase polymérique. Lorsque le profil de concentration dans la sous-couche est très plat, cette durée est la même dans toute l'épaisseur de la sous-couche et l'on obtiendra une structure spongieuse à pores uniformes (figure 4.2a).

La structure spongieuse à pores graduellement plus gros, lorsqu'on s'éloigne de la peau, est obtenue lorsque la peau dense est assez perméable. Dans ce cas, le profil de concentration présente une forte pente au voisinage de la surface, puis s'aplatit au fur et à mesure que le front de précipitation s'avance. L'intervalle de temps entre le début de la séparation de phase (nucléation) et la solidification du polymère augmente donc lorsqu'on s'éloigne de la peau, ce qui permet la croissance en taille des gouttelettes de la phase diluée (figure 4.2b). La plupart des ultrafiltres ont cette structure. En outre, on constate que des structures spongieuses avec de larges vacuoles seront obtenues si les collodions ont de faibles viscosités et coagulent rapidement (2).

Cette description, bien que qualitative, est suffisamment simple et cohérente pour permettre la généralisation de la technique à d'autres polymères ce qui montre par la même occasion sa validité.

Ce n'est que très récemment que des tentatives de quantification de ce schéma qualitatif ont été effectuées. Elles sont fondées soit sur une analyse quantitative du transfert de matière par diffusion (4), couplée avec le transfert de chaleur qui se manifeste au cours de l'évaporation (5), soit sur une analyse combinée des phénomènes d'équilibres de phase et de l'échange diffusionnel entre solvant et non-solvant (6,7). Ces analyses quantitatives permettent d'expliquer avec finesse la formation de différentes morphologies en fonction des paramètres de fabrication tels que la composition de la solution de polymère, la composition du bain de coagulation, la température.....

Le modèle quantitatif utilise des paramètres thermodynamiques et hydrodynamiques dépendant de la concentration (6,7). Les calculs, effectués précisément sur l'acétate de cellulose en solution dans l'acétone, ont montré qu'il y a une augmentation instantanée de la concentration en polymère à la surface du film de solution lors de l'immersion dans le bain coagulant. Les "chemins de composition", qui représentent la gamme de composition du polymère, solvant et non-solvant dans l'épaisseur de la membrane à différents moments de la coagulation, sont montrés sur la figure 4.3.

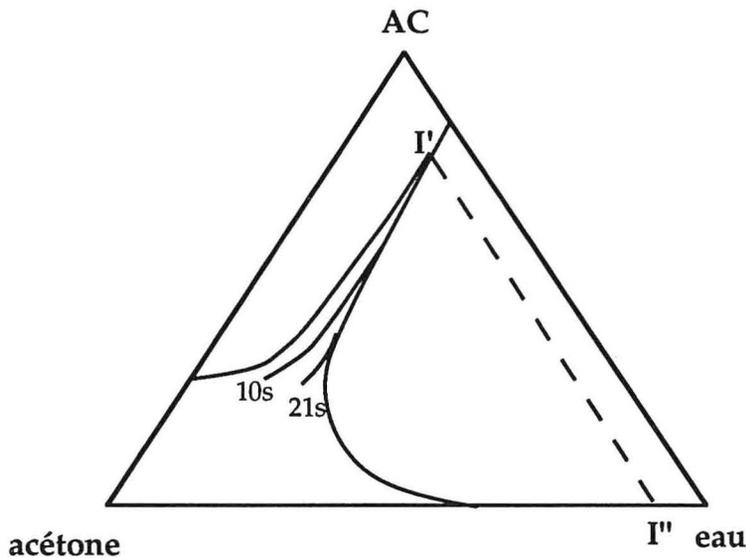


Figure 4.3 : Changement dans le chemin de composition à différents temps d'immersion dans le bain coagulant. Cas d'une solution de 10 % d'acétate de cellulose dans l'acétone immergée dans un bain d'eau (7).

Le point I' représente la composition du côté polymère au niveau de l'interface collodion-bain et I'' la composition du côté du bain coagulant. Les deux points sont à l'intersection de la droite de conjugaison (reliant les compositions de deux phases en équilibre) avec la courbe binodale. Dans le cas présenté sur la figure 4.1, le chemin de composition à l'instant initial se trouve dans la zone monophasique, ce qui veut dire qu'il n'y a pas encore démixtion. Ce n'est seulement qu'après 21 secondes que le chemin de composition entre dans la lacune de démixtion du diagramme de phase. Pendant ce laps de temps, la couche de solution de polymère perd plus de solvant qu'elle n'accepte de non-solvant, ceci essentiellement au voisinage de l'interface. La forte augmentation de concentration en polymère au niveau de l'interface avec le bain coagulant génère la couche dense dont l'épaisseur est d'autant

plus grande que le retard à la démixtion est important. La nucléation de la phase pauvre en polymère a lieu dans le film de solution, dans un plan situé en dessous de l'interface, et cette frontière de séparation de phase se propage progressivement, avec le temps, contrôlée par la cinétique d'entrée du non-solvant à travers la peau dense superficielle. Smolders et coll. [6] ont montré que la structure à large vacuoles dans la couche sous-jacente n'est obtenue que lorsqu'il n'y a qu'un très court retard, ou pas de retard, à la démixtion lors de l'immersion du film de solution de polymère dans le non-solvant. Les vacuoles, c'est à dire de grandes cavités, sont formées à partir de germes d'instabilité dans la phase diluées si la composition au front inférieur de cette dernière reste stable pendant un temps relativement long ; son développement est arrêté dès qu'un autre noyau de phase diluée rencontre son front de progression. Ces auteurs suggèrent que la formation de larges vacuoles n'est pas contrariée par l'augmentation de la viscosité du film de polymère immergé, mais plutôt par une augmentation du seuil de concentration en solvant, dans la couche de noyaux récemment formés, nécessaire pour produire le début de la démixtion (6). Ce seuil dépend bien évidemment de la nature du milieu solvant utilisé pour réaliser la solution de polymère. Si l'affinité de ce milieu solvant est grande pour le non-solvant, la démixtion a tendance à avoir lieu plus tôt (à cause de l'élévation de la force motrice, c'est-à-dire le gradient de potentiel chimique, contrôlant l'interdiffusion du solvant et du non-solvant). Smolders et collaborateurs (6) ont établi l'ordre suivant pour l'affinité des solvants de l'acétate de cellulose avec un bain coagulant composé d'eau pure :

DMSO > DMF > Dioxane > Acétone > THF.

Le retard à la démixtion d'un film de solution d'acétate de cellulose dans un bain d'eau suit donc l'ordre inverse.

La plupart des études relatives au mécanisme de formation de membranes asymétriques concernent des membranes d'ultrafiltration, c'est-à-dire des membranes dont la peau "dense" comporte des pores, ou espaces internodulaires, de plusieurs nanomètres. Ces membranes ne conviennent évidemment pas à la pervaporation. La nécessité d'obtention d'une peau vraiment dense, c'est-à-dire sans pores de dimension telle qu'un écoulement visqueux du liquide puisse avoir lieu, a amené Mulder et coll. (9) à considérer

un phénomène supplémentaire. Il s'agit de la "gélation" de la couche de surface dès l'instant initial de l'immersion dans le bain coagulant.

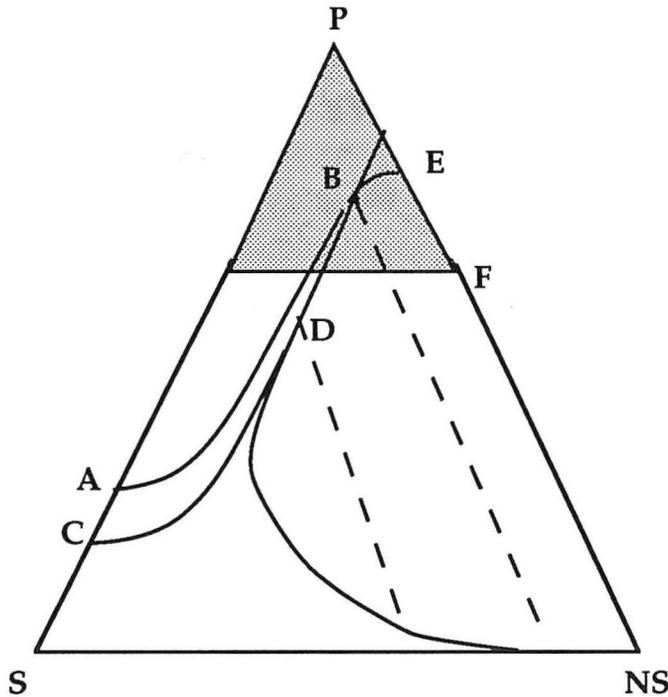


Figure 4.4 : Chemins de composition dans le diagramme ternaire dans le cas où la gelation de la couche de surface peut avoir lieu.
Zône hachurée : zône d'existence du gel.

En effet, les solutions de polymères peuvent devenir des pseudo-gels à des concentrations suffisamment élevées. Les chaînes de polymères sont alors si bien enchevêtrées que toute la masse de la solution devient figée ; les noeuds d'enchevêtrement jouent alors le rôle de points de réticulation physique.

Si le chemin de composition traverse la zone de gel (figure 4.4, chemin AB) avant de couper la courbe binodale de démixtion, alors les chaînes enchevêtrées de polymère deviennent si peu mobiles qu'une démixtion devient impossible lorsque la courbe binodale est atteinte.

Néanmoins, la diffusion de molécules de solvants continue et il y aura échange complet de solvant et de non-solvant. Si le réseau de polymère n'est pas complètement immobilisé le phénomène de synérèse peut avoir lieu et

conduit au point final E. Dans le cas contraire (réseau incomplètement figé) le point final est le point F. Le chemin C D conduit à une démixtion retardée telle que cela a été exposé auparavant. La peau de la membrane, issue d'une démixtion liquide-liquide est alors microporeuse.

Plusieurs facteurs interviennent dans ce processus de formation de la couche de gel en surface : la concentration en polymère de la solution, la forme et la position de la courbe binodale, et le rapport J_{NS}/J_S entre le flux de non-solvant qui entre dans le film et le flux de solvant qui en sort. Ce dernier détermine la courbure du chemin de composition. Afin d'obtenir une couche très dense en surface, ce rapport doit-être petit. Ceci est obtenu grâce à l'emploi de solvants ayant peu d'affinité avec le non-solvant afin d'abaisser le rapport des forces motrices, $\Delta \mu_{NS}/\Delta \mu_S$ responsables de leurs flux. De la même manière, lorsque la courbe binodale se trouve dans la zone des fortes teneurs en non-solvant la chance de rencontrer la zone de gel sur le chemin de composition est plus grande ; il en est de même lorsque la concentration du collodion est plus élevée.

Altena et Smolders (10) ont montré que la courbe binodale se déplace dans le sens favorable à la formation d'une peau dense non microporeuse lorsque l'enthalpie libre d'excès de mélange entre le solvant et le non-solvant est plus grande ou lorsque le paramètre d'interaction polymère non-solvant diminue (augmentation de l'affinité entre le polymère et le non-solvant). L'application de ces principes théoriques a permis à ses auteurs d'atteindre une densité de chaîne de polymère suffisamment élevée dans la peau des membranes asymétriques préparées à partir d'acétate de cellulose ou de polysulfone pour que ces membranes soient selectives vis-à-vis de la pervaporation du mélange eau-éthanol.

4.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Préparation des membranes asymétriques

La quantité de polymère requise est dissoute dans une masse bien précise de dioxane, afin d'obtenir trois types de solutions : 10, 12, 15 % en masse de polymère. Après homogénéisation par agitation à 50 °C, les collodions sont respectivement étalés sur des plaques de verre à l'aide d'un couteau réglable permettant d'ajuster l'épaisseur. A 25 °C, on attend alors, pendant diverses

durées (10, 20, 30, 45 secondes, 1, 5 minutes) avant de plonger rapidement et totalement les plaques ainsi enduites dans un bain d'eau maintenu entre 0 et 2°C par adjonction de glace pilée. Très vite le matériau s'opacifie puis après 60 minutes on récupère le film décollé de son support et on le sèche sous vide pendant 12 heures. On obtient ainsi des membranes asymétriques présentant une face mate (fortement poreuse) et une face brillante (peu ou pas poreuse).

Les membranes à base de triacétate de cellulose fabriquées selon cette technique sont beaucoup moins reproductibles que les membranes à base d'acétate de cellulose. Ceci est dû au fait que ce dernier polymère est beaucoup plus soluble dans le solvant est donc apte à donner naissance à des solutions peu visqueuses exemples de gel.

En conséquence l'étude des membranes asymétriques en acétate de cellulose est plus aisée. Nous discuterons donc principalement les résultats obtenus avec ce matériau.

Mesure de la vitesse d'évaporation du solvant des collodions utilisés pour la fabrication des membranes asymétriques

Sur une balance de précision ($\pm 0,0001$ g) on place à 25 °C un moule de verre de surface connue. Dans celui-ci on ajoute une masse bien précise de collodion. En fonction de temps, on mesure à 25 °C, la masse de ce collodion, celle-ci permet le calcul de la quantité de solvant évaporé et donc de connaître la concentration moyenne instantanée massique des polymères dans la formulation.

Caractérisation des membranes par microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous n'observerons que les tranches des membranes formées. De petites bandes d'échantillon sont brisées dans l'air liquide, puis placés dans un porte-échantillon de façon à ce que la partie fracturée soit visible. Ce support avec son échantillon est ensuite métallisé sous vide, pendant cinq minutes. Après ce traitement, le support est placé dans un microscope électronique à balayage JEOL T 330 A . Suite à divers réglages de l'appareil, des clichés de tranches de membranes sont enregistrés.

Détermination du diagramme de phase

L'emplacement de la courbe binodale dans un diagramme de phase a été déterminé par titration. Des mélanges solvant/non-solvant sont ajoutés en petites portions, à l'aide d'une microsiringue à une solution de polymère

maintenue sous bonne agitation et thermostatée à 25°C. La composition correspondant à la démixtion est déduite de la composition du mélange pour laquelle une turbidité permanente apparaît.

Même dans le cas où les paramètres d'interactions binaires dans les équations de Flory-Huggins sont considérés comme constants et indépendants des autres composants, ces traitements demandent des moyens instrumentaux pour la détermination des paramètres et des mises au point de programmes trop importants pour être envisagés dans le cadre de ce projet.

Les traitements par calculs, rendant compte de la séparation des phases, sont très complexes et font intervenir une minimisation de quatre fonctions objectif qui représentent la différence des potentiels chimiques, selon le modèle de Flory-Huggins étendu à un système quaternaire, entre les deux phases supposées en équilibre (11).

