Déshydratation des alcools par pervaporation sur membranes hydrophiles : relation entre la nature et la structure des matériaux membranaires et le pouvoir séparateur des films

Zhenghua Ping

▶ **To cite this version:**

Zhenghua Ping. Déshydratation des alcools par pervaporation sur membranes hydrophiles : relation entre la nature et la structure des matériaux membranaires et le pouvoir séparateur des films. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994. Français. NNT : 1994INPL024N . tel-01751335

HAL Id: tel-01751335
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751335

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

9u INPLOZUN

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES INDUSTRIES CHIMIQUES

THESE

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

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Génie des Procédés

par

Zhenghua PING

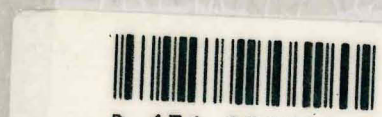
DESHYDRATATION D'ALCOOL PAR PERVAPORATION SUR MEMBRANES HYDROPHILES

Relations entre la Nature et la Structure des Matériaux Membranaires et le Pouvoir Séparateur du Film

Soutenue publiquement le 15 Février 1994

MEMBRES DU JURY :

Président	:	**J. NEEL**
pporteurs	:	**M. ESCOUBES**
		J. RAULT
aminateurs	:	**P. LOCHON**
		Q.T. NGUYEN
		B. VITOUX


D 136 001298 0

136 0012980
94 INPL 024 N
[M] 1994 PING, 2

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES INDUSTRIES CHIMIQUES

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

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Génie des Procédés

par

Zhenghua PING

DESHYDRATATION D'ALCOOL PAR PERVAPORATION SUR MEMBRANES HYDROPHILES

Relations entre la Nature et la Structure des Matériaux Membranaires et le Pouvoir Séparateur du Film

Soutenue publiquement le 15 Février 1994

MEMBRES DU JURY :

Président	:	J. NEEL
Rapporteurs	:	M. ESCOUBES
		J. RAULT
Examinateurs	:	P. LOCHON
		Q.T. NGUYEN
		B. VITOUX

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie - Physique Macromoléculaire de L'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur J. Néel pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche ainsi que pour les nombreuses discussions, toujours constructives, que nous avons eues.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Q.T. Nguyen, Chargé de Recherche au CNRS, pour avoir dirigé ce travail, dispensant des conseils judicieux et des encouragements débordant d'enthousiasme.

Je tiens également à remercier sincèrement Madame M. Escoubès et Monsieur J. Rault qui après avoir contribué à ce travail, ont gentiment accepté d'être rapporteurs de cette thèse. De même il me faut remercier vivement Messieurs P. Lochon et B. Vitoux qui ont bien voulu examiner ce travail.

Mes remerciements vont également vers Messieurs R. Clément et C. Léger pour leur aide amicale, ainsi qu'à toute l'"équipe Membrane" où j'ai découvert une atmosphère très sympathique.

Je remercie enfin toutes les personnes qui par leur contribution ou leur présence amicale m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

RESUME

Des échantillons en alcool polyvinylique (PVA) de différents taux d'hydrolyse et de différentes cristallinités, modifiés par les méthodes de formation d'alliage de polymères et de réticulation chimique, ont été étudiés par diverses techniques afin de mettre en évidence des relations entre les structures des membranes et leurs performances dans la séparation de mélanges eau-alcool par pervaporation. Ces études portent essentiellement sur les interactions solvant-polymère, sur la variation du taux de cristallinité et sur les comportements des membranes en pervaporation et en perméation différentielle. L'étude des groupes hydroxyles d'échantillons de PVA comportant différents taux d'hydrolyse, en présence de solvant a été réalisée sur la base de déplacements de fréquences infrarouge. Elle nous a permis de corréler le déplacement de la bande OH du polymère avec la sélectivité de la membrane d'une part et avec l'état d'association de l'eau dans cette membrane d'autre part. Par ailleurs, le taux de cristallinité et le degré de réticulation ont une influence très importante sur la sélectivité des membranes PVA. Des relations ont été établies entre les états d'association de l'eau absorbée dans les membranes et les propriétés de perméation, entre les solubilités respectives des solvants et la sélectivité de perméation de mélanges eau-alcool, et entre les diffusivités respectives des solvants et leur flux de perméation.

Un autre type de membrane hydrophile a également été étudiée pour comparaison: les membranes en polyacrylates alcalins greffés sur polyéthylène. L'influence de la nature de l'ion alcalin dans ces membranes sur leurs performances en pervaporation sont également étudiées. Les résultats obtenus confirment les relations mises en évidence dans le cas du PVA.

Mots clés :

Pervaporation, Séparation eau-alcool, Relation structure-propriété, Membrane hydrophile, Alcool polyvinylique, Alliages de polymère, Réticulation, Etat d'association de l'eau

ABSTRACT

Poly(vinyl alcohol) (PVA) of different hydrolysis and crystallinity as well as PVA based materials obtained by polymer blending and chemical crosslinking methods were studied by means of different techniques in order to make out relationships between the membrane structure and the membrane performances in water-alcohol separation by pervaporation. The studies were focused on the solvent-polymer interactions, on the change in the crystallinity degree, and on the behavior of the membranes in pervaporation and in differential permeation. We evidenced, on the basis of the shift of infrared bands of PVA films in the presence of solvents, the dependence of membrane selectivity on the hydrogen bonding interactions between hydrophilic sites and solvent species on the one hand, and on the states of water on the other hand. Moreover, the crystallinity and the crosslinking degrees showed an important influence on the selectivity of PVA membranes. Relationships were found between the association states of membrane-sorbed water and the membrane permeation properties, between the respective solubilities of solvents and the permeation selectivity and between the respective diffusivities of solvents and their permeation flux.

Another type of hydrophilic membrane was also studied for comparison: the membranes made of alkaline ion polyacrylates grafted onto polyethylene films. The influence of the nature of the alkaline-ion in the membranes and their performances in pervaporation was studied as well. The results confirmed the relationships found in the case of PVA membranes.

Keywords:

Pervaporation, Water-ethanol separation, Structure-property relationship, Hydrophilic membrane, Poly(vinyl alcohol), Polymer blends, cross-linked polymer, States of water

Table de matières

Introduction 1

I. Généralités 4

1.1. Grandeurs caractérisant la pervaporation 5
1.2. Mécanisme du transfert de matière dans la pervaporation 5
1.2.1. Sorption du solvant dans un polymère 6
1.2.1.1. Méthode des paramètres de solubilité 6
1.2.1.2. Théorie de Flory-Huggins 7
1.2.2. Diffusion au sein d'un polymère 8
1.3. Membranes utilisées pour la déshydratation d'un mélange alcoolique par pervaporation 10
1.3.1. Aspect général sur les membranes pour la séparation d'un mélange eau-alcool 10
1.3.2. Relation entre la nature d'un polymère et ses propriétés en pervaporation 12
1.3.3. Relation entre la structure supramoléculaire d'un polymère et ses propriétés en pervaporation 13
Références 14

II. Etat d'association de l'eau dans la membrane 17

2.1. Introduction 17
2.1.1. Propriétés et structure de l'eau libre 17
2.1.2. Propriétés de l'eau dans les polymères 19
2.1.3. Effet de condensation capillaire et de confinement 20
2.1.4. Interactions entre l'eau et le polymère 22
2.1.5. Relation entre l'état de l'eau et les natures ou les propriétés des polymères 23
2.2. Etude sur l'état d'association de l'eau dans les polymère par DSC 24
2.2.1. Thermogramme de l'eau absorbée dans les polymères 25
2.2.2. Variation de Tg du polymère gonflé dans l'eau 27
2.2.3. Eau liée non-cristallisable 31
2.2.4. Eau libre 32
2.2.5. Eau faiblement liée cristallisable 33
2.3. Cristallisation de l'eau faiblement liée dans le PVA 35