Nous nous bornerons à analyser qualitativement les résultats obtenus sur la base des considérations théoriques exposées auparavant et des conclusions de l'étude de Boom sur des systèmes dans lesquels le polyéther sulfone est le matériau principal (11). Il ressort de cette étude que l'ajout d'un polymère dans la solution du polymère filmogène modifie de façon complexe les paramètres thermodynamiques et cinétiques qui interviennent dans le processus de formation de la membrane asymétrique par coagulation.

4.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le système que nous choisissons dans cette étude, constitué de poly(vinylacétate-co-vinylpyrrolidone), d'acétate de cellulose (ou de triacétate), de dioxane et d'eau, est plus complexe que ceux décrits précédemment. En effet, il s'agit d'un système quaternaire si l'on considère le copolymère comme une entité dont les propriétés thermodynamiques peuvent être représentées par des paramètres globaux. Même avec cette simplification, on aboutit à un système dont la représentation de l'équilibre de phase se fait grâce à un diagramme tétraédrique. Une telle représentation n'est pas commode sur une feuille et il est plus judicieux de se limiter à des diagrammes triangulaires. Ces diagrammes triangulaires correspondent alors à des sections triangulaires planes du diagramme tétraédrique passant par deux de ces sommets et le point d'intersection du plan sur l'arête opposée. Les deux composants appartenant à

cette arête sont réunis en un composant unique de "mélange" dans lequel le rapport entre leur teneur reste constant. Leur concentration totale change comme si ces deux produits n'étaient qu'un, le "troisième composant" du diagramme semi-ternaire. Avec certaines hypothèses (évolution du "composant de mélange" pris comme un seul composant), ce type de diagramme peut permettre de déduire les propriétés de séparation de phase selon les modèles décrits précédemment.

Dans cette étude, nous gardons toujours les teneurs massiques en polymères dans le rapport unitaire. Le diagramme semi-ternaire choisi aura alors, pour le sommet "polymère", l'ensemble des deux polymères (figure 4.5).

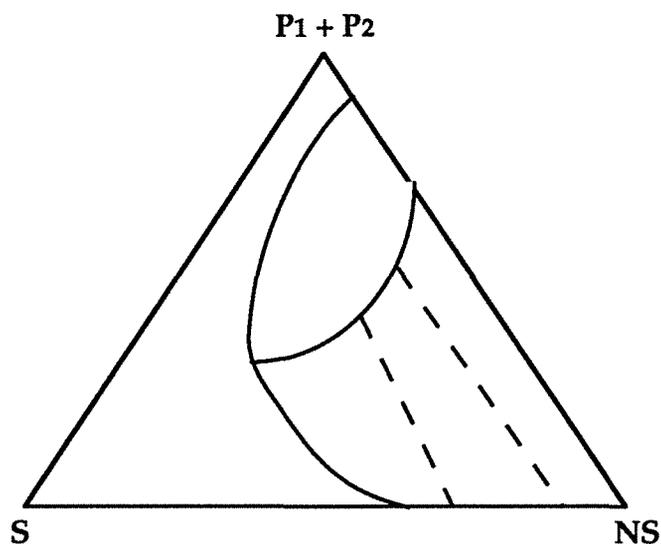


Figure 4.5 : Diagramme semi-ternaire pour un rapport des deux polymères égal à 1. Ligne continue : intersection de la surface binodale et du plan qui découpe le diagramme tétraédrique pour donner naissance à ce diagramme triangulaire. lignes en pointillé : projections des chemins de composition sur le plan.

Il est important de noter que les compositions des phases liquide-liquide naissantes se trouvent en dehors de ce plan et l'on ne peut trouver que leur projection sur ce plan (ceci est dû à la nature surfacique non plane de la binodale).

4.3.1. Influence du délai d'évaporation préalable du film de collodion

Etant donné la faible concentration en acétate (ou triacétate) de cellulose, il nous semble nécessaire de soumettre le film de collodion à une courte période d'évaporation avant son immersion dans un bain de coagulation afin

d'obtenir une membrane à peau dense non microporeuse utilisable en pervaporation. Les collodions présentant une teneur globale en acétate de cellulose et en copolymère de 12% sont respectivement soumis à une évaporation de 10, 20, 30, 60, 120 et 300 secondes avant coagulation.

Les membranes obtenues ont été séchées avant d'être testées en pervaporation. Le flux de pervaporation diminue avec la durée d'évaporation, alors que la sélectivité augmente avec ce paramètre puis se stabilise lorsque le délai d'évaporation est de l'ordre de 30 secondes (figures 4.6 et 4.7).

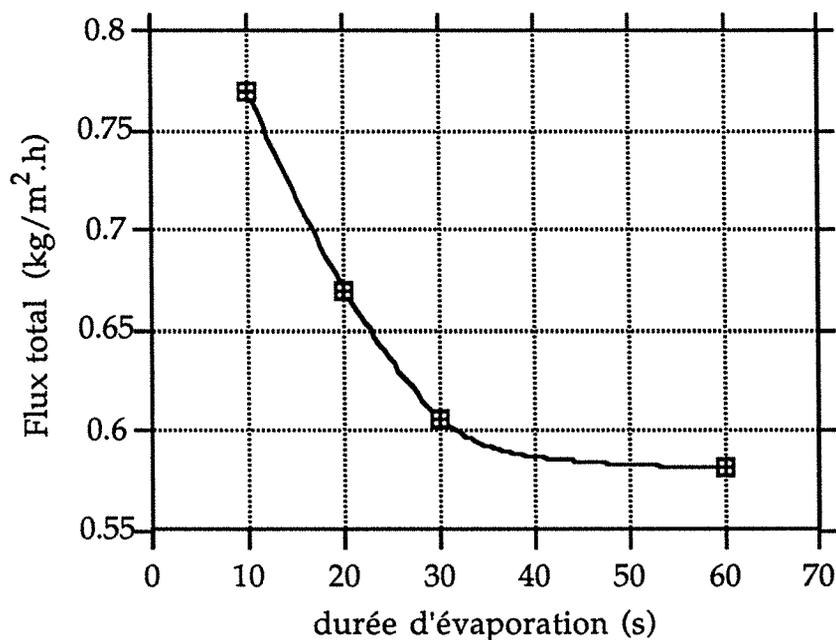


Figure 4.6 : Influence de la durée d'évaporation du collodion, avant sa coagulation dans le bain, sur le flux de pervaporat. Collodion : AC-VP/VAc (55) en solution à 12 % dans le dioxane. Caractérisation avec le mélange test à 40 °C .

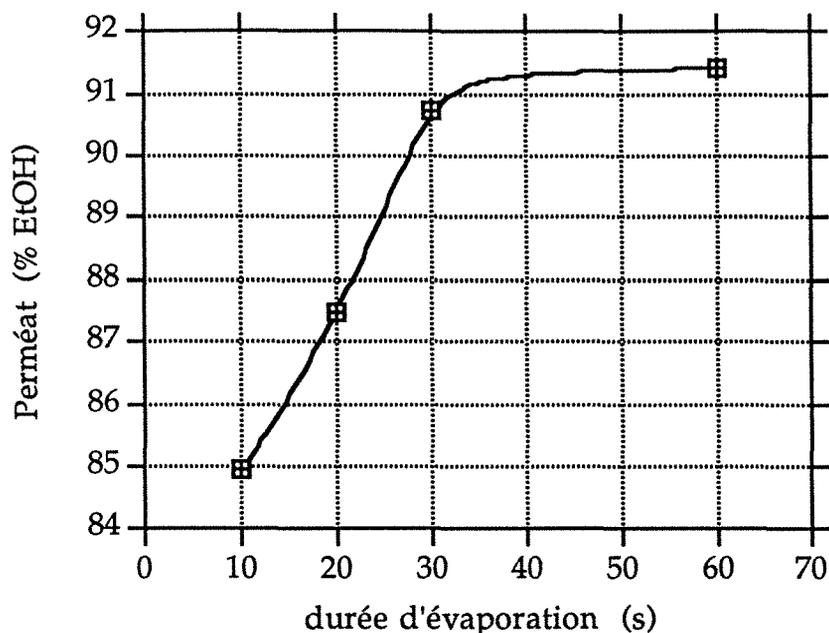


Figure 4.7 : Influence de la durée d'évaporation du collodion, avant sa coagulation dans le bain, sur la composition de pervaporat.
Collodion : AC-VP/VAc (55) en solution à 12 % dans le dioxane
Caractérisation avec le mélange test à 40 °C.

L'étude morphologique des membranes montre l'existence d'une peau dense continue à la face qui se trouve au contact avec le bain de coagulation. L'absence de structure microporeuse dans cette peau, par laquelle un transport convectif du liquide pourrait avoir lieu est démontrée par l'observation d'une bonne sélectivité à l'éthanol même dans le cas où le délai d'évaporation est le plus court. On peut également remarquer une augmentation de l'épaisseur de la couche de surface (figure 4.6). Cependant, la couche de surface visible sur ces clichés ne représente pas seulement l'épaisseur réelle de la peau dense qui est bien plus faible. En effet, cette couche intègre également la couche intermédiaire, qui est probablement microporeuse (7). Néanmoins, on peut supposer que l'épaisseur de la peau dense doit probablement aussi augmenter avec la durée d'évaporation, tout au moins dans un premier temps.

En effet, le flux diminue avec le délai d'évaporation, dans un premier temps (figure 4.6). Cette évolution est compatible avec une augmentation de l'épaisseur de la peau dense, étant donné que dans la quasi totalité des modèles de transport, le flux varie en sens inverse de l'épaisseur de la partie "active" de la membrane dans laquelle réside la résistance au transfert de matière. L'évolution du flux vers un niveau plancher constant montre que l'épaisseur

de la peau dense n'augmente plus au delà d'un certain délai d'évaporation. Nous tenterons d'analyser le processus de formation de ces différentes structures plus loin. Il convient d'analyser d'abord l'évolution de la sélectivité. Si la peau dense avait été constituée d'un enchevêtrement de chaînes identique à celui d'une membrane dense obtenue par évaporation totale, on aurait obtenu des sélectivités pour ces membranes asymétriques équivalentes à celle de la membrane dense de même composition (99 % en éthanol dans le pervaporat). Or, la sélectivité des membranes asymétriques est toujours inférieure à celle de la membrane dense homogène de même nature (de 85 à 91% en éthanol dans le pervaporat). Cette différence en sélectivité peut-être expliquée par le fait que, pendant le processus d'évaporation, la solution de polymère est désolvatée de façon lente et progressive et la membrane homogène qui en résulte a une densité de chaînes polymères élevée ; car les chaînes ont le temps de se réorganiser. Au contraire, dans le cas des membranes asymétriques, le solvant du polymère est extrait par le bain grâce au gradient de potentiel chimique provenant non seulement du gradient de composition, mais également de l'affinité existant entre le non-solvant et le solvant. Lorsque ce gradient est très élevé, pour une concentration donnée du collodion, c'est à dire pour une résistance équivalente au transfert de solvant, la désolvatation est rapide et conduit à un matériau moins dense ou comportant des zones pauvres en polymère. Par ailleurs, la séparation en une phase riche en polymère et visqueuse, et une phase pauvre en polymère, qui a lieu sous la couche superficielle peut provoquer des tensions dans cette même couche frontière et conduire à des zones de différentes densités. Les zones de faibles densités constituent des "défauts" par lesquels le transport se fait avec peu de sélectivité. Elle sont qualifiées de "pores" par Henis et Tripodi (12), qui ont réussi à les "boucher" en disposant un film d'élastomère à la surface de cette peau.

L'existence de zones peu denses (pores) dans la couche de surface étant démontrée, l'augmentation de sélectivité observée sur des membranes préparées suite à un court délai d'évaporation peut-être expliquée par un épaissement de cette couche avec le délai d'évaporation. En effet, si les pores ne sont que peu interconnectés, ce qui semble être le cas vu la sélectivité déjà élevée (85% en éthanol dans le pervaporat); l'augmentation de l'épaisseur de la peau permet de réduire le nombre de passages poreux à travers celle-ci.

Enfin, le fait que la sélectivité n'augmente plus avec les plus longs délais d'évaporation semble indiquer une structure globale de la peau moins parfaite que celle d'une membrane dense obtenue par évaporation. Au niveau de la face au contact avec le bain coagulant, les structures des membranes asymétriques obtenues avec différentes durées d'évaporation peuvent donc être schématisées comme suit .

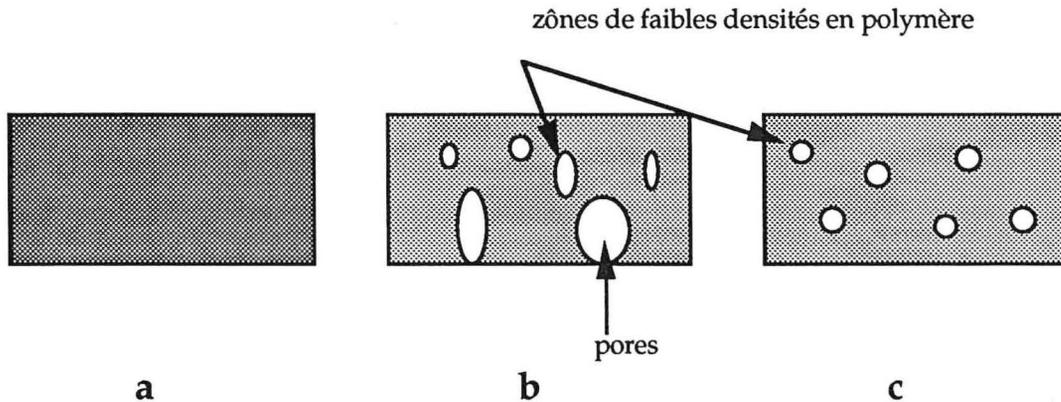


Figure 4.8 : Représentation schématique de la structure des membranes denses et asymétriques obtenus suite à des durées d'évaporation courtes et longues (face amont).
(a) membrane dense ; (b) et (c) membranes asymétriques (durée d'évaporation 10 et 30 secondes)

4.3.2. Influence de la concentration initiale en polymère

Nous avons vu que l'augmentation de la concentration en polymère consécutive à une évaporation du solvant à la surface du collodion a permis d'améliorer dans une certaine mesure la sélectivité. Cependant, puisque l'évaporation concentre plus le polymère à la surface qu'à l'intérieur du film, nous avons également prospecté l'influence de la concentration initiale du collodion. Les variations de flux et de sélectivité avec la concentration initiale en polymère (concentration globale des deux polymères) pour une durée d'évaporation constante de 60 secondes avant coagulation sont représentées sur les figures 4.9 et 4.10. On constate que la sélectivité augmente, et que le flux diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en polymères. La sélectivité obtenue avec la solution la plus concentrée (98% d'éthanol dans le pervaporat) est très proche de la valeur obtenue avec la membrane dense. Cependant, l'examen de la valeur de flux mesurée avec cette membrane fait apparaître une certaine incohérence. En effet, si l'on admet que la peau de la membrane asymétrique possède les mêmes propriétés de transport que la

membrane dense homogène, le flux obtenu ($0,25 \text{ kg/hm}^2$) correspond alors à une peau de $20 \text{ }\mu\text{m}$. Or, d'après le cliché de microscopie électronique (figure 4.11) la couche superficielle est seulement de l'ordre de $5 \text{ }\mu\text{m}$.