2.3.1. Cristallisation en régime isotherme 35
2.3.2. Cristallisation isotherme suite à une trempe à basse température 37
2.3.3. Influence de la température de recuit sur la croissance 38
2.3.4. Influence de la durée de traitement de recuit sur la croissance 39
2.4. Etude des spectroscopie infrarouge des interactions, de type liaisons hydrogène, entre l'eau et le polymère 40
2.4.1. Bandes caractéristiques infrarouges de l'eau liquide 40
2.4.2. Etude sur les membranes en polyélectrolyte 42
2.4.3. Etude sur les membranes en PVA 43
2.5. Etude de diffraction des rayons X à grand angle (WAXD) 47
2.6. Conclusion 50
Références 51

III. Influence des zones cristallines sur les propriétés de sorption et de transport 56

3.1. Cristallisation de l'alcool polyvinylique (PVA) 56
3.1.1. Structure cristalline du PVA 56
3.1.2. Méthode d'étude de la cristallinité du PVA 58
3.1.3. Influence de la nature du PVA et des condition de traitement sur la cristallinité 60
3.2. Effet de traitement thermique sur la cristallisation du PVA 61
3.3. Effet du solvant sur la cristallisation du PVA 62
3.4. Effet de la cristallinité sur les propriétés du PVA 66
3.4.1. Solubilité 66
3.4.2. Diffusivité 68
3.4.3. Propriétés de pervaporation 72
3.5. Conclusion 75
Références 75

IV. Pervaporation à travers des membranes en alliage 79

4.1. Introduction 79
4.1.1. Alliages de polymères 80
4.1.2. Application des alliages dans la pervaporation 81
4.2. Etudes sur l'alliage alcool polyvinylique (PVA) -poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) 83
4.2.1. Compatibilité de l'alliage 83
4.2.1.1. Etude pas DSC 83
4.2.1.2. Densité 86

4.2.1.3. FTIR 88
4.2.2. Propriétés de perméation 94
4.2.2.1. Stabilité en solution aqueuse 94
4.2.2.2. Performances en pervaporation 95
4.2.2.3. Etudes en perméation différentielle 97
4.2.2.4. Sélectivité de sorption 100
4.2.2.5. Relation entre les propriétés de perméation et les interactions solvant-polymère 101
4.3. Etudes sur les membranes en PVA de différents taux d'hydrolyse (copolymère PVA-Ac) 105
4.3.1. Propriétés des PVA ayant différents taux d'hydrolyse 105
4.3.1.1. Cristallinité 105
4.3.1.2. Solubilité 108
4.3.1.3. Propriétés de pervaporation 109
4.3.2. Corrélation des propriétés de pervaporation avec l'état d'association de l'eau dans la membrane 110
4.4. Conclusion 111
Références 112

V. Modification des membranes en PVA par réticulation 116

5.1. Méthodes de réticulation du PVA 116
5.1.1. Réticulation par traitement thermique 117
5.1.2. Réticulation par rayonnement 117
5.1.3. Réticulation chimique 118
5.1.4. Analyse du taux de réticulation 120
5.2. Fabrication de membranes en PVA réticulées par des agents moléculaires et études de leurs propriétés générales 120
5.2.1. Stabilité dans l'eau des membranes en PVA réticulé 121
5.2.2. Influence de la réticulation sur la cristallinité 122
5.2.3. Propriété de perméation des membranes en PVA réticulé chimiquement 123
5.2.4. Membranes composites en PVA réticulé 128
5.2.4.1. Influence du support de la membrane et de la nature de la couche active en PVA 128
5.2.4.2. Membranes composites en PVA réticulé par le glutaraldéhyde dans la déshydratation d'alcools 130

5.2.4.3. Membranes composites en PVA réticulées pour la déshydratation d'un acide organique 130
5.3. Membranes en PVA, réticulées par l'acide polyacrylique 134
5.3.1. Préparation des films réticulés et miscibilité de l'alliage 135
5.3.2. Résistance et stabilité des films en PVA-PAA réticulés 136
5.3.3. Pervaporation d'un mélange eau-alcool 138
5.3.4. Perméation différentielle à travers des membranes réticulées 141
5.4. Conclusion 143
Références 147

VI. Membranes ioniques 151

6.1. Introduction 151
6.2. Propriétés de pervaporation des membranes en polyéthylène greffé d'acide acrylique (ACOME®) 153
6.2.1. Performances en pervaporation des membranes contenant des groupes carboxylates 154
6.2.2. Diffusion de l'eau et de l'éthanol à travers des membranes carboxyliques contenant des contre-ions alcalins 155
6.2.3. Isothermes de sorption et énergies d'interaction solvant-groupes ioniques 156
6.2.4. Performances en pervaporation des membranes carboxyliques contenant des ammoniums quaternaires 159
6.3. Etudes sur l'hydratation préférentielle des membranes carboxyliques contenant différents contre-ions par spectroscopie infrarouge 160
6.3.1. Bandes caractéristiques des membranes carboxyliques 160
6.3.2. Solvatation des groupes carboxylates dans un solvant pur 161
6.3.3. Solvatation des groupes carboxylates dans un mélange eau-éthanol 161
6.4. Etat d'association de l'eau absorbée dans les membranes carboxyliques 164
6.5. Conclusion 166
Références 167

VII. Partie expérimentale 170

7.1. Matériaux 170
7.2. Préparation des membranes 170
7.3. Mesure des propriétés de perméation 171
7.3.1. Sorption et désorption 171
7.3.2. Pervaporation 172
7.3.3. Pervaporation automatisée 173

7.3.4. Perméation différentielle 174
7.4. Etude des structures des membranes et des interactions solvant-polymère 176
7.4.1. Spectroscopie infrarouge 176
7.4.2. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 176
7.4.3. Diffraction des rayons X à grands angles (WAXD) 177
Références 177

Conclusion générale 179

Annexes

A.1. Constantes et propriétés physiques des composés a.1
A.2. Liste de publications a.4
A.3. Investigation of poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blends, 2. Influence of the molecular weights of the polymer components on crystallization a.6
A.4. Pervaporation of water-ethanol mixtures through a poly(acrylic acid) grafted polyethylene membrane. Influence of temperature and nature of counter-ions a.7

Liste des symboles

a	:	Activité thermodynamique
a_i	:	Activité de l'espèce i
A	:	Surface de la membrane (cm^2)
B	:	Paramètre d'interaction (J/cm^3)
C	:	Teneur massique (%)
C^*	:	Teneur massique en eau non-cristallisable saturante dans un polymère hydrophile
C_0	:	Teneur massique en eau dans la charge
C'	:	Teneur massique en eau dans le perméat
C_p	:	Capacité calorifique (J/g/K)
d	:	Diamètre des cristaux (ou la taille du pore) (cm)
D^*	:	Coefficient de diffusion intrinsèque (cm^2/sec)
$\overline{D}$	:	Coefficient de diffusion moyen (cm^2/sec)
D_a	:	Coefficient de diffusion dans les zones amorphes (cm^2/sec)
E_a	:	Energie d'activation apparente (J/mol)
f_v^c	:	Fraction volumique de cristallinité (%)
f_w^c	:	Fraction massique de cristallinité (%)
G	:	Taux de gonflement d'un polymère dans un solvant(%)
I	:	Densité optique en spectroscopie
J	:	Flux de perméation ($g/h/m^2$)
J_t	:	Flux de rétentat ($g/h/m^3$)
l	:	Epaisseur de la membrane (cm)
L_c	:	Distance moyenne entre deux zones cristallines voisines(cm)
m	:	Masse ou masse d'un échantillon gonflé (g)
m_0	:	Masse d'un échantillon sec (g)
M	:	Masse moléculaire (g/mole)
M_c	:	Masse molaire moyenne entre deux noeuds de réticulation (g)
n	:	Nombre de mole
p	:	Pression de vapeur (cmHg)
P	:	Perméabilité (cm^3 cm/cm^2 /sec /cmHg)
Q	:	Débit (cm^3/sec)
Q_t	:	Débit de perméat au temps t (cm^3/sec)
Q_∞	:	Débit de perméat en régime stationnaire (cm^3/sec)
r_c	:	Distance moyenne entre deux points voisinsd'enchevêtrement des chaînes (cm)
R	:	Constante des gaz parfaits (J/mol/ K)
$\overline{S}$	:	Solubilité moyenne (cm^3/cm^3 /cmHg)
t	:	temps (heure)