La faible perméabilité de la sous couche qui correspond à celle qui serait obtenue à travers une couche de $15 \text{ }\mu\text{m}$ d'une membrane dense homogène, pourrait être due à la perte de charge d'écoulement dans zone poreuse, ou bien à un changement des propriétés de transport de la peau par rapport à celle de la membrane dense. Il est à noter que la membrane asymétrique faite à partir d'un collodion à 10% dans le dioxane après le même délai d'évaporation de 60 second donne un flux équivalent ($0,25 \text{ kg/m}^2.\text{h}$) mais avec une sélectivité inférieure (93,6% d'éthanol dans le pervaporat).

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus par évaporation à différents délais, on constate que la membrane asymétrique formée à partir d'une solution à 12% en polymères évaporée pendant 20 secondes est équivalente à celle qui est formée à partir d'une solution, à 10% en polymères, évaporée pendant 60 secondes. On serait alors tenté de conclure à une concentration de la solution dans le film de 10 à 12% dans l'espace de 40 secondes. Afin de savoir si une telle vitesse d'évaporation du solvant était possible, nous avons mesuré la vitesse d'évaporation des solutions de mélanges de polymères à différentes concentrations. A partir des courbes de perte de poids de films de collodions disposés dans l'air immobile (figure 4.12), nous déterminons la vitesse d'évaporation, qui est de l'ordre $4,1 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2.\text{s}$. pour une solution titrant 10 % en polymère. Cette vitesse d'évaporation conduit à une très faible augmentation de la concentration globale dans un film de $300 \text{ }\mu\text{m}$ (diminution de poids en solvant de $0,0006\%$ /seconde seulement).

Ceci nous amènent à conclure qu'en fait la solution se concentre beaucoup plus en surface que dans la masse, car tout se passe comme si la concentration du film évaporé avait atteint un niveau suffisamment important pour donner naissance à une peau de qualité équivalente à celle d'un film initialement plus concentré.

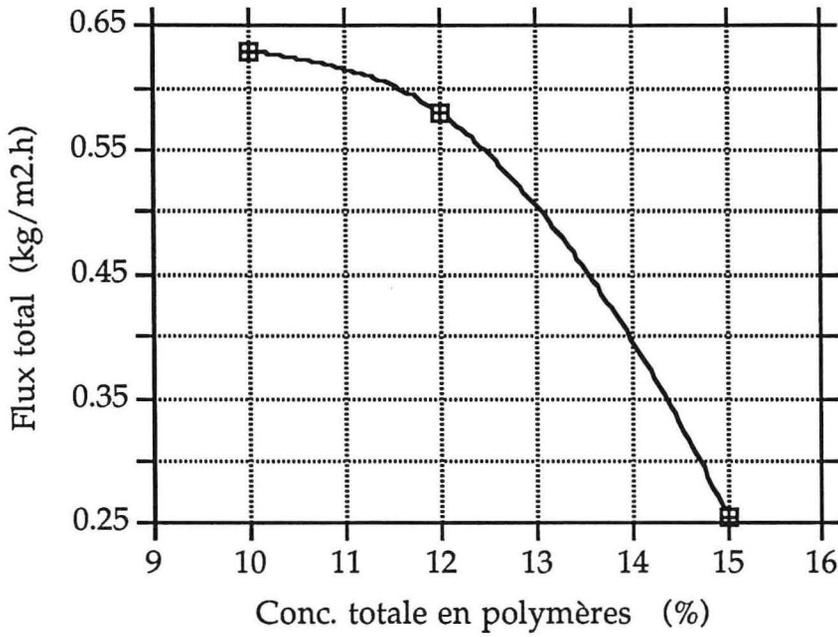


Figure 4.9 : Influence de la concentration totale en polymères pour les membranes asymétriques d'ACVP 55 sur le flux obtenus lors de la pervaporation à 40 °C de mélanges EtOH-ETBE .

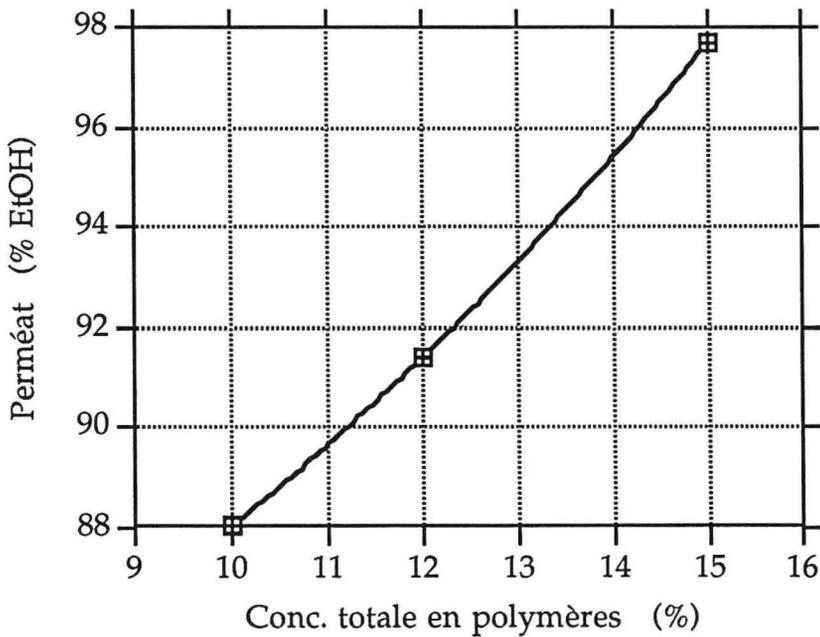


Figure 4.10 : Influence de la concentration totale en polymères pour les membranes asymétriques d'ACVP 55 sur le perméat obtenus lors de la pervaporation à 40 °C de mélanges EtOH-ETBE.

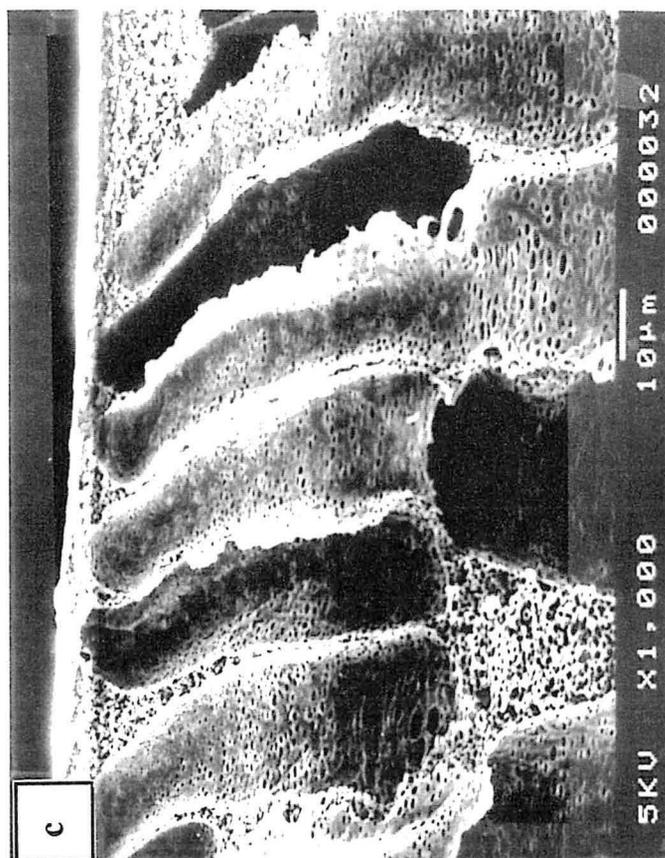
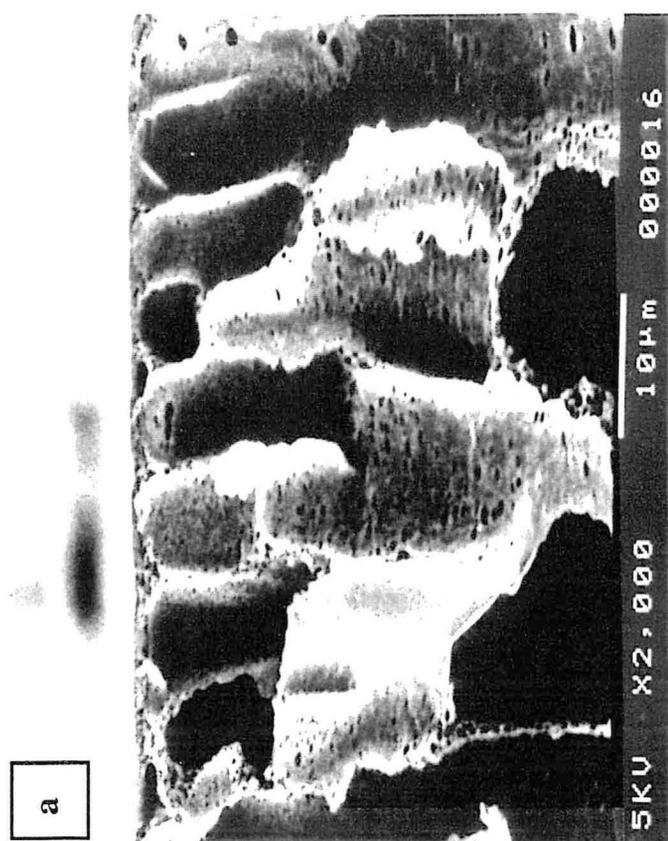
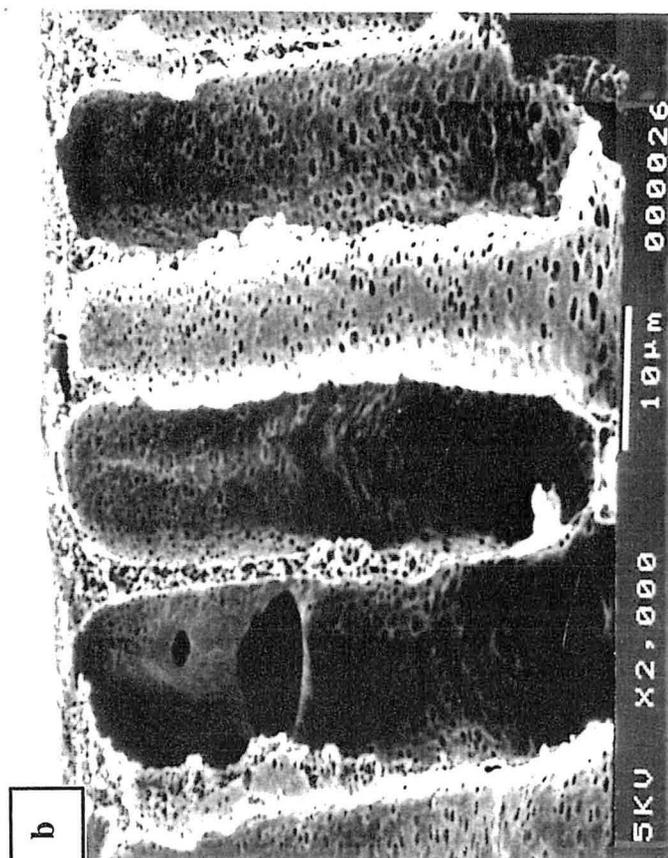


Figure 4.11 : Vue au MEB des membranes obtenus suite à un temps d'évaporation de 60 secondes.
a. ACVP 55, 10 %
b. ACVP 55, 12 %
c. ACVP 55, 15 %

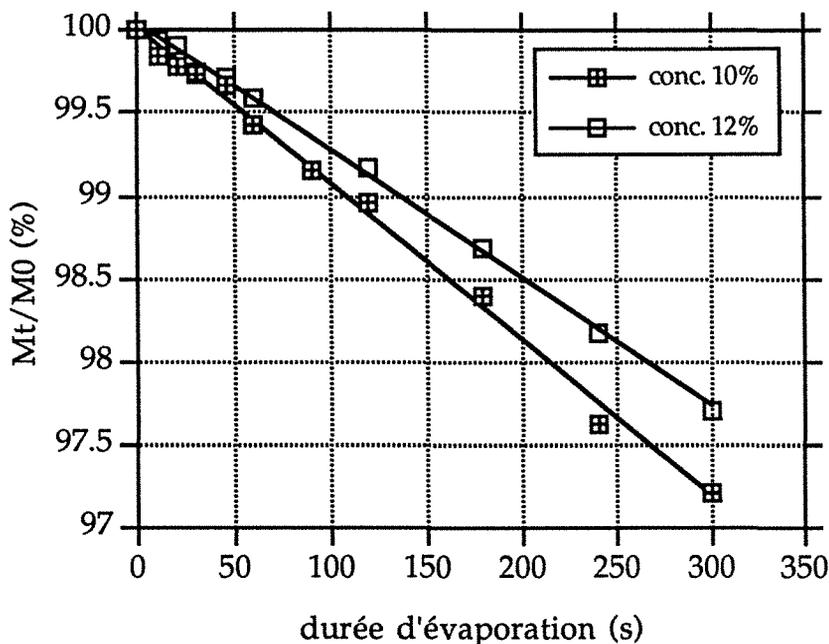


Figure 4.12 : Influence de la durée d'évaporation sur le perte de poids de films de collodions ACVP 55 disposés dans l'air immobile.

4.3.3. Membranes asymétriques à base de triacétate de cellulose

Dans le cas des collodions de triacétate de cellulose, la présence de micro particules de gel a rendu difficile la fabrication, de façon reproductible, d'échantillons ayant une surface suffisante pour être utilisables dans des expériences de pervaporation. Les microgels sont généralement éliminés par filtration sur membranes microporeuses. Nous n'avons pas pu réaliser, ces expériences à cause du flux extrêmement faible obtenu en filtration sur membranes en cellulose ou téflon (diamètre des pores : $10\mu\text{m}$) et à cause de l'évaporation du solvant dans le filtrat pendant la filtration.

L'étude porte donc sur une seule série de membranes faites à partir du mélange équipondéral de triacétate de cellulose et de copolymère en solution dans le dioxane à une teneur globale de 12% massique . Les flux et sélectivités obtenus avec des films évaporés durant 10, 20, 30 et 60 secondes avant immersion dans le bain sont montrés dans le figure 4.13 et comparés au cas des membranes à base d'acétate de cellulose. Ces membranes s'avèrent beaucoup moins sélectives et beaucoup plus perméables. Les clichés de microscopie

électronique ne font pas apparaître de différences fondamentales avec les premières, étant donné la résolution insuffisante de cette technique. En se référant aux résultats de pervaporation qui nous renseignent sur les propriétés de la "peau" de la membrane asymétrique, on peut aboutir aux conclusions suivantes :

- ° à très faible durée d'évaporation (10 secondes), la peau de la membrane est pratiquement microporeuse (pratiquement pas de sélectivité)
- ° avec des durées d'évaporation croissantes, la sélectivité augmente fortement et le flux diminue. Ceci indique une forte diminution du taux de zones microporeuses sur la surface de la membrane.