T : Température (°C ou K)
T_0 : Température de fusion de l'eau (°C)
T_c : Température de cristallinité (°C ou K)
T_f : Température de fusion (°C ou K)
T_g : Température de transition vitreuse d'un polymère (°C ou K)
U : Potentiel électrique (V)
V : Volume (cm^3)
W : Masse (g)
x : Fraction molaire
x_i : Fraction molaire de l'espèce i

Symboles grecs

β : Coefficient d'enrichissement
β : Facteur d'immobilisation du polymère
χ : Paramètres d'interaction
χ_{ij} : Paramètres d'interaction entre les espèces i et j
Δ : Ecart entre les paramètres de solubilité caractéristiques du solvant et du polymère
ΔC_p : Différence de capacité calorifique (J/g/K)
ΔG_m : Enthalpie libre de mélange
ΔH_f : Enthalpie de fusion (J/mole)
ΔH_m : Enthalpie de mélange (J/mole)
ΔS_m : Entropie de mélange (J/mole/ K)
δ : Paramètre de solubilité ($[cal/cm^3]^{1/2}$)
δ_d : Paramètre de solubilité caractérisant les interactions de type dispersif
δ_p : Paramètre de solubilité caractérisant les interactions de type dipôle
δ_h : Paramètre de solubilité caractérisant les interactions par liaison hydrogène
υ_k : Volume spécifique de la glace (cm^3/g)
υ : Fréquence de vibration des bandes caractéristiques infrarouge (Hz)
ϕ : Fraction volumique
ϕ_i : Fraction volumique de l'espèce i
γ : Coefficient de plastification
η : Viscosité (cPoise)
λ : Longueur d'onde de la lumière ou de faisceau X (Å)
μ : Potentiel chimique (J/mole)
θ : Angle de diffraction (degré)
ρ : Masse volumique (g/cm^3)
τ : Facteur de tortuosité

σ_k : Tension interfaciale solide-liquide (J/cm^2)

Liste des Abréviations

CA	:	Acétate de cellulose
GA	:	Glutaraldéhyde (Aldéhyde glutarique)
GCL	:	Glycérol
GL	:	Ethylèneglycol
HR	:	Humidité relative
MA	:	Acide maléique
PAA	:	Acide polyacrylique
PAN	:	Polyacrylonitrile
PE	:	Polyéthylène
PE-PAA	:	Acide polyacrylique greffé sur polyéthylène
PSF	:	Poly sulfone
PVA	:	Alcool polyvinylique
PVA100	:	Alcool polyvinylique totalement hydrolysé
PVA75	:	Alcool polyvinylique de taux d'hydrolyse de 75% en mole
PVA88	:	Alcool polyvinylique de taux d'hydrolyse de 88% en mole
PVA95	:	Alcool polyvinylique de taux d'hydrolyse de 95% en mole
PVP	:	Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)
wc	:	Eau cristallisable
wnc	:	Eau non-cristallisable

INTRODUCTION

Introduction

La pervaporation est une technique de séparation des mélanges liquides, relativement récente. En effet, elle ne connaît un véritable essor que dans les années 80, où elle fut utilisée pour déshydrater les solvants organiques. Grâce à la découverte de nouvelles membranes, la liste de ses applications potentielles s'est considérablement étendue : extraction de solvants volatils organiques de l'eau, séparation de mélanges organiques, déplacement d'une réaction chimique équilibrée par extraction sélective d'un de ses produits.

Le regain d'intérêt pour les procédés très sélectifs, peu coûteux en énergie, et plus récemment pour ceux oeuvrant en faveur de la protection de l'environnement, a accéléré le développement industriel de la pervaporation. Cependant la faible perméabilité des membranes denses, utilisées en pervaporation, oblige d'utiliser des surfaces membranaires conséquentes afin d'assurer la rentabilité d'une production industrielle. Cette faible perméabilité limite d'ailleurs encore considérablement le champ d'application de ce procédé de séparation. Des efforts colossaux ont donc été entrepris dans le but d'améliorer les performances des membranes, soit par préparation de nouveaux matériaux, soit par modification de membranes existantes. Parmi les polymères utilisés jusqu'à présent, l'alcool polyvinylique (PVA) s'est révélé être l'un des meilleurs matériaux membranaires pour déshydrater les solvants organiques; le modifier apparaît donc, en vue d'améliorer ses performances séparatrices, comme très attractif. Cependant, très peu d'études systématiques sur des relations structure/propriétés des membranes sont décrites dans la littérature, études que nous estimons très importantes pour comprendre l'origine des effets dus à ces modifications. Ceci constitue le fondement même de ce travail.

Le fil conducteur de toute cette étude est la détermination des relations reliant les comportements des solvants (surtout l'eau) dans les polymères hydrophiles, les interactions solvant-polymère, les structures supramoléculaires et les propriétés de pervaporation des membranes correspondantes.

Le premier chapitre permet, à travers quelques généralités, de faire un certain nombre de rappels sur le mécanisme mis en jeu lors de la pervaporation, sur les relations propriétés-

structure dans un polymère, ainsi que sur les nombreuses méthodes de modification des matériaux membranaires existant dans la littérature.

Dans le deuxième chapitre nous avons bâti, grâce à diverses techniques instrumentales (analyse calorimétrique différentielle, diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge), une méthodologie d'approche et des protocoles expérimentaux permettant de mettre en évidence les différents états d'association de l'eau dans les polymères hydrophiles et d'étudier les relations entre ceux-ci et les interactions eau-polymère. Ceci concerne les études du rapport molaire de l'eau non-cristallisable aux sites actifs du polymère, de la variation des points de fusion de l'eau cristallisable en fonction de la teneur en eau dans le polymère, de la cristallisation de l'eau liée cristallisable ainsi que leurs propriétés de spectroscopie infrarouge et de diffraction de rayon X. Cette méthodologie sera appliquée ultérieurement dans les études suivantes afin d'établir des relations avec les propriétés de pervaporation des membranes.

Les chapitres de III à V sont consacrés aux membranes à base d'alcool polyvinylique qui sont modifiées par diverses méthodes afin d'observer systématiquement les influences de la nature et de la structure supramoléculaire sur les propriétés des membranes à base de ce polymère. Les modifications de la nature et de la structure des matériaux membranaires sont réalisées soit par formation d'alliages, soit par traitements thermique ou chimiques.

Nous abordons dans le chapitre III l'étude des membranes ayant toutes la même structure chimique, celle de l'alcool polyvinylique (PVA), mais ayant une organisation supramoléculaire différente. Grâce aux contrôles de l'évolution thermique et de l'état de solvatation locale de l'échantillon au cours de sa préparation, nous mettons en oeuvre des films, contenant différents taux de cristallinité, dans des études des propriétés de sorption et de transport de solvants afin d'apprécier l'influence de l'organisation des chaînes polymères sur ces propriétés fondamentales.

Dans le chapitre IV, nous nous intéressons aux matériaux ayant une structure chimique de base de même type (PVA), matériaux dont nous modifions progressivement la capacité de former de zones cristallines. Ces nouveaux matériaux ont été obtenus dans un premier temps par mélange du matériau de base avec un deuxième polymère, la poly(vinyl pyrrolidone), dont la compatibilité avec le premier a été assurée par une étude préalable. Dans un second temps, des unités d'acétate de vinyle ont été incorporées dans la chaîne d'alcool polyvinylique pour former un copolymère. L'étude de ces nouveaux matériaux porte non seulement sur les propriétés de sorption et de transport mais également sur les changements apportés aux états d'association de l'eau induits par les modifications de la nature chimique du polymère de base. Nous cherchons en particulier à relier ces modifications, et celles de la structure supramoléculaire qui en résultent, à des changements relatifs aux états d'association de l'eau et aux propriétés de transport.