Ces résultats, suggèrent que, pour des teneurs initiales identiques en polymère, la composition de la couche de surface du film de triacétate de cellulose suit un chemin de composition qui ne traverse pas la zone de gel du diagramme de phase avant de rencontrer la courbe binodale, contrairement à celle du film à base d'acétate de cellulose. Deux phénomènes peuvent-être à l'origine de cette situation :

- a) l'évaporation plus lente du dioxane de la surface du film à base de triacétate de cellulose
- b) une courbe binodale déplacée vers les plus faibles teneurs en non-solvant.

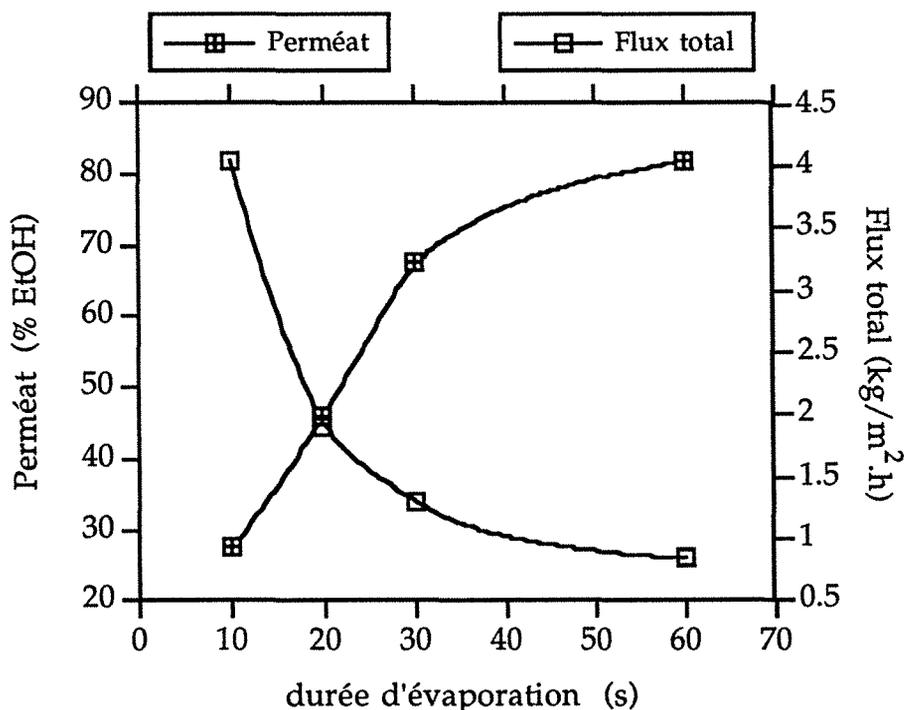


Figure 4.13 : Influence de la durée d'évaporation de membranes asymétriques TCVP 55, 12 % sur la composition du perméat et le flux lors de la pervaporation à 40 °C de mélanges EtOH-ETBE.

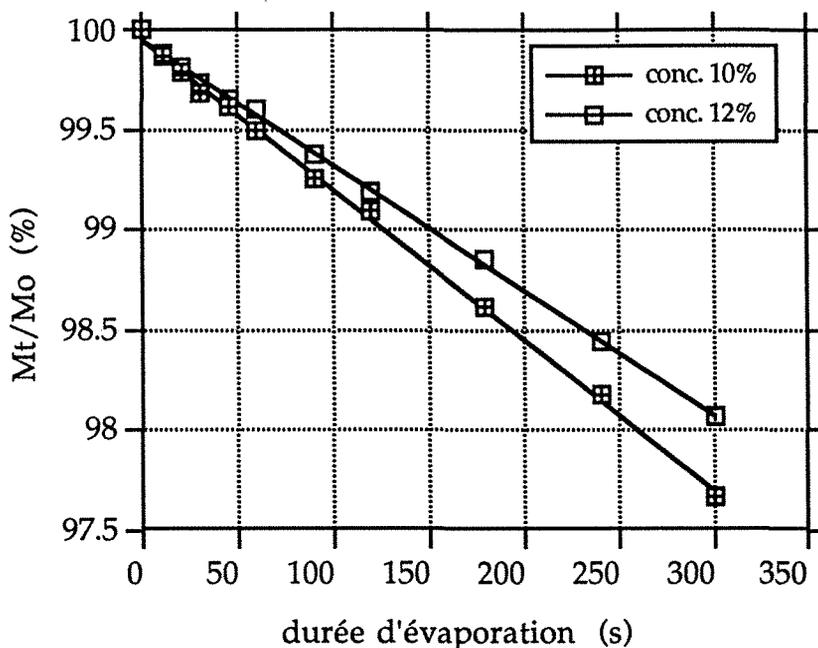


Figure 4.14 : Influence de la durée d'évaporation sur la perte de poids de films de collodions TCVP 55 disposés dans l'air immobile.

Le premier point a été vérifié lors de l'étude de la vitesse de perte de solvant (figure 4.14). L'évaporation lente serait due à une diffusivité plus faible du dioxane dans ce milieu à cause de la forte viscosité de cette solution, et à cause d'une affinité plus élevée du solvant avec le triacétate de cellulose. La courbe binodale caractérisant le mélange du triacétate de cellulose avec le copolymère n'a pu être déterminée avec une précision suffisante pour la différencier de celle du mélange d'acétate de cellulose et de copolymère.

4.3.4. Formation de membranes asymétriques à partir de solutions de mélanges de polymères. Relation entre les propriétés du ternaire polymères-dioxane-eau et la morphologie des membranes obtenues

Compte tenu des résultats obtenus en pervaporation à travers des membranes asymétriques à base d'acétate ou de triacétate de cellulose, on peut imaginer les chemins de composition suivants pour la couche de surface considérés à des délais d'évaporation courts et longs (figure 4.15).

Les courbes binodales sont involontairement déplacées vers la droite (forte teneur en eau, le non-solvant) pour plus de clarté. En fait, elles passent respectivement par les points [7,56; 88,74; 3,70] et [9,85; 88,69; 1,46] pour les membranes à base d'acétate de cellulose et triacétate, c'est-à-dire très près du côté gauche du triangle (axe "polymères"). Les courbes binodales réelles sont présentées dans la figure 4.16. Ces résultats contrastent avec ceux rapportés par Smolders et coll. (8,9). En effet, selon ces auteurs, le dioxane, pour des solutions de l'ordre 10-15% en polymères, donne naissance à des films à structure nodulaire en surface à cause d'une démixtion spinodale. De telles membranes n'auraient pas de sélectivité en pervaporation, ce qui n'est pas le cas dans cette étude. Nous avons observé une démixtion quasi-instantanée avec toutes les membranes lors de la coagulation.

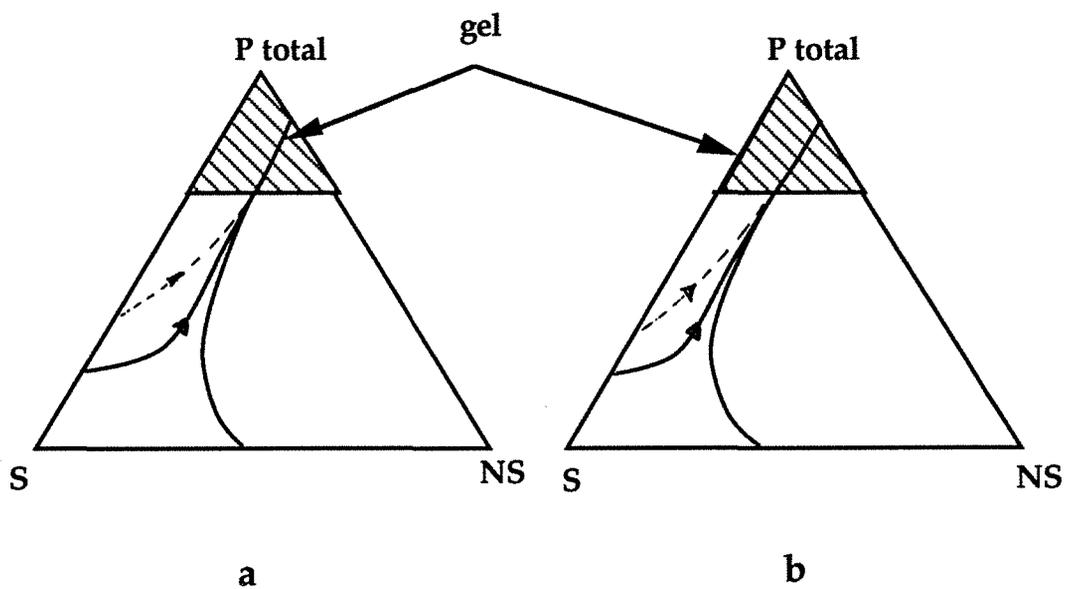


Figure 4.15 : Schéma de principe des chemins de composition dans le diagramme de phase. a) acétate de cellulose et copolymère ; b) triacétate de cellulose et copolymère ; courbes en trait plein (temps courts) ; en traits pointillés (temps longs).

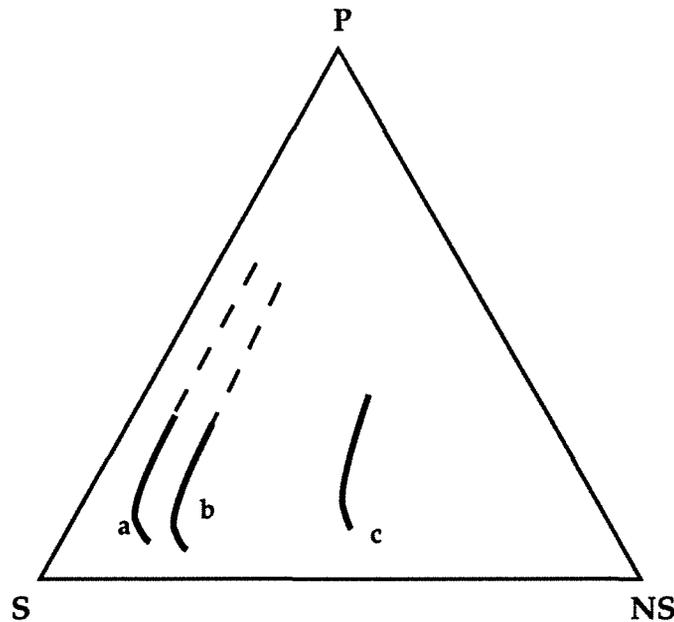


Figure 4.16 : Faisceaux de courbes de séparation de phases binodale en fonction de la fraction massique en polymère pour différents systèmes sur un diagramme de phase ternaire.

a : ACVP 55, 12 %

c : AC 15 %

b : TCVP 55, 12 %

En ce qui concerne la sous-structure des membranes, de larges vacuoles séparées par des domaines spongieux ont été observées dans toutes les membranes (figure 4.17 : b ; c ; et d). Cependant il existe des différences dans la forme des vacuoles et la morphologie de l'ensemble. Dans la plupart des cas les vacuoles et les pores des zones spongieuses s'élargissent progressivement lorsqu'on s'éloigne de la surface (côté "peau") de la membrane ; ce type de structure correspond à l'existence d'un gradient de composition globale dans l'épaisseur du film au cours de la coagulation. Pour des délais d'évaporation longs (figure 4.18). La section des vacuoles se trouvant juste en dessous de la surface ne varie pas avec la distance de la surface. Il semble donc qu'à des délais d'évaporation longs, l'échange entre le solvant et le non-solvant soit très ralenti, ce qui conduit à un gradient de composition globale dans l'épaisseur de la membrane plus plat. Par ailleurs la taille des vacuoles ainsi que celle des pores de la zone spongieuse augmentent avec le délai d'évaporation (figure 4.19).

L'évolution de la structure de la sous-couche des membranes asymétriques avec leurs conditions de préparation peut-être expliquée sur la

base du mécanisme de genèse des membranes asymétriques exposé précédemment. Lorsque le délai d'évaporation augmente, le film de collodion s'enrichit de plus en plus en polymère près de la surface pour que, au moment de l'immersion dans le bain d'eau, la zone de surface gélifiée oppose une résistance croissante aux échanges de solvants entre l'intérieur du film et le bain. Dès lors, la cinétique de nucléation et de croissance de la phase pauvre en polymère, qui apparaît consécutivement à l'entrée du non-solvant et au départ partiel du solvant du film, contrôle la structure de la membrane finale. En effet, la croissance de la phase pauvre en polymère est régulée d'une part par le transfert de matière à travers la couche de surface, et par la résistance élastique opposée par les parois de polymères coagulés à la surface des vacuoles d'autre part. Le premier phénomène conditionne également la genèse des zones de nucléation de la phase pauvre en polymère qui, lorsque ceux-ci apparaissent juste devant le front de la phase pauvre en polymère en cours de croissance, bloquent le développement de cette dernière (7).