Le chapitre V concerne une modification indispensable pour donner une bonne stabilité à ce matériau hydrophile (PVA) dans son utilisation industrielle: la réticulation chimique. Cette modification n'est évidemment pas sans conséquences sur les propriétés fondamentales du matériau, conséquences que nous nous attachons à mettre en évidence. Ces études aboutissent à des membranes composites de hautes performances pour la pervaporation que nous décrivons.

Un autre type de membranes, celles constituées de polyéthylène greffé d'acide polyacrylique portant différents contre-ions, est étudié dans le chapitre VI. Cette étude est faite dans le but de voir dans quelles mesures des relations structures-propriétés obtenues dans les chapitres précédents peuvent s'appliquer à ces matériaux hydrophiles particuliers, dont la structure ne diffère que par la nature chimique des contre-ions.

Des précisions concernant les méthodes expérimentales utilisées pour toutes ces études sont rassemblées dans le chapitre VII.

Nous présenterons, dans une conclusion générale, un résumé des principaux résultats que nous avons obtenus et proposerons quelques directions à poursuivre pour aboutir à des membranes performantes en pervaporation.

Chapitre I

GENERALITES

Chapitre I

Généralités

La séparation des mélanges liquides est une opération très importante dans différentes industries, en particulier chimique et pharmaceutique. La distillation, technique conventionnelle, basée sur la différence entre les pressions de vapeur des deux composés du mélange, présente des inconvénients lorsqu'il s'agit de fractionner un azéotrope ou un mélange d'espèces de volatilités voisines. La mise en oeuvre d'une distillation azéotropique est, en effet, coûteuse en énergie et occasionne une pollution due à la nécessité d'utiliser un agent d'entraînement. Ce problème est aujourd'hui résolu pour certains mélanges liquides par l'emploi d'une nouvelle technique de fractionnement sur membrane, la pervaporation. Cette technique consiste à faire circuler le mélange liquide à traiter au contact d'une fine pellicule permsélective dense dont la face opposée est maintenue sous pression réduite afin d'extraire en continu les vapeurs qui la traversent (Fig. 1.1). Parce que l'interposition de la membrane perturbe fortement le transfert de matière, la pervaporation se révèle souvent très sélective par rapport à la distillation classique. La vaporisation à travers la membrane permsélective des constituants minoritaires du mélange à séparer au lieu des composés majoritaires constitue l'avantage principal de la technique sur le plan énergétique. La pervaporation fait actuellement l'objet de recherche intensives, celles-ci concernent à la fois la mise au point de membranes performantes, la théorie du transfert à travers ces membranes et l'optimisation du procédé. Dans ce chapitre nous passons en revue le mécanisme du transfert transmembranaire et ses relations avec les propriétés de la membrane en question.

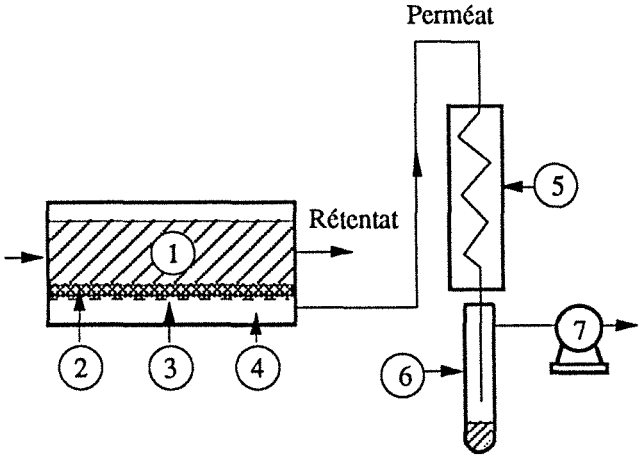


Figure 1.1:
Représentation schématique de la technique de pervaporation
1. Charge liquide 2. Membrane
3. Support poreux métallique
4. Perméat 5. Condenseur
6. Récepteur du pervaporat liquéfié
7. Pompe à vide

1.1. Grandeurs caractérisant la pervaporation

La pervaporation se distingue de tous les autres procédés à membrane par le fait qu'elle fait intervenir un changement d'état physique au cours de l'opération. Une fraction de mélange à traiter est vaporisée à travers la membrane et il faut donc fournir au système au minimum l'énergie nécessaire à cette vaporisation. On conçoit aisément que, pour amener le rétentat à un taux de pureté donné, la dépense énergétique est d'autant plus faible que la masse de liquide transférée est plus petite; elle décroît donc quand la sélectivité de la membrane augmente. Pour cette raison, les membranes utilisées en pervaporation doivent être très sélectives.

Les propriétés de séparation d'une membrane en pervaporation peuvent être appréciées au moyen du coefficient d'enrichissement β et du flux de perméation J, soit:

$$\beta = \frac{c'}{c_0} \qquad (1.1)$$

et $$J = \frac{W}{t\ A} \qquad \text{(en g/h m}^2\text{)} \qquad (1.2)$$

où c' et c_0 sont respectivement la concentration massique du constituant préférentiellement transféré dans le perméat et dans la charge, W est la masse du perméat en gramme, t est la durée de prélèvement en heure et A est la surface de la membrane en m^2. Nous utilisons de préférence le diagramme $C' = f(C_0)$ pour représenter la sélectivité à différentes compositions de la charge car la "qualité" de la pervaporation est relative plutôt à la teneur en composé à extraire dans le perméat. De plus, les coefficients de sélectivité que l'on utilise couramment en séparation gazeuse dépendent fortement de la concentration de la charge. Les valeurs obtenues à différentes concentrations ne sont donc pas comparables l'une à l'autre. A l'aide du diagramme $C' = f(C_0)$, on peut par contre immédiatement visualiser les performances séparatrices d'une membrane sans passer par une série de calculs, ceci dans tout le domaine de concentration de la charge traitée.

La sélectivité et le flux de perméation constituent les paramètres caractéristiques d'une membrane dans la séparation d'un mélange liquide par pervaporation. Ils varient selon la nature et la structure de la membrane ainsi que selon la nature et la composition du mélange à traiter [1.1]. Il est donc important de connaître ces variations pour évaluer la faisabilité du procédé.

1.2. Mécanisme du transfert de matière dans la pervaporation

Les membranes utilisées dans la pervaporation sont des membranes denses non poreuses. Le transfert de matière à travers une membrane dense est en général décrit par un mécanisme de "sorption-diffusion" analogue à celui utilisé en séparation gazeuse [1.2-1.4]. Ce mécanisme comporte trois étapes successives:

- Sorption sélective, par la membrane, des constituants du mélange à séparer, suivant leurs affinités avec celle-ci

- Diffusion de ces derniers au sein du matériau membranaire de la face amont vers la face opposée, la force motrice de cette diffusion étant la différence potentiel chimique entre les deux faces de la membrane.

- Désorption du perméat au niveau de la face aval de la membrane.

Le transport pervaporatif est bien plus complexe que l'échange réversible d'un équilibre liquide-vapeur. A cause de la sorption préférentielle la pervaporation présente une sélectivité très élevée par rapport à équilibre liquide-vapeur (Fig 1.2) [1.5].

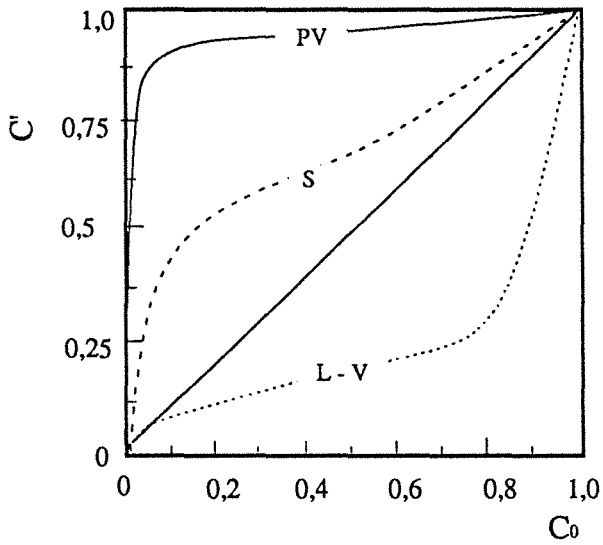


Figure 1.2:
Comparaison de la sélectivité de la pervaporation (PV) et de la sorption (S) d'un mélange eau-éthanol à travers une membrane en alcool polyvinylique [1.5]
L-V: équilibre liquide-vapeur sous pression atmosphérique
C_0: teneur en eau dans la charge
C': teneur en eau dans le sorbant ou dans le perméat (en masse)

La désorption du perméat est souvent considérée comme très rapide et non sélective, elle ne présente donc aucune influence sur les performances de la membrane.

Certains auteurs [1.6] ont montré que les phénomènes de sorption sont également très rapides et que la diffusion au sein de la membrane constitue en fait l'étape limitante du transfert en pervaporation.

La sélectivité de la membrane dépend donc d'une part de la partition de deux composés entre la solution et la couche amont de la membrane, et d'autre part de leur différence de diffusivité. Certains exemples [1.2] ont montré que l'effet de la diffusivité sur la sélectivité d'une membrane pourrait être positif, négatif ou neutre, c'est-à-dire que la sélectivité de pervaporation pourrait être plus élevée, moins élevée ou la même que celle de solubilité.

1.2.1. Sorption du solvant dans un polymère

1.2.1.1. Méthode des paramètres de solubilité

Lorsqu'une membrane est en contact avec un mélange de solvants, un partage des deux constituants entre le mélange liquide et la couche membranaire amont se produit. La quantité de chaque solvant absorbée (solubilité) dépend de leur affinité avec le polymère. Il est possible de prévoir cette affinité selon la théorie des paramètres de solubilité proposée par Hildebrand et

Scott [1.7]. Ils ont postulé que la chaleur de mélange ΔH_m d'un solvant (1) et d'un polymère (2) (ou entre deux solvants) est décrite par la relation suivante:

$$\Delta H_m = V_1 (\delta_1^{1/2} - \delta_2^{1/2})^2 \phi_2 \qquad (1.4)$$

où V_1 est le volume molaire du solvant, δ_i les paramètres de solubilité, ϕ_2 la fraction volumique du polymère. Bien évident ΔH_m est d'autant plus petite, et la solubilité du solvant d'autant meilleure que la différence entre les paramètres de solubilité du solvant et du polymère est faible.

Un calcul plus précis peut être obtenu en décomposant le paramètre global δ en trois composantes correspondant aux contributions de trois forces d'interactions intermoléculaires: les liaisons hydrogène (δ_h), les forces dipolaires (δ_p) et les forces dispersives (δ_d) [1.8], tel que:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \qquad (1.5)$$

La variable d'écart Δ entre les paramètres caractéristiques du solvant (1) et du polymère (2) est souvent utilisée pour prédire la "qualité" du solvant pour un polymère donné.

$$\Delta = \sqrt{(\delta_{d,2} - \delta_{d,1})^2 + (\delta_{p,2} - \delta_{p,1})^2 + (\delta_{h,2} - \delta_{h,1})^2} \qquad (1.6)$$

Cabasso [1.8] a proposé d'utiliser un diagramme de paramètre de solubilité pour prévoir qualitativement la sélectivité de sorption d'un polymère disposé face à un mélange liquide. Pour simplifier la situation, il ne tient compte que des paramètres décrivant les forces dues aux moments dipolaires et aux liaisons hydrogène (δ_p et δ_h), car les paramètres relatifs aux forces dispersives δ_d varient peu avec la nature des différents solvants. La méthode consiste à dessiner d'abord dans le diagramme une "zone de solubilité" du polymère envisagé selon les données expérimentales, puis de déterminer les positions relatives des deux composants du mélange à séparer. Lorsque ces deux composés sont séparés par la frontière de solubilité de ce polymère, c'est-à-dire l'un est un bon solvant et l'autre un non-solvant, alors la membrane présente une sorption préférentielle ainsi qu'une sélectivité élevée en pervaporation. Cette méthode a été successivement appliquée à certains mélanges organiques grâce à l'utilisation d'alliages de polymères ou de polymères greffés [1.9-1.10].

Cependant, lorsque les différents composants développent des interactions spécifiques entre eux, l'applicabilité de cette méthode est incertaine, car les paramètres de solubilités ne tiennent pas compte de ces interactions. De plus la mesure de ces paramètres n'est pas facile, leur utilisation reste donc très limitée. Elle constitue en fait une première approche afin d'orienter le choix de matériaux pour la séparation de mélanges donnés surtout lorsque les deux constituants à séparer ne développent pas d'interactions fortes entre eux [1.11].

1.2.1.2. Théorie de Flory-Huggins

Selon sur le modèle du réseau liquide à géométrie cristalline proposé par Flory et Huggins [1.12], la relation entre l'activité a et la fraction volumique ϕ d'un solvant dans un polymère est donné par :

$$Ln\ a_1 = Ln\ \phi_1 + (1 - \frac{V_1}{V_2})\ \phi_2 + \chi_{12}\ \phi_2^2 \qquad (1.2)$$

où V est le volume molaire, χ le paramètre d'interaction polymère-solvant, les indices 1 et 2 représentent respectivement le solvant et le polymère. Le paramètre χ_{12} est utilisé comme une mesure de la "qualité" d'un solvant vis à vis d'un polymère déterminé. On constate que lorsqu'il est inférieur à une valeur proche de 0,50, le polymère se dissout facilement dans le solvant considéré. Selon cette équation, χ_{12} est indépendant de la concentration du solvant dans le polymère. Un excellent accord est trouvé pour certains couples polymère-solvant pas trop polaires [1.13] par exemple caoutchouc naturel-benzène. Cependant pour la plupart des couples polymère-solvants, χ_{12} varie avec la concentration, il devient donc difficile de prévoir exactement la fraction volumique d'un solvant dans un polymère selon cette équation.

Lorsqu'il s'agit d'un système ternaire, un polymère (3) et un mélange liquide binaire miscible (1 et 2), les activités correspondantes sont reliées selon la théorie de Flory-Huggins aux fractions volumiques des solvants dans le polymère grâce aux expressions suivantes [1.12]:

$$Ln\ a_1 = Ln\ \phi_1 + \phi_2 (1 - \frac{V_1}{V_2}) - \phi_3 (1 - \frac{V_1}{V_3}) + (\chi_{12}\ \phi_2 + \chi_{13}\ \phi_3)(\phi_2 + \phi_3) - \chi_{23} \frac{V_1}{V_2} \phi_2 \phi_3 \qquad (1.3)$$

et

$$Ln\ a_2 = Ln\ \phi_2 + \phi_1 (1 - \frac{V_2}{V_1}) - \phi_3 (1 - \frac{V_2}{V_3}) + (\chi_{12} \frac{V_2}{V_1} \phi_1 + \chi_{23}\ \phi_3)(\phi_1 + \phi_3) - \chi_{13} \frac{V_2}{V_1} \phi_1 \phi_3 \qquad (1.4)$$

Les paramètres d'interaction entre ces trois composés peuvent être obtenus selon les équations (1.2) à partir d'un mélange binaire sans tenir compte des influences du troisième composant . La validité de ces équations n'a cependant jamais été vérifiée. Il est à noter que certaines études montrent une possibilité d'agrégation des solvants dans les polymères. Nous détaillerons la littérature relative à ce sujet dans le chapitre correspondant (chapitre II).

1.2.2. Diffusion au sein d'un polymère

La diffusion de pénétrants au sein d'une membrane dense a donné lieu à de nombreuses études théoriques [1.14-1.16]. Des expressions très simples, dénommées première et deuxième lois de Fick, décrivent le flux local d'un produit diffusant i en fonction de son gradient de concentration:

$$J_i = - D_i \frac{dc_i}{dx} \qquad (1.5)$$

et

$$D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = \frac{\partial c_i}{\partial t} \qquad (1.6)$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i. Ce coefficient est un facteur cinétique, lié d'une part à la mobilité du perméat, et d'autre part à la nature et la morphologie du polymère. Déterminer l'influence de la diffusivité sur les performances des membranes est très important pour les études menées dans le domaine de la pervaporation. Cette influence nous permet de

mieux comprendre les relations entre la structure des films étudiés et leurs propriétés de perméation.