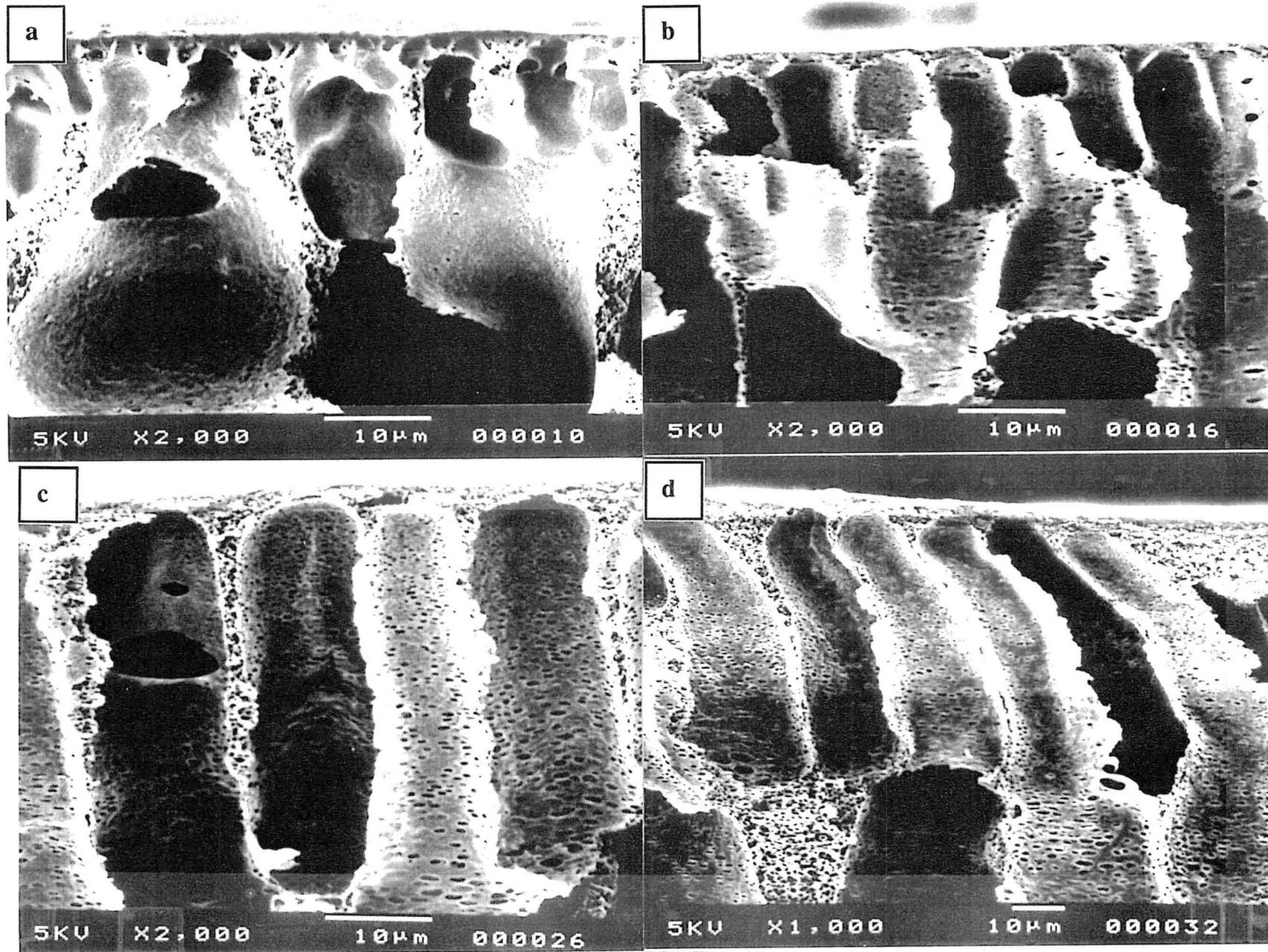


Figure 4.17 : Photos de la section des membranes , en MEB , obtenues à un temps d'évaporation de 60 secondes.

a. AC pur, 10 % b. ACVP 55, 10 % c. ACVP 55, 12 % d. ACVP 55, 15%

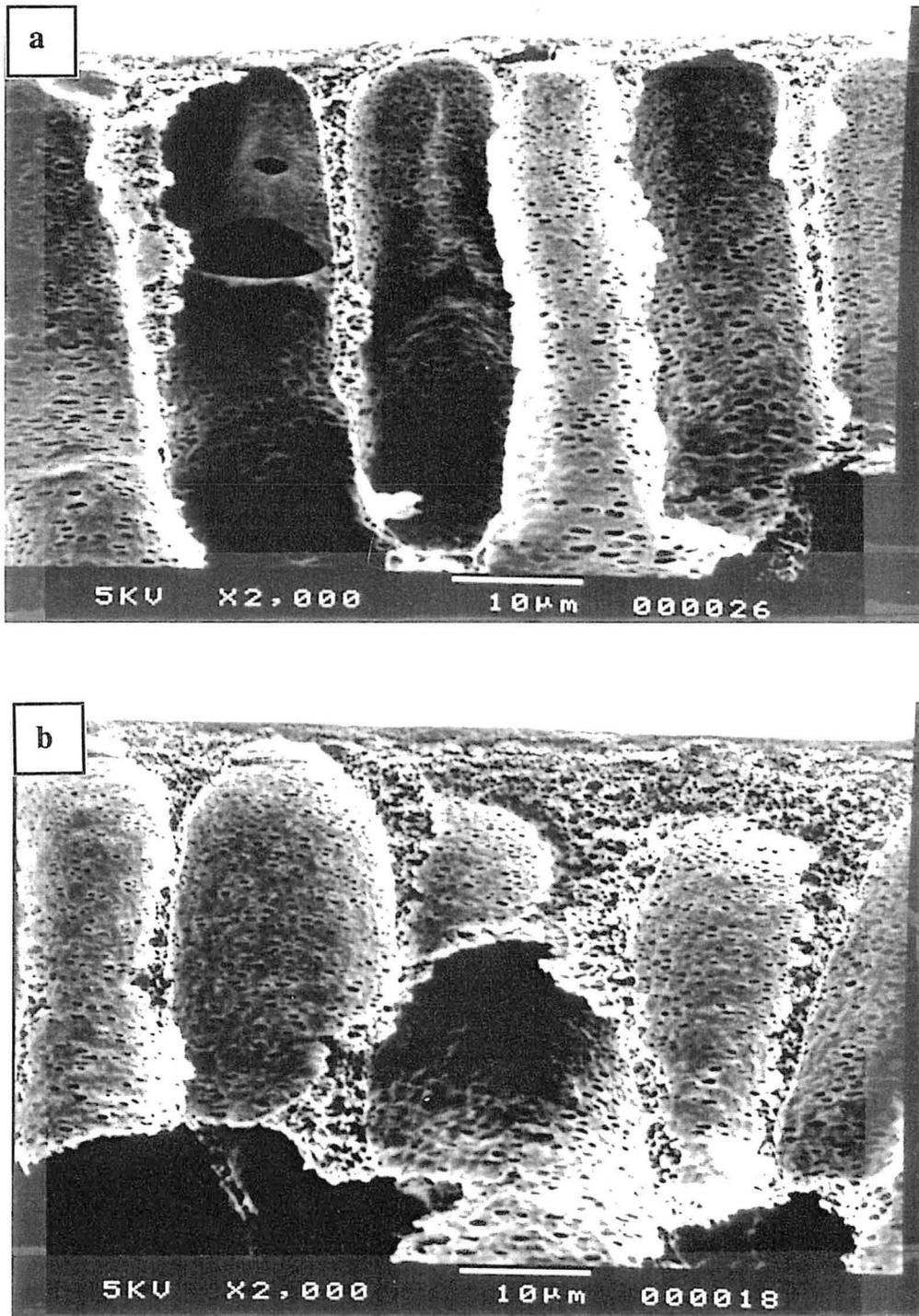


Figure 4.18 : Photos de la section des membranes, en MEB, obtenues pour les délais d'évaporation longs.

a. ACVP 55, 12 %, $t_e = 60$ secondes

b. ACVP 55, 10 %, $t_e = 5$ minutes

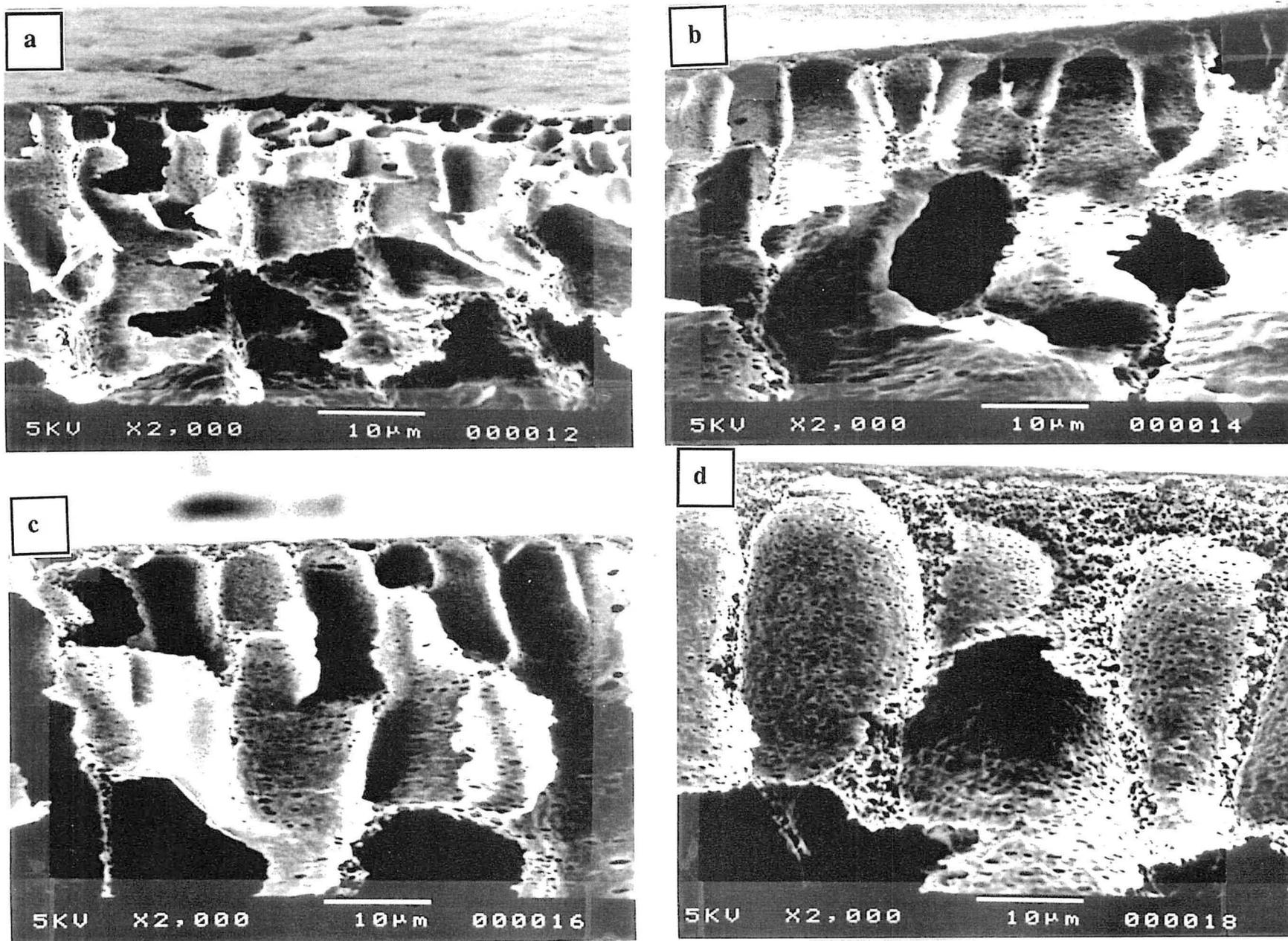


Figure 4.19 : Photos de la section des membranes asymétriques ACVP 55, 10 %, en MEB, obtenues selon le temps d'évaporation.

a. te = 10 s b. te = 45 s c. te = 60 s d. te = 300 s

Plus la couche de surface est perméable aux échanges de solvants (c'est-à-dire à des durées d'évaporation plus courtes), plus il y a de chance de générer des points de nucléation de phase pauvre en polymère dans la partie sous-jacente, et plus il y a de probabilités de générer des pores et vacuoles de plus petites tailles. C'est ce que nous avons observé (figure 4.19).

Certaines de nos observations sont, à première vue, contradictoires avec celles rapportées par l'équipe du Prof. Smolders (6-8). En effet, ces auteurs ont montré que l'acétate de cellulose dissous dans le dioxane (avec des titres massiques en polymère inférieurs à 15%) donnait naissance à des membranes à structure nodulaire en surface lors de l'immersion dans l'eau, ceci à cause de la démixtion spinodale quasi-instantanée [6]. Bien qu'une démixtion quasi-immédiate soit observée dans nos cas lors de l'immersion, les membranes obtenues sont bien sélectives en pervaporation. On peut supposer que, soit la structure nodulaire de la surface soit suffisamment compactée après séchage pour devenir sélective à l'éthanol par rapport à l'ETBE, soit qu'une très fine couche concentrée en polymère à la surface du film de solution ait été formée et donne naissance à une couche de surface de type gel lors de l'immersion dans l'eau.

Le rôle d'un polymère additif, soluble dans le non-solvant (eau), dans la formation des membranes asymétriques a été discuté en détails dans une thèse récente de Boom (11). Ce dernier considère qu'il y a deux types de courbes binodales. La première, celle déterminée par équilibre de phases, est la vraie binodale ; elle correspond principalement à une séparation de phase entre deux polymères. La deuxième, qui reflète la situation du film aux premiers instants de l'immersion, suppose qu'il n'y ait pas de mouvements relatifs entre les deux polymères. On aboutit alors à des courbes binodales "virtuelles" situées à des concentrations en non-solvant très élevées par rapport à la première à cause de la "miscibilité" du polymère additif avec le non-solvant.

Etant donné que le copolymère additif utilisé dans notre étude a des propriétés similaires à celles rapportées par Boom, à savoir qu'il est compatible avec le polymère filmogène et soluble dans le non-solvant, nous tenterons d'appliquer le raisonnement développé par Boom dans sa thèse à notre système quaternaire. Rappelons que le système quaternaire étudié par Boom était : polyéthersulfone-polyvinylpyrrolidone-N méthyl pyrrolidone-eau.

Tout d'abord, le déplacement de la courbe binodale vers les plus faibles teneurs en non-solvant en présence du copolymère a été observé dans nos systèmes, (figure 4.16) tout comme dans le système étudié par Boom. Ceci peut-être expliqué par l'affinité du copolymère avec l'eau, alors que celle de l'acétate de cellulose avec l'eau est bien plus faible. Il s'ensuit ainsi une séparation en une phase riche en ce dernier dans un milieu constitué principalement de dioxanne et une phase riche en copolymère dans un milieu aqueux bien que les deux polymères soient parfaitement miscibles. Nous démontrerons plus tard que cette séparation entre les polymères dans les deux phases a effectivement lieu au cours de l'immersion.

Nous constatons en second lieu que les larges vacuoles n'ont pas été supprimées dans la sous-couche membranaire comme c'était le cas dans le travail de Boom lorsque le second polymère était en forte proportion (50% en masse). Si l'on admet, comme Smolders et Boom (7,8,11), que le retard de démixtion est à l'origine de la formation des vacuoles, la présence de ces vacuoles pourra-être expliquée par la présence d'une couche de surface gélifiée. Dans ce cas, il peut exister un retard à la démixtion dans la couche sous-jacente dûe au ralentissement du flux entrant de non-solvant.

Enfin on remarque aussi une augmentation de l'interconnectivité des pores consécutive à l'utilisation de l'additif copolymère dans la solution. En effet, de très nombreux pores s'ouvrent sur la paroi des vacuoles dans toutes les membranes faites à partir des mélanges d'esters cellulosiques en présence de copolymère (figure 4.20 : a et b) alors qu'il y en a beaucoup moins dans les membranes préparées en l'absence d'additif copolymère (figure 4.20 : c et d). La haute interconnectivité des pores pourrait-être dûe à la démixtion des deux polymères en deux phases dans la couche sous-jacente en coagulation : l'extraction du copolymère du mélange provoquerait la rupture des parties fragiles du matériau filmogène.