Etant donné que le gonflement d'une membrane par un solvant varie, lors de la pervaporation, suivant l'épaisseur, le coefficient de diffusion d'une espèce i, D_i, ne peut être constant, il dépend en effet de la concentration de l'espèce i. Plusieurs relations empiriques ont été proposées pour décrire cette dépendance, dont

$$D_i(c_i) = K_d\, c_i \qquad \text{modèle de Greenlaw [1.17]} \qquad (1.7)$$

$$D_i(c_i) = D^0_i\,(1+\gamma_i\, c_i) \qquad \text{modèle de Barrer [1.18]} \qquad (1.8)$$

$$D_i(c_i) = D^0_i\, exp\,(\gamma_i\, c_i) \qquad \text{Modèle de Long[1.19]} \qquad (1.9)$$

où K_d est une constante, D^0_i le coefficient de diffusion intrinsèque (la diffusivité limite du composé i à dilution infinie $c_i \approx 0$), γ le coefficient de plastification et c_i la teneur en espèce i dans l'épaisseur du film membranaire. Le modèle exponentiel traduit convenablement les importantes variations relatives de la diffusivité dans une membrane, soumise à des conditions qui diffèrent fortement entre amont et aval, et présentant par conséquent une forte anisotropie de gonflement : Ce modèle s'applique plus particulièrement à la perméation de vapeur et à la pervaporation. Son introduction dans la relation (1.5), sous réserve d'un gonflement idéal conduit à une loi intégrale [1.20] en considérant les conditions aux limites, suivantes: x=0, $c=c_i'$; x=l $c=c_i''$:

$$J_i = \frac{D^0_i}{\gamma_i\, l}\,[\,exp\,(\gamma_i\, c_i') - exp\,(\gamma_i\, c_i'')] \qquad (1.10)$$

Lorsque le gonflement en aval est négligeable ($c_i'' = 0$), on obtient :

$$J_i = \frac{D^0_i}{\gamma_i\, l}\,[\,exp\,(\gamma_i\, c_i') - 1] \qquad (1.11)$$

où l est l'épaisseur de la membrane, c_i' et c_i'' sont les concentrations de l'espèce i respectivement en amont et en l'aval de la barrière permsélective.

Cependant, lorsqu'il existe un couplage de diffusion entre les deux pénétrants, il devient nécessaire de tenir compte d'un effet de plastification dû au deuxième composé. Selon Brun [1.20] le coefficient de diffusion de l'espèce i d'un mélange (i,j) s'exprime comme suit:

$$D_i(c_i) = D^0_i\, exp\,(\gamma_{ii}c_i + \gamma_{ji}c_j) \qquad (1.12)$$

$$D_j(c_j) = D^0_j\, exp\,(\gamma_{jj}c_j + \gamma_{ij}c_i) \qquad (1.13)$$

où γ_{ij} étant le coefficient de plastification de l'espèce i en présence de l'espèce j; $\gamma_{ij} = \gamma_{ji}$ et c_i et c_j sont respectivement les teneurs en espèce i et j à l'endroit membranaire considéré.

Dans un cas particulier, lorsque la membrane n'est gonflée que par l'espèce i, par exemple dans un mélange eau (i) - propanol-2 (j) et un polymère en cellulose [1.11], la teneur en espèce j devient négligeable devant celle en espèce i, les équations 1.12 et 1.13 peuvent donc se simplifier ainsi :

$$D_i(c_i) = D^0_i\, exp\,(\gamma_{ii}c_i) \qquad (1.14)$$

$$D_j(c_j) = D^0_j \exp(\gamma_{ij} c_i) \qquad (1.15)$$

D'après ces équations on constate que le coefficient de diffusion de l'espèce j (organique) dépend seulement de la teneur en espèce i dans la membrane, mais il est indépendant de sa propre teneur. L'effet dit "couplage de diffusion", qui exprime l'augmentation de la diffusivité d'une espèce très peu soluble dans une membrane avec augmentation de la teneur de l'autre espèce bien plus soluble, se rencontre souvent lors de la déshydratation d'un mélange eau-alcool par pervaporation lorsqu'on utilise une membrane très hydrophile. Dans ce cas le coefficient γ_{ij} pourrait être considéré comme un "coefficient de plastification de couplage".

1.3. Membranes utilisées pour la déshydratation d'un mélange alcoolique par pervaporation

La déshydratation d'un mélange eau-alcool par pervaporation constitue jusqu'à présent un domaine d'application privilégié. La pervaporation a en effet été implantée depuis 1984 dans de nombreuses unités de production chimiques ou agro-alimentaires pour déshydrater des alcools. Cependant, l'utilisation de la pervaporation reste limitée à cause de la faible perméabilité des membranes utilisées.

Les membranes utilisées pour la déshydratation d'une solution organique doivent être résistantes et stables dans les solutions à traiter, ceci à des température requises. Elles doivent également être sélectives à l'eau et très perméables, car une meilleure sélectivité permet de réduire la consommation d'énergie et une perméabilité plus élevée permet d'assurer une production plus importante pour une surface membranaire donnée.

1.3.1. Aspect général sur les membranes pour la séparation d'un mélange eau-alcool

Dans le tableau 1, nous présentons des membranes utilisées pour la séparation de mélanges eau-éthanol [1.21], données récentes de la littérature. Pour donner une idée sur une éventuelle relation entre les performances des membranes et leur paramètre de solubilité, nous ajoutons une colonne indiquant la valeur du paramètre global de solubilité [1.22]. A cause de la diversité des conditions expérimentales et du manque d'informations sur les épaisseurs membranaires utilisées, il est difficile d'exploiter quantitativement ces résultats, nous essayerons cependant d'en tirer quelques renseignements.

Nous constatons que les membranes hydrophiles comme le PVA (alcool polyvinylique) et le PAN (polyacrylonitrile) sont toutes sélectives à l'eau tandis que les membranes hydrophobes comme le PE (polyéthylène) et le Silicone sont sélectives à l'éthanol.

Les membranes hydrophiles que l'on trouve dans le tableau 1.1 ont des paramètres de solubilités semblables, entre 12 et 13, la plupart d'entre elles montrent d'ailleurs une sélectivité très élevée à eau. Si l'on consulte le tableau regroupant les valeurs des paramètres de solubilité

Tableau 1.1: Membranes utilisées pour la séparation d'un mélange eau-éthanol publiées ces dernières années selon [1.21]

Matériaux de membrane	δ $(cal/m^3)^{1/2}$	C_0 (% en eau)	C' (% en eau)	Température (C°)	Flux (kg/h m^2)
Membranes homogènes					
PVA	12,6	10	94,5	70	0,159
PMA	12-13	4	94,1	15	0,005
PMA	12-13	92	99,7	15	0,082
PE	7,9-8,1	99,99	99,994	25	0,1
PVA	12,6	99,99	99,996	25	0,5
PVF-g-AAC		20	98,4	70	0,02
PAN-g-AAC		20	99,54	70	0,034
PAN	12,8	10	99,9	70	0,1
Nylon 4-PVA	12-14,5	50	91,4	25	0,547
Nylon 4	12-14,5	4,4	56,1	25	0,029
CA	13-14	4	31,4	60	0,5
Cellophane	10-14	9,9	53,2	60	3,0
PVA	12,6	15	93,9	40	0,15
Silicone	7,3-7,6	50	17,9	25	0,005
Silicone	7,3-7,6	95	68,1	25	0,25
PAN	12,8	50	98,6	25	0,15
Nylon 6-PAA	12-14,5	10	83,6	25	0,078
PAA-co-PAN	12-13;12,8	18,5	99,5	15	0,01
PAA-co-PAN	12-13;12,8	48,5	99,7	15	0,015
PAA-co-PS	12-13;8-10	48,9	31,7	15	-
Membranes composites					
PEU/PSF/Polyester		6,5	50,7	43	0,6
PVA/PS/Polyester	12,6	4,5	95,5	78	4,0
PAA/PS	12-13	5	99,03	70	0,82
Membranes asymétriques					
PTFE-PVF	6,2;8	4	10,8	25	2,4