Le mélange triacétate de cellulose-copolymère dissous dans le dioxanne génère des membranes asymétriques ayant des structures analogues à celle qui sont préparées à partir d'acétate de cellulose, exceptée une grande régularité notée à une profondeur donnée. Cette régularité aussi bien en forme qu'en taille est probablement dûe à la plus grande viscosité de ses solutions.

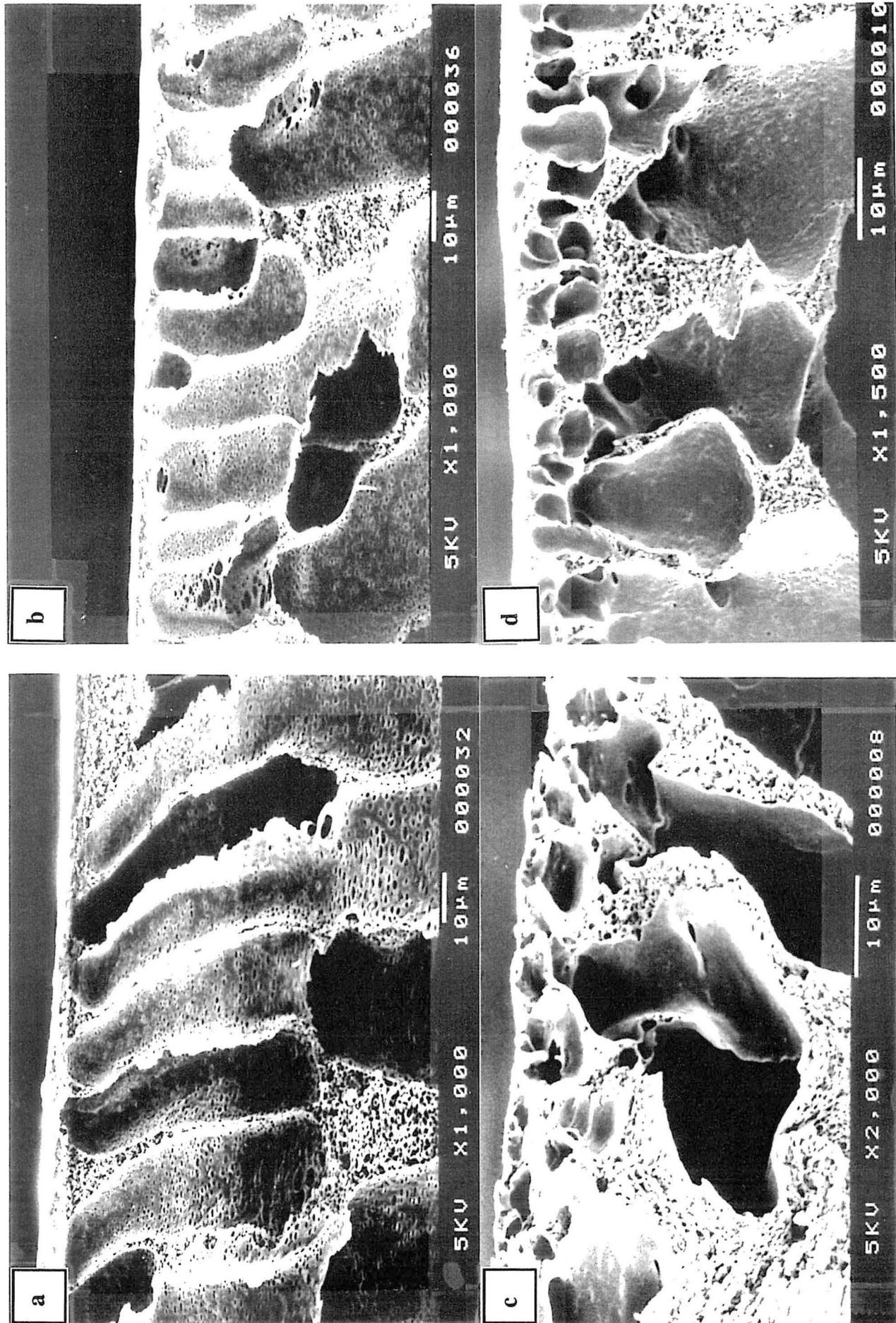


Figure 4.20 : Comparaison de la sous-structure : évolution d'une structure à pores interconnectés pour les membranes asymétriques à un temps d'évaporation de 60 secondes.

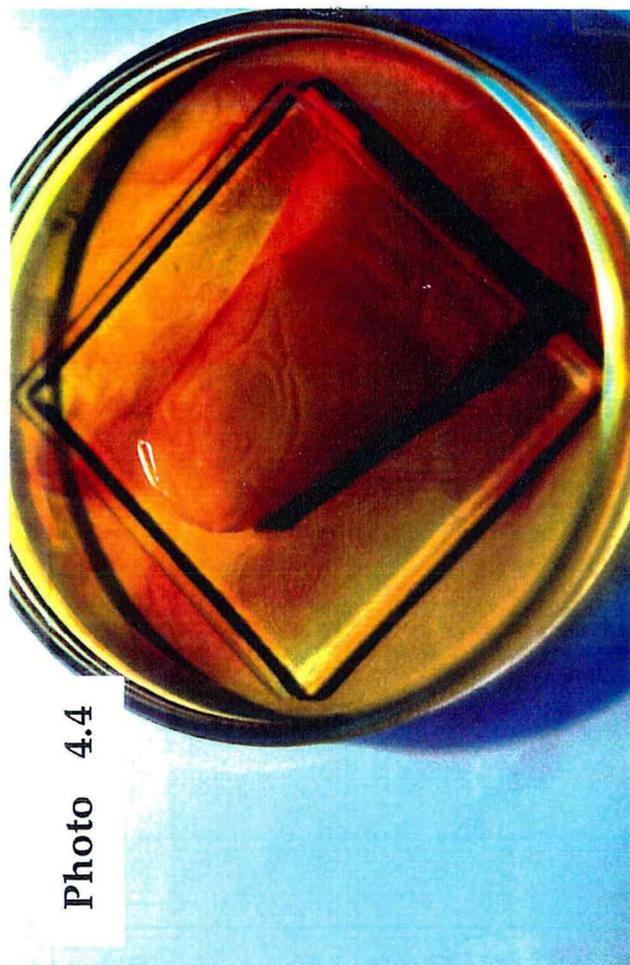
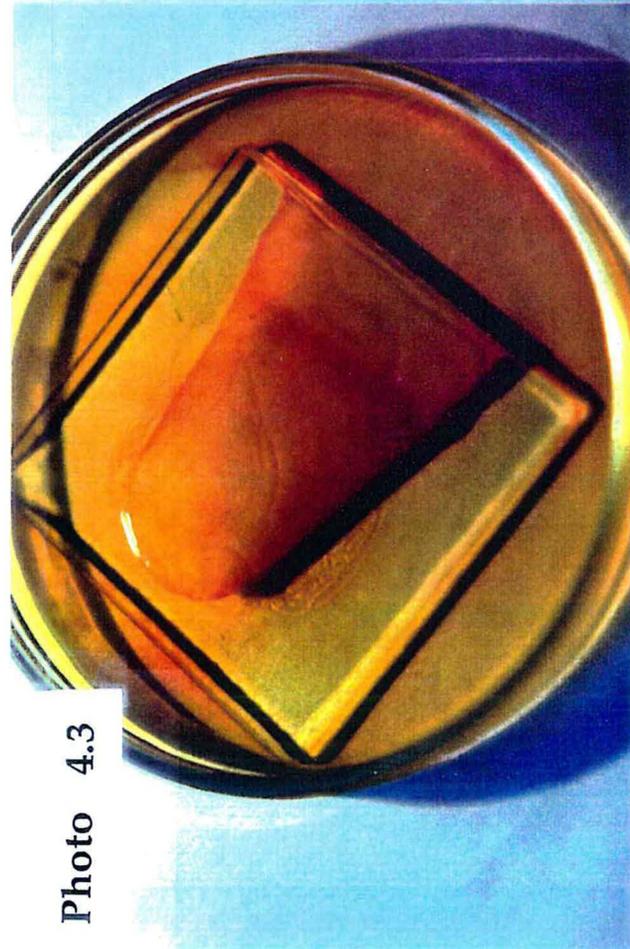
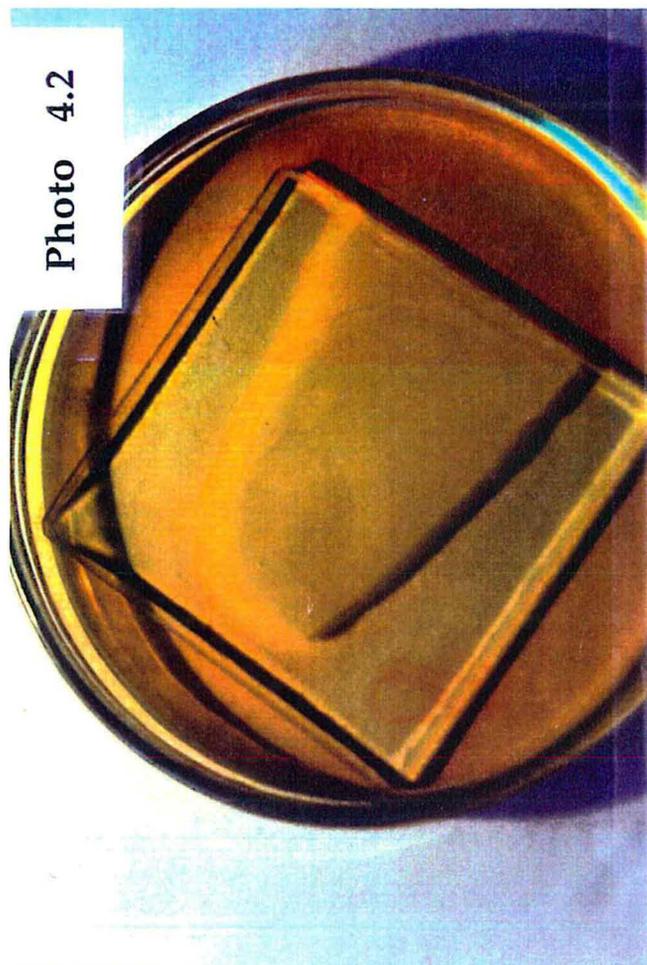
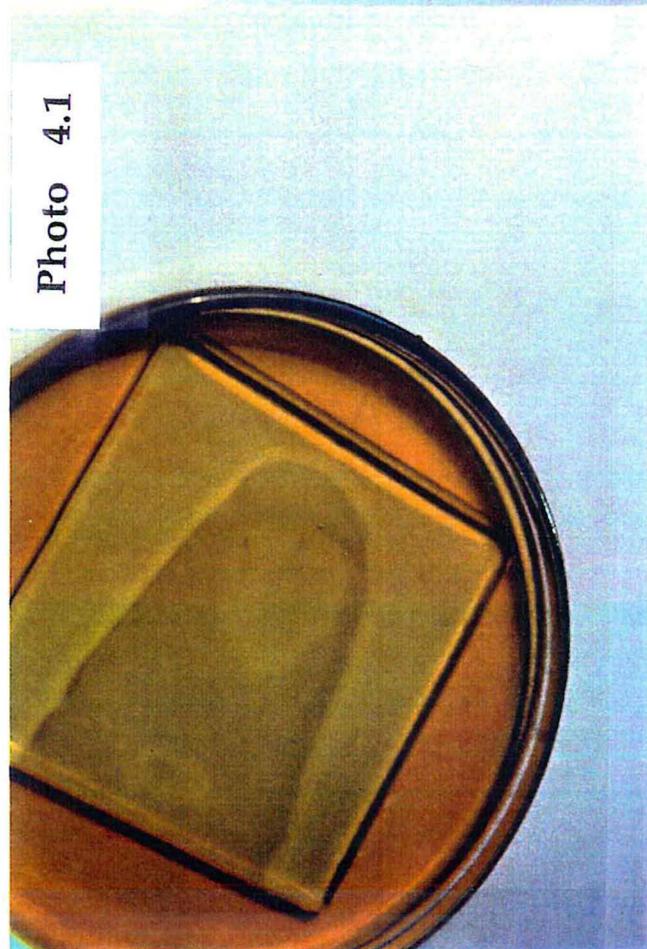
a. ACVP 55, 15 % b. TCVP 55, 12 % c. TAC, 10 % d. AC, 10 %

Des expériences complémentaires ont été effectuées afin d'examiner la validité de certains éléments intervenant dans le mécanisme de formation des membranes asymétriques à partir d'une solution contenant un additif polymère soluble dans le bain de coagulation. Les expériences de la première série sont fondées sur une réaction de coloration entre les segments vinylpyrrolidone et des ions tri-iodure contenus dans le réactif de Lugol (mélange I_2 -KI en solution aqueuse). Cette réaction permet de révéler la présence du copolymère en *donnant lieu à une coloration locale* .

Nous avons montré que la membrane dense, constituée d'un mélange équipondéral de copolymère et d'acétate de cellulose, conditionnée dans la solution aqueuse de tri-iodure ne donne pas d'extraction de copolymère. En effet, il n'y a pas eu d'apparition de complexe PVP-trio-iodure de couleur brune foncée dans le milieu aqueux extérieur mais une coloration brune foncée de la membrane due à l'absorption du réactif par le copolymère vinylpyrrolidone (Photo 4.1).

La coagulation, après une évaporation d'une minute, d'un film de collodion mixte dans un processus de formation de membrane asymétrique dans lequel l'eau est remplacée par une solution aqueuse de tri-iodure a conduit aux observations suivantes :

- Absence de complexe caractéristique de la présence de poly vinylpyrrolidone libre dans le bain coagulant au niveau de la surface du film (Photo 4.2), ceci pendant toute la durée de la coagulation.
- Apparition d'un milieu concentré, de couleur caractéristique du complexe au bout d'un certain temps d'immersion, qui stagne en dessous du film après son décollage de la surface de support en verre (Photo 4.3). Ce milieu concentré peut s'écrouler sous l'influence de sa densité si un chemin vers un point plus bas existe (figure 4.4).
- La membrane coagulée ne présente pas de coloration brune foncée comme c'était le cas avec la membrane dense. Cependant cette observation est sujette à caution à cause de l'aspect blanchâtre de la membrane asymétrique.



Ce dernier point pouvant-être interprété par l'absence du copolymère dans la membrane coagulée, nous avons procédé à une analyse de groupes chimiques, par spectroscopie infrarouge, de la membrane dense et des deux faces de la membrane asymétrique dans la technique dite d'ATR (réflexion totale atténuée).

La figure 4.21 donne les spectres des polymères séparés et en mélange équipondéral. On peut y remarquer les pics caractéristiques de la vibration du groupe carbonyle de l'acétate et de l'amide disubstitué dans le vinylpyrrolidone bien différenciés à 1740 cm^{-1} (C=O ester) et 1682 cm^{-1} (C=O amide).

Si l'on compare le spectre du mélange des polymères constituant la membrane dense à ceux qui sont enregistrés à partir de chaque face de la membrane asymétrique, à la face amont (en contact avec le bain) et à la face aval (en contact avec le support de verre), on s'aperçoit que les proportions relatives du copolymère à l'ester cellulosique dans le film dense et dans la peau reste très proches (figure 4.21). La légère diminution du pic caractéristique du copolymère est probablement dûe au fait que le spectre en ATR correspond à une profondeur d'examen de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ à partir de la surface. Il est probable qu'une partie du copolymère ait été extraite par la phase aqueuse par suite de la démixtion en phases riches en copolymère et en ester cellulosique, suivie de la reptation des chaînes des copolymère à travers le polymère cellulosique. Par contre le copolymère disparaît pratiquement du côté de la face aval (côté support).

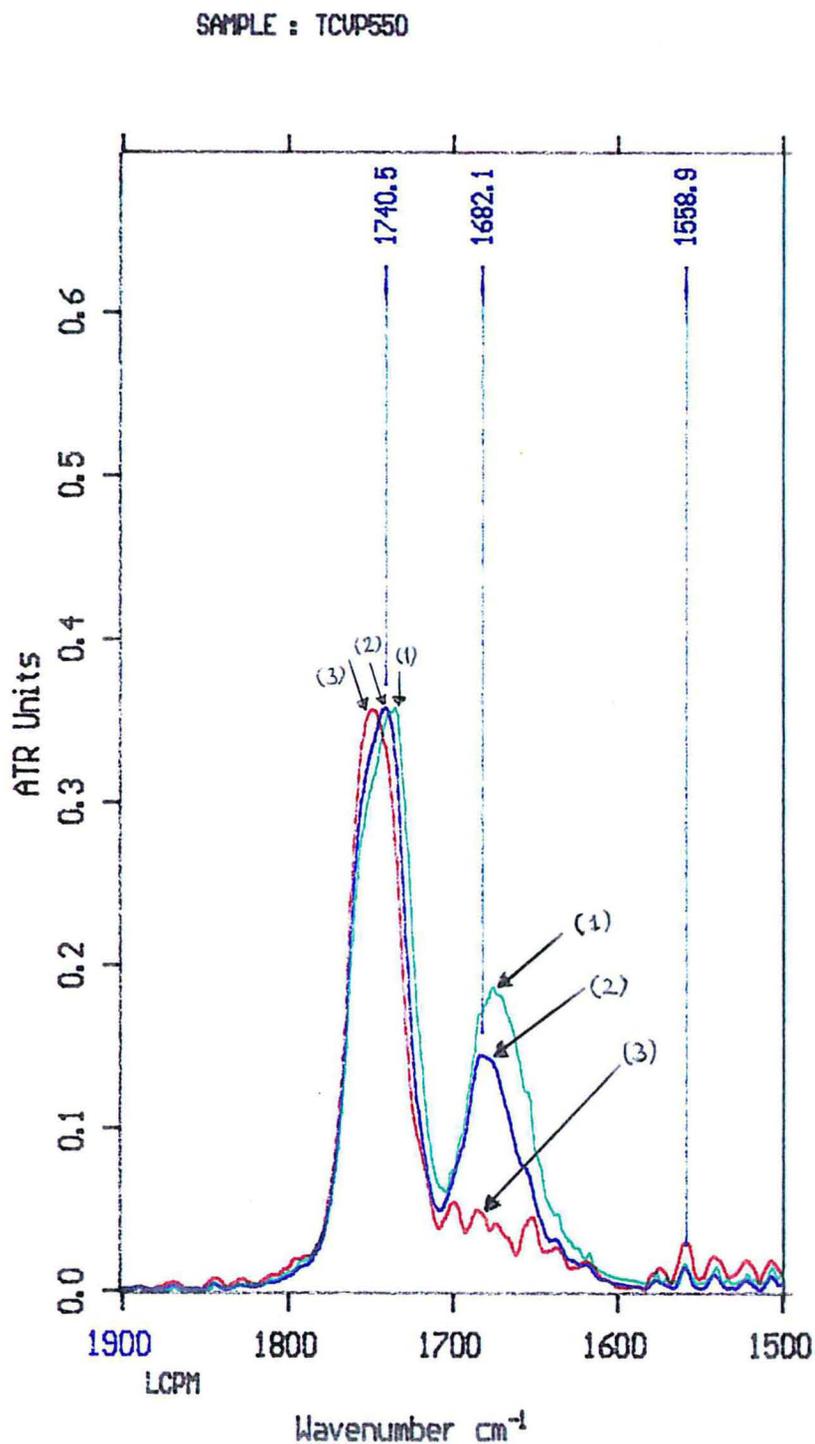


Figure 4.21 : Spectres Infra-Rouge de membranes TCVP 55, 10 %, secs
(1) membrane dense
(2) membrane asymétrique, face amont (brillante)
(3) membrane asymétrique, face aval (mate)

Ces expériences confirment donc :

- * que la surface du film évaporée est gélifiée lors de l'immersion dans le bain coagulant. Le copolymère est alors bloqué par enchevêtrement des chaînes dans le gel et ne peut plus être extrait par l'eau. Le présence du copolymère dans la peau de cette membrane asymétrique explique ses meilleures performances par rapport à celle en AC seule.

- * que la démixtion dans ce système quaternaire conduit effectivement à une phase aqueuse contenant le copolymère hydrosoluble. Cette démixtion étant rapide, ce qui laisse supposer qu'une bonne partie du copolymère passe directement, au cours de la séparation de phase dans la phase aqueuse. En effet, très peu de copolymère est détecté dans la couche de surface (d'épaisseur 10 μm environ) de la face aval. Dans ce système quaternaire, c'est probablement la démixtion des deux composants polymères en deux phases solutions qui contrôle la morphologie de la membrane asymétrique et non pas la séparation en une phase riche et une phase pauvre en polymère comme c'était le cas dans le système ternaire.

4.4 CONCLUSION

Nous sommes parvenus à préparer des membranes asymétriques à base de mélanges d'esters cellulosiques et de copolymères. Les membranes obtenues montrent une bonne sélectivité vis-à-vis de l'éthanol, dans le mélange test. Cependant, leur sélectivité est généralement abaissée par rapport à celle de la membrane dense. L'obtention de membranes de sélectivités équivalente à celle de la membrane dense se fait au détriment du flux, grâce à l'utilisation d'une solution relativement concentrée en polymères (15% massique) associée à une évaporation préalable relativement longue (une minute).

Les relations entre les propriétés du système polymères-dioxane-eau et la structure ainsi que les propriétés en pervaporation des membranes obtenues ont été étudiées sur la base du modèle faisant intervenir les propriétés thermodynamiques (équilibre de phases) et cinétiques (vitesse d'échange de solvants à travers la couche de surface) proposé par Smolders et collaborateurs pour ce type de système.

Il est apparu que la couche superficielle de collodion ; concentrée par une évaporation préalable, peut-être gélifiée lors de l'immersion dans le bain coagulant à condition que le délai d'évaporation soit suffisamment long. Cette gélification empêche l'extraction du copolymère de la couche de surface, qui constitue la barrière diffusionnelle dense et sélective à l'éthanol de la membrane asymétrique obtenue. La couche de gel formée à la surface du collodion contrôle également l'échange de solvant entre l'intérieur du film et le bain de coagulation. Ainsi, de larges vacuoles ont été formées par croissances de zones instables conduisant au développement ultérieur de domaines constitués de phase riche en non-solvant (eau) dans un régime de "retard à la démixtion". Moins la couche de surface est perméable au non-solvant qui entre dans le film, plus le "retard à la démixtion" est important, et plus les tailles des pores et des vacuoles contenus dans la zone poreuse augmentent.

Si l'addition du copolymère dans la solution n'a pas permis de supprimer la formation des vacuoles, elle permet d'obtenir une meilleure interconnectivité, c'est-à-dire une *meilleure perméabilité* de la *sous-couche*.

Enfin, nous avons montré que dans la sous-couche en cours de coagulation, le polymère se sépare rapidement en une phase aqueuse riche copolymère qui occupe l'emplacement final des pores dans la membrane asymétrique définitive. Dans le système quaternaire, c'est probablement la séparation des deux polymères en deux phases solutions qui contrôlent la morphologie finale de la membrane et non pas la séparation en une phase riche et une phase pauvre en polymère.

Bibliographie

1. S. Sourirajan, Reverse Osmosis , Logo Press Ltd., London, 1971.
2. M.A. Frommer, D. Lancet, The mechanism of membrane formation : Membrane structures and their relation to preparation conditions, dans Reverse Osmosis Membrane Research, ed. H.K. Lonsdale et coll., Plenum Press, New York, 1972, 85.
3. H. Strathmann, K. Kock, P. Amar, R.W. Baker, The formation mechanism of asymmetric membranes, Desalination, 16, 1975, 179-203.

4. C.S. Tsay, A.J. McHugh, Mass transfer modelling of asymmetric membrane formation by phase inversion, *J.Polym.Sci.,Polym.Phys.*, 28, 1990, 1327.
- 5.a. I. Yilmaz, A.J. McHugh, Analysis of nonsolvent - solvent - polymer phase diagrams and their relevance to membrane formation modelling, *J.Appl.Polym.Sci.*, 31, 1986, 997-1018.
- b. C.S. Tsay, A.J. McHugh, Mass transfer dynamics of the evaporation step in membrane formation by phase inversion, *J.Membrane Sci.*, 64, 1991, 81-92.
- 6.a. A.J. Reuvers, J.W.A. van den Berg, C.A. Smolders, Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part I. A model to describe mass transfer during immersion precipitation., *J.Membrane Sci.*,34, 1987, 45-65.
- b. A.J. Reuvers, C.A. Smolders, Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part II. The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate - acetone - water, *J.Membrane Sci.*,34, 1987, 67-86.
7. C.A. Smolders, A.J. Reuvers, R.M. Boom, I.M. Wienk, Microstructures in phase - inversion membranes. Part I. Formation of macrovoids, *J.Membrane Sci.*, 73, 1992, 259-275.
8. R.M. Boom, I.M. Wienk, Th. van den Boomgard, C.A. Smolders, Microstructures in phase - inversion membranes. Part II. The role of a polymeric additive, *J.Membrane Sci.*, 73, 1992, 277-292.
9. M.H.V. Mulder, J.O. Hendrikman, J.G. Wijmans, C.A. Smolders, A Rationale for the preparation of asymmetric pervaporation membranes, *J.Appl.Polym.Sci.*, 30, 1985, 2805-2820.
10. F.W. Altena, C.A. Smolders, Calculation of liquid - liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent, *Macromolecules*, 15, 1982, 1491-1497.
11. R.M. Boom, Membrane formation by immersion precipitation : The role of a polymeric additive, Thèse Doctorat, Université de Twente - Netherlands, 1992.
12. J. Henis, M.K. Tripodi, Composite hollow fiber membranes for gas separation : The resistance model approach, *J.Membrane Sci.*, 8, 1981, 233.
13. J. Néel, B. Sébille, Etude spectrophotométrique de l'association iode-polyvinylpyrrolidone, *Compt. rend.*, 252, 1961, 405-407.

CONCLUSION

Conclusion

L'objectif de ce travail était de mettre au point des membranes capables d'extraire efficacement par pervaporation l'éthanol contenu dans un mélange azéotropique titrant 20 % massique dans l'éthyltertiobutyl éther. Il s'agissait de répondre à un problème posé par le monde industriel afin de rendre le procédé de production d'éther, agent utilisé comme additif anti détonnant dans les essences, plus compétitif et surtout plus favorable au niveau du bilan énergétique global de fabrication . En effet, de par sa bonne sélectivité de transfert, la technique de pervaporation est un procédé de séparation qui peut remplacer avantageusement la distillation lorsque la composition de la vapeur en équilibre avec le liquide reste très proche de la composition de ce dernier .

Pour résoudre ce problème, nous nous sommes placés dans le cadre du modèle de transfert, généralement admis, qui consiste à postuler que le passage des constituants du mélange liquide s'effectue par une suite de trois processus élémentaires qui sont la sorption préférentielle d'une espèce à la face amont de la membrane, la diffusion différenciée des solutés à travers la partie dense du matériau suivie de leur désorption à la face aval du film membranaire. Dans cette optique, nous nous sommes attachés à rechercher des critères qui permettent de sélectionner des familles de matériaux conduisant à des membranes sélectives. Sur la base d'essais effectués avec des polymères disponibles au laboratoire, il est apparu que la sélectivité découlait principalement de la possibilité d'établir des interactions spécifiques avec le constituant à extraire. Nous avons donc exploité la capacité de l'alcool, contrairement à l'éther, à former des liaisons hydrogène avec divers groupes. Cette démarche nous a conduit à sélectionner deux groupements particulièrement efficaces, il s'agit des groupes hydroxyles et carbonyles. Ces groupes se trouvent rassemblés dans les esters cellulosiques qui constituent effectivement une famille de matériaux remarquablement apte à réaliser la séparation envisagée. En particulier, l'acétate de cellulose présente une sélectivité presque absolue vis-à-vis de l'extraction de l'éthanol. Cependant les flux obtenus à travers ce polymère restent très faibles, car la présence de liaisons hydrogène intra moléculaires lui donne une bonne cohésion qui contribue à s'opposer au passage des solutés. A l'inverse, le triacétate de cellulose, qui ne contient pratiquement que des

groupements carbonyles, est un matériau plutôt plus perméable mais légèrement moins sélectif que son homologue moins acétylé .

Afin d'améliorer la perméabilité des esters cellulosiques, nous les avons associé dans des alliages avec différents polymères ou copolymères choisis à cause de leur aptitude supposée à plastifier ces matériaux. Un des critères retenu pour choisir un polymère additif est que sa chaîne soit, au moins partiellement, constituée d'enchaînements comportant des jonctions souples capables d'assurer sa libre déformation afin qu'il puisse limiter le volume vide dans le matériau résultant.

La première idée que nous avons examinée a consistée à associer au dérivé cellulosique un autre ester cellulosique comportant une chaîne alkylée plus longue tels que le propionate ou le butyrate de cellulose. Si les matériaux ainsi obtenus sont bien d'autant plus perméables que la teneur en additif est élevée, la sélectivité correspondante s'abaisse progressivement lorsque ce paramètre augmente. Cependant des performances tout à fait acceptables sont à noter lorsque des mélanges de polymères proches de l'équipondération sont formés. Par exemple, le mélange associant l'acétate de cellulose au butyrate de cellulose dans le rapport pondéral 60/40 conduit à un film produisant, à partir du mélange test contenant 20 % d'éthanol, un pervaporat titrant plus de 98 % en alcool avec un flux de l'ordre de 0,6 kg/m².h alors que l'expérience de pervaporation est conduite à relativement faible température (40 °C). Des résultats analogues sont observés lorsque le triacétate de cellulose est allié au butyrate de cellulose.