PVA: Alcool polyvinylique; PMA: Poly(maléimide-co-acrylonitrile); PE: Polyéthylène; PAN: Polyacrylonitrile; PAN-g-AAC: Poly(acrylonitrile-g-acide acrylique); CA: Acétate de cellulose; PAA-co-PAN: Poly(acide acrylique-co-acrylonitrile); PAA-co-PS: Poly(acide acrylique-co-styrène); PEU: Polyétherurée; PSF: Polysulfone; PAA: Acide polyacrylique; PVF: Polyvinylfluoride; PTFE: Polytétrafluoroéthylène

des polymères exposées dans "Polymer Handbook" [1.22], on constate que les valeurs du paramètre de solubilité de ces polymères sont très élevées, tous ces polymères sont donc excessivement hydrophiles. Cependant quelques exceptions existent, par exemple les membranes en Nylon ou en dérivés cellulosiques. Dans ces derniers cas il faut probablement tenir compte de la contribution des paramètres de solubilité à trois composants et de l'influence de leur structure macromoléculaire pour trouver l'explication.

Concernant le flux de perméation des membranes en pervaporation, nous n'avons découvert aucune relation avec les paramètres de solubilité. Pour la plupart des membranes le flux de perméation est faible, à l'exception des membranes en acétate de cellulose ou en Cellophane.

1.3.2. Relation entre la nature d'un polymère et ses propriétés en pervaporation

Les résultats expérimentaux ont indiqué que la sorption préférentielle détermine la sélectivité en pervaporation [1.23-1.26]. Cependant, la solubilité d'un solvant dans un polymère dépend fortement des interactions intermoléculaires se développant entre eux, ce qui est relatif en général à la composition chimique du polymère. Dans le paragraphe précédent nous avons remarqué que les membranes utilisées pour la déshydratation d'alcools sont hydrophiles, et présentent une grande affinité à l'eau. Ces polymères possèdent des groupes actifs comme OH, COOH, NH_2, $CONH_2$, CN, etc., développant des interactions avec les molécules d'eau par liaisons hydrogène ou par interactions dipôle-dipôle [1.27]. Parmi ces matériaux, l'alcool polyvinylique, l'acide polyacrylique et les polymères ioniques sont des candidats à fort potentiel pour déshydrater les alcools par pervaporation.

Hatakeyama [1.28] et coll. ont montré que l'affinité à l'eau d'une membrane en poly(4-acétoxystyrène) (PAS) augmente lorsqu'elle est hydrolysée, c'est-à-dire transformée en poly(4-hydroxystyrène) (PHS). L'introduction de monomères hydrophiles comme l'acrylonitrile dans un copolymère PAA-co-PAN, permet d'obtenir une sélectivité plus élevée que celle du copolymère PAA-co-PS (Tab. 1.1).

Nguyen et coll. [1.29] ont étudié les relations entre les paramètres de solubilité et les propriétés de pervaporation de diverses membranes, ils démontrent que les polymères ne développant pas de liaisons hydrogène ($\delta_h = 0$) ne sont pas sélectifs. En ce qui concerne les matériaux développant des liaisons hydrogène, ils ne sont pas parvenus à trouver une relation, même qualitative, entre sélectivité et paramètre de solubilité. Parmi ces polymères ceux ayant la structure de chaîne la plus rigide présentent la meilleure sélectivité. La rigidité des chaînes est due à la présence de cycles aromatiques ou à de fortes interactions interchaînes comme dans le cas de polysulfones, de polyimides ou de polyacrylonitrile. Par ailleurs, les polymères contenant simultanément des groupes donneurs et accepteurs des protons manifestent en général une bonne sélectivité à l'eau, par exemple l'alcool polyvinylique.

Hatakeyama et coll. [1.30] ont greffé par plasma l'acide acrylique (AA) et l'acide méthacrylique (MAA) sur un film en polypropylène et montré que la sélectivité des membranes greffées par MAA est supérieure à celle qui est obtenue avec de l'AA, bien que les deux monomères soient proches l'un de l'autre.

L'hydrophilie du matériau membranaire favorise également le passage d'eau à travers la membrane, car sous l'action des sites actifs, les agrégats de l'eau sont détruit et la diffusion de l'eau sous forme moléculaire devient plus facile.

Toutes ces études montrent que l'hydrophilie d'une membrane est indispensable pour pouvoir réaliser la déshydratation des solvants organiques. Cependant la nature chimique du polymère n'est pas seule à déterminer les propriétés sélectives du matériau en pervaporation. En effet, il faut tenir compte également des structures supramoléculaires du polymère.

1.3.3. Relation entre la structure supramoléculaire d'un polymère et ses propriétés en pervaporation

Une force élastique, due aux chaînes de polymère, s'oppose à la sorption de l'eau. Cette force contrôle la quantité d'eau absorbée.

Elle est fonction de la rigidité des chaînes, des structures cristallines, de la densité des points de réticulation, etc. La structure cristalline varie, elle, avec la taille et la forme des cristallites, le taux de cristallinité et l'orientation des cristallites. Puisque la plupart de ces paramètres sont difficiles à mesurer, on ne tiendra compte que de l'influence du taux de cristallinité. Les cristallites sont souvent considérées comme des noeuds de réticulation physique, leur influence sur les propriétés de perméation est importante, nous allons donc en discuter en détail.

Beaucoup d'auteurs ont montré que la cristallisation et la réticulation entraînent une diminution des amplitudes de sorption et du flux de perméation. Tasaka [1.31] prouve que la quantité d'eau absorbée par des membranes en acide polystyrène sulfonique diminue lorsque le degré de réticulation augmente. La diminution du flux de perméation d'un mélange eau-éthanol à travers des membranes en alcool polyvinylique fut observé par Gref et coll. [1.32] lorsque le taux de cristallinité des échantillons augmente. Ils ont trouvé que la sorption du solvant par un polymère semi-cristallin dépend essentiellement de la fraction molaire des zones amorphes.

Selon Smolders [1.27], réticulation et cristallisation influencent également la sélectivité de sorption d'une membrane car lorsque le gonflement d'un polymère hydrophile dans une solution est très important (surtout dans le cas où ce polymère n'est pas réticulé), les sorption et diffusion d'un composé organique de cette solution augmentent également, provoquant ainsi une baisse de sélectivité à l'eau. Smolders et coll. [1.27] ont présenté des propriétés de pervaporation de certains polymères semi-cristallins, mais n'ont pas trouvé de relations générales entre structure et propriétés des membranes étudiées.

Les cristallites sont imperméables aux solvants, on les considère donc souvent comme des charges inertes dans le polymère, on introduit alors un coefficient de tortuosité dans le calcul du coefficient de diffusion d'un solvant à travers une membrane semi-cristalline.[1.32].

Jusqu'à présent les relations entre nature/structure d'un polymère et ses propriétés de pervaporation ne sont pas clairement établies car l'étude de ces paramètres est très complexe. L'augmentation de l'hydrophilie d'un polymère favorise la sorption de l'eau, mais conduit également à l'augmentation de la sorption et de la diffusion d'un composé organique car l'eau gonfle le matériau; à l'aide de la cristallisation et de la réticulation on peut espérer diminuer le gonflement de la membrane, améliorant ainsi sa sélectivité sans diminution notablement du flux de perméation. La finalité de cette étude étant de trouver des compromis entre hydrophilie et hydrophobie, entre taux de cristallinité (ou de réticulation) et degré de gonflement et enfin entre sélectivité et flux de perméation afin d'obtenir des performances de pervaporation optimisées, tout en comprenant et analysant les divers phénomènes mis en jeu.