Quelques essais conduits en mélangeant du butyrate de cellulose, moyennement sélectif (C'= 96 % en éthanol) et perméable (J₅ = 1 kg/m².h à 40°C), avec du polyéthylène glycol (PEG1000) ont principalement conduits à un important abaissement de la sélectivité (C'=72 % en éthanol) alors que le flux de matière est plus que doublé relativement aux performances de l'ester cellulosique seul. De plus, cette dernière membrane n'est pas utilisable car elle est instable du fait du départ progressif du PEG.

Après avoir envisagé que l'importante perte de sélectivité, observée avec le dernier mélange décrit, puisse venir de la présence des groupes hydroxyles terminaux du polyéthylène glycol, nous avons cherché à mettre en œuvre un polymère additif qui ne comporte que des fonctions carbonyle (base de Lewis). Nous nous sommes orienté vers la recherche de copolymères qui allient à la fois des propriétés de sélectivité vis-à-vis de l'alcool avec de bonnes aptitudes à la plastification. Nous avons alors retenu le poly(vinylpyrrolidone-co-vinylacétate) de composition 60/40. En

effet la vinylpyrrolidone est une espèce connue pour ses bonnes propriétés complexantes manifestées face à divers réactifs électrophiles, tandis que le polyvinylacétate est un matériau particulièrement plastique. Des plus ces deux composantes sont des accepteurs de liaison hydrogène; ce qui constitue une propriété essentielle compte tenu de l'objectif visé. Effectivement, les diverses compositions réalisées en associant ce copolymère avec l'acétate, ou le triacétate, de cellulose nous ont permis d'observer d'excellentes performances. Les flux de pervaporat sont d'autant plus élevés que la teneur en copolymère est élevée. Par exemple, lorsque le mélange de polymères contient 60 % de copolymère, les compositions du perméat sont voisines de 99 ou de 98 %, alors que les flux sont supérieurs à 1,2 ou à 1,6 kg/m².h, avec les alliages respectivement préparés avec l'acétate ou le triacétate de cellulose. Ces résultats obtenus à 40 °C, ne sont malheureusement plus valables lorsque la température de fonctionnement est élevée à 85 °C, car dans ces conditions, la membrane gonfle beaucoup trop et perd alors ses propriétés.

Ce problème a pu être résolu en hydrolysant partiellement les fonctions acétate du copolymère à l'aide d'un traitement à la soude afin de pouvoir réticuler le réseau de polymères au moyen d'une molécule difonctionnelle à chaîne souple, l'hexaméthylène diisocyanate. Les matériaux obtenus par ce traitement sont stables à 70 °C dans divers solvants et en particulier dans le mélange à traiter. En outre, si le flux de pervaporat estimé pour une épaisseur de 5 microns est divisé par deux, relativement au matériau non réticulé, la teneur en éthanol dans le pervaporat obtenu est supérieure à 99 %. Cette membrane possède donc un bon potentiel de faisabilité industrielle sous réserve que l'on puisse la mettre en œuvre sous forme de couche mince de manière reproductible.

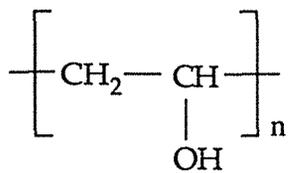
C'est ce que nous avons tenté de réaliser dans une dernière partie où nous avons préparé des membranes asymétriques à peau dense par la technique d'évaporation-coagulation. Le contrôle des propriétés du matériau formé a pu être obtenu en modulant la teneur initiale en polymère dans le collodion ainsi que la durée d'évaporation à laquelle celui-ci est soumis avant son immersion dans le bain coagulant. Les résultats obtenus n'ont cependant pas été à la hauteur de ce que l'on pourrait attendre puisque, pour les films les plus sélectifs, le flux de matière est resté limité à 0,25 kg/m².h.

Nous nous sommes également intéressé à l'aspect quantitatif du phénomène de pervaporation à travers certaines membranes mises au

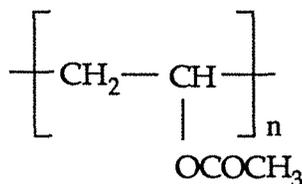
point. En effet, s'il est toujours très difficile d'établir des corrélations entre des propriétés dans lesquelles la part chimique est prépondérante, il est en revanche envisageable de corrélérer les propriétés quantifiables telles que les activités des solvants, les quantités sorbées par les membranes, et les flux transmembranaires. A partir des valeurs mesurées (ou calculées) de ces paramètres, nous sommes parvenu à modéliser les quantités d'éthanol sorbées, à partir du mélange eau-éther, par les membranes les plus performantes (alliages de triacétate de cellulose et du copolymère cité ci-dessus) à l'aide de la théorie de sorption des solvant dans les polymères la plus connue, la théorie de Flory-Huggins. Le point qui mérite d'être mentionné est le fait qu'une excellente corrélation a pu être obtenue avec l'équation particulièrement simple, décrivant la sorption dans le cas d'un système binaire, c'est-à-dire d'un système constitué d'un composant polymère et d'un solvant. Les flux de perméation d'éthanol à travers ces membranes ont également été corrélés avec les quantités sorbées grâce à une équation dérivée de la loi de diffusion de Fick associée à un coefficient de diffusion qui augmente de façon exponentielle avec la teneur locale en éthanol dans la membrane lors de la pervaporation. Il est alors possible de prédire les flux d'éthanol, à travers une quelconque de ces membranes, lorsqu'on pervapore un mélange éthanol-éther à une composition donnée.

ANNEXES

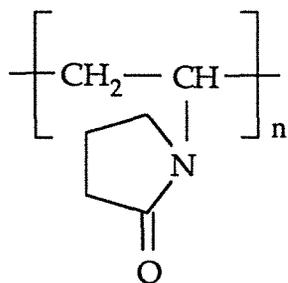
ANNEXE 1 : FORMULE CHIMIQUE DES COMPOSANTS



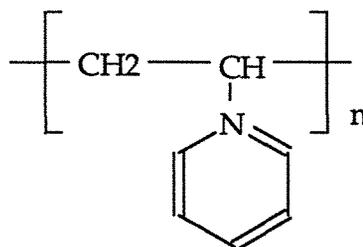
Polyvinylalcool



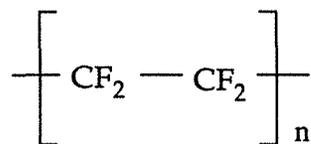
Polyvinylacétate



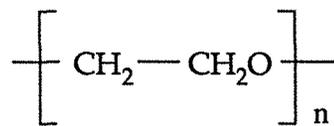
Polyvinylpyrrolidone



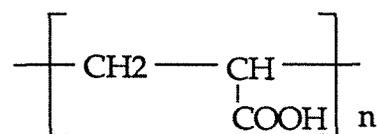
Polyvinylpyridine



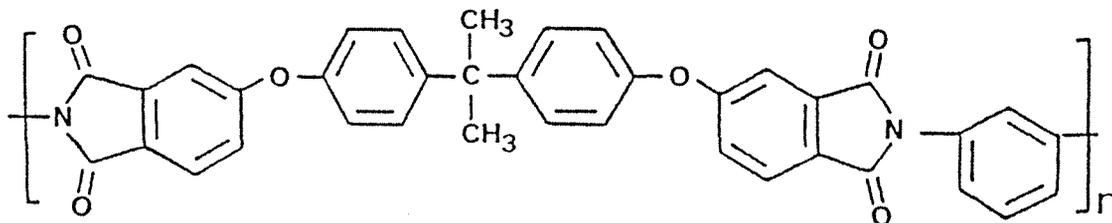
Polytetrafluoroéthylène



Polyéthylène glycol



Poly [acide acrylique]

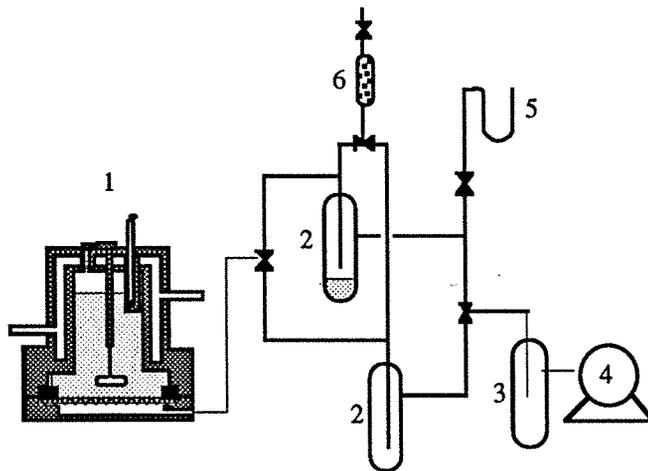


Polyétherimide (Ultem 1000)

	Polymère	Mn	Formule
AC	Acétate de cellulose taux d'acetyl = 39,4 %	61000	$C_6H_7O_5 [COCH_3]_{2,41} [OH]_{0,59}$
TAC	Triacétate de cellulose	99000 - 110000	$C_6H_7O_5 [COCH_3]_3$
CAP	Acétate propionate de - cellulose taux d'acétyl = 2,5 % taux de propionyl = 45-49 %	75000	$C_6H_7O_5 [COCH_3]_{0,17} [COCH_2CH_3]_{2,36} [OH]_{0,47}$
CAB	Acétate butyrate de - cellulose taux d'acétyl = 12-15 % taux de butyryl = 35-39 %	70000	$C_6H_7O_5 [COCH_3]_{0,84} [CO(CH_2)_2CH_3]_{1,48} [OH]_{0,47}$
NC	Nitrate de cellulose taux d'azote = 12 %		$C_6H_7O_5 [NO_2]_{2,26} [OH]_{0,74}$

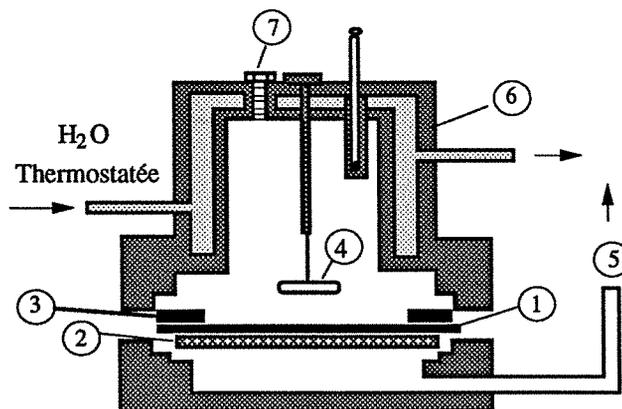
ANNEXE 2 :

A. REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU MONTAGE EXPERIMENTAL DE PERVAPORATION



- 1: Cellule de pervaporation
- 2: Pièges de prélèvement
- 3: Piège de protection
- 4: Pompe à vide
- 5: Jauge de Pirani
- 6: Desséchant

B. REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN CELLULE DE PERVAPORATION



- 1: Membrane
- 2: fritté
- 3: Joint en Viton
- 4: Barreau magnétique
- 5: Sortie du perméat
- 6: Double paroi de thermostatisation
- 7: Orifice de prélèvement

**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 :

**Monsieur SCHAETZEL Pierre, IUT Caen,
Monsieur BAUER Jean-Michel, Docteur d'Etat, Le Carbone Lorraine
Pagny s/Moselle.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur NOEZAR Irwan

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Conception de membranes performantes pour l'extraction d'éthanol -
de l'éther éthyl tertiobutylique par pervaporation - Réalisation et
étude de membranes denses et asymétriques à partir d'alliages de
polymères"**

en vue de l'obtention du titre de :

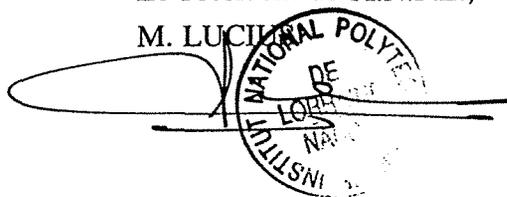
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"GENIE DES PROCÉDES"**

Fait à Vandoeuvre le, **1^o Février 1994**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIEN



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

RESUME

Le présent travail concerne la conception de matériaux et membranes qui peuvent être utilisés pour l'extraction d'éthanol de l'éthyltertiobutyl éther, un additif anti détonnant de l'essence à fort potentiel de développement.

Des tests de sélection réalisés parmi certains polymères disponibles nous ont conduit à étudier en détails des matériaux à base d'alliages de polymères et en particulier ceux qui contiennent un ester cellulosique. En ce qui concerne le deuxième composant de l'alliage, les meilleurs résultats de perméabilité ont été obtenus avec des polymères ou copolymères contenant des groupes accepteurs de liaisons hydrogène (bases de Lewis). La haute sélectivité donnée par le composant cellulosique de l'alliage n'est que faiblement affectée par la présence du composant de type base de Lewis. La stabilité de l'alliage a été étudiée. Des mesures de sorption ont été effectuées et leurs résultats sont modélisés à l'aide des équations de Flory - Huggins. Ces équations de sorption étant connues, la prédiction du flux de pervaporation peut être réalisée au moyen du modèle de Long dans le cas de l'éthanol et de corrélations empiriques dans le cas de l'ETBE.

Enfin, des membranes asymétriques ont été préparées, à partir des alliages les plus performants, par la technique dite "d'évaporation-coagulation". Des membranes auto-supportées ayant de bonnes propriétés ont ainsi été obtenues.

Mots clés :

Pervaporation - séparation organique-organique - membranes - alliage de polymères - matériaux cellulosiques - extraction d'éthanol - corrélations structure-propriétés - membranes asymétriques

ABSTRACT

This work deals with the design of polymer materials and membranes which can be used in the extraction of ethanol from ethyltertiobutylether (ETBE). The latter component is an octane enhancer of great potentiality in oil industries.

The screening tests on existing polymer materials led us to investigate in details polymer blends, especially those containing a cellulose ester. As a second polymer, polymer or copolymers containing Hydrogen-bond accepting groups (Lewis base groups) showed the best ability to give rise to membranes of high permeability. The high selectivity imported to the blend materials by cellulose esters components was only slightly affected by the presence of the Lewis-base component. The stability of the blends in the test mixture was studied. Sorption experiments were performed and their results modelled on the basis of Flory-Huggins theory. From the sorption equations, the permeation fluxes can be predicted by using the Long model in the case of ethanol and empirical correlations in the case of ETBE.

Finally, the design of asymmetric membranes from the blend materials which gave the best performances was carried out by using the evaporation-coagulation technique. Self-supporting membranes of good overall properties were then obtained.

Keywords :

Pervaporation - Ethanol/ETBE separation - Polymer blends - Cellulosic materials - Structure-Properties relationships - Asymmetric membranes