Référence

[1.1] S.Yamada, and T. Nakagawa, Swelling ratio or concentration in membrane and separation behavior of alcohol solution with dense membrane, Proceedings of sixth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Ottawa, R.Bakish (Ed), Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, (1992), p. 100-111

[1.2] J. Néel, Introduction to pervaporation, dans "Pervaporation membrane separation processes", Ed. par R.Y.M. Huang, Elsevier Sci. Pub. Comp. Inc., Amsterdam, (1991), p.1-109

[1.3] J. Néel, R. Clément, Q.T. Nguyen, La pervaporation: un nouveau procédé de fractionnement des mélanges liquides, Entropie, 104 (1982) 27-40

[1.4] M.H.V. Mulder and C.A. Smolders, On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation, I. Calculations of concentration profiles, J. Memb. Sci., 17 (1984) 289-307

[1.5] J. Néel, Pervaporation: fundamentals and practice, Makromol. Chem. Macromol. Symp., 70/71 (1993) 327-339

[1.6] H.Strathmann, Membranes and membrane separation processes, Ullman's encyclopedia of industrial chemistry, (1987)

[1.7] J.H. Hildebrand and R.L. Scott, The solubility of monoelectrolytes, 3d édition, Reinhold Publ. Comp., New York (1950)

[1.8] Hansen and K. Skaarup, Three dimensional solubility parameter - key to paint component affinities, III. Independent calculation of the parameter components, J. Paint Technol., 39 (1967) 511-514

[1.9] I. Cabasso, Organic liquid mixtures separation by permselective polymer membranes 1. selection and characteristics of dense isotropic membranes employed in the pervaporation process, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22 (1983) 313-319

[1.10] P. Aptel, N. Challard, J. Cuny and J. Néel, Application of the pervaporation process to separate azeotropic mixtures, J. Memb. Sci., 1 (1976) 271-288

[1.11] Q.T. Nguyen, Modelling of the influence of downstream pressure for highly selective pervaporation, J. Memb. Sci., 34 (1987) 165-183

[1.12] P.J. Flory, Principles of polymer chemistry, Cornell University Press, (1955)

[1.13] C. Quivoron, Thermodynamique des solution macromoléculaires, dans "Chimie Macromoléculaire II, Ed. par G. Champetier, R. Buvet, J. Néel et P. Sigmelt, Hermann, Paris, (1972), p.24

[1.14] J. Crank, The mathematics of diffusion, Second Edition, Clarendon Press, Oxford, (1975), p. 44-68

[1.15] I. Blume, E. Smit, M. Wessling, C.A. Smolders, Diffusion through rubbery and glassy polymer membranes, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 45 (1991) 237-257

[1.16] P. Meares, The sorption and diffusion of vapors in polymers, Proceedings of 3rd International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Nancy, (1988), R.Bakish (Ed), Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, p. 326-337

[1.17] J.B. Wilkens and F.A. Long, A free volume model for diffusion of small molecules in polymers, Trans Faraday Soc., 53 (1957) 1146

[1.18] A. Aitken, and R.M. Barrer, Transport and solubility of isomeric paraffins in rubbers, Trans Faraday Soc., 51 (1955) 116-130

[1.19] F.W. Greenlaw, W.D. Prince, R.A. Shelden and E.V. Thompson, Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures. Two-component permeant, J. Memb. Sci., 2 (1977) 333-348

[1.20] J.P. Brun, C. Larchet, R. Merlet and G. Bulvestre, Modelling of pervaporation through moderately swelling, non-reacting membranes, J. Memb. Sci., 23 (1985) 257-284

[1.21] R.Y.M. Huang, and J.W. Rhim, Separation characteristics of pervaporation membrane separation processes using modified poly(vinyl alcohol) membranes, Polym. International, 30 (1993) 123-128

[1.22] H. Burell, Solubility parameter values, dans "Polymer Handbook", Ed. par J. Brandrup, E.H. Immergut, John Wiley & Sons, Inc., N.Y., (1975), p. IV. 337-359

[1.23] I. Cabasso, J. Jagur-Grodzinski and D. Vofsi, Polymeric alloys of polyphosphonates and acetyl cellulose. I. Sorption and diffusion of benzene and cyclohexane, J. Appl. Polym. Sci., 18 (1974) 2117-2136

[1.24] I. Cabasso, J. Jagur-Grodzinski and D. Vofsi, A study of permeation of organic solvents through polymeric membranes based on polymeric alloys of polyphosphonates and acetyl cellulose. II. Separation of benzene, cyclohexene and cyclohexane, J. Appl. Polym. Sci., 18 (1974) 2137-2147

[1.25] P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefonvicz, G. Morel, J. Néel and B. Chaufer, Permeabilité sélective et solvatation preférentielle, Eur. Polym. J., 14 (1978) 595-599

[1.26] M.H.V. Mulder, T. Franken and C.A. Smolders, Preferential sorption versus preferential permeability in pervaporation, J. Memb. Sci., 22 (1985) 155-174

[1.27] G.H. Koops and C.A. Smolders, Estimation and evaluation of polymeric materials for pervaporation membranes, dans "Pervaporation membrane separation processes", Ed. par R.Y.M. Huang, Elsevier, Amsterdam, (1991), p. 253-278

[1.28] K. Nakamura, T. Hatakeyama and H.Hatakeyama, Relationship between hydrogen bonding and bound water in polyhydroxystyrene derivatives, Polymer, 24(1983) 871-876

[1.29] Q.T. Nguyen, A. Maazouz and J. Néel, Selection of polymer materials for the dehydration of ethanol by pervaporation, dans "Synthetic polymeric membranes, Ed. par B. Sedlacek. J. Kahovec, Walter de Gruyter & Co., Berlin, (1987), 495-505

[1.30] K. Chan, T. Hirotsu and T. Hatakeyama, DSC studies on bound water in polypropylene films plasma-grafted with 2-hydroxyethyl acrylate and acrylic acid or methacrylic acid, Eur. Polym. J., 28 (1992) 1021-1025

[1.31] Tasaka, Freezing and nonfreezing water in charged membranes, J. Memb. Sci., 38 (1988) 175-183

[1.32] R. Gref, Q.T. Nguyen, P. Schaetzel and J. Néel, Transport properties of poly(vinyl alcohol) membranes of different degrees of crystallinity. I. Pervaporation results, J. Appl. Polym. Sci., 49 (1993) 209-218

Chapitre II

ETAT D'ASSOCIATION DE L'EAU DANS UNE MEMBRANE

Chapitre II

Etat d'Association de l'Eau dans une Membrane

2.1. Introduction

Les propriétés mécaniques, physiques et de perméation d'un polymère évoluent considérablement après absorption d'une certaine quantité d'eau. Cependant l'eau absorbée peut se comporter très différemment de l'eau liquide. La variation de ses propriétés dépend non seulement de la quantité absorbée mais également de la nature et la morphologie des polymères considérés.

Pour cette raison, des études expérimentales et théoriques très approfondies, sur l'état d'association de l'eau dans les polymères, ont été menées afin d'établir une corrélation entre d'une part les comportements de l'eau absorbée et d'autre part les structures et les propriétés des polymères. Bien entendu, cette étude est très importante pour la pervaporation, technique de séparation d'un mélange liquide, car les propriétés de perméation des membranes dépendent fortement de l'état d'association des composés à séparer. Dans ce chapitre nous présenterons donc les différents états d'associations de l'eau dans plusieurs polymères hydrophiles ainsi que l'étude de leurs propriétés obtenues par différentes techniques.

2.1.1. Propriétés et structure de l'eau libre

On défini l'eau libre comme de l'eau n'interagissant pas avec son environnement et par conséquent qui présente les propriétés de l'eau pure (en anglais, free water or bulk water).

L'eau existe à l'état liquide sous pression atmosphérique et température ambiante. Ses propriétés physiques caractéristiques sont présentées dans l'annexe 1 [2.1].

Contenant deux atomes électropositifs d'hydrogène et un atome électronégatif d'oxygène, les molécules d'eau polaires forment entre elles des liaisons hydrogène. Un modèle moléculaire simplifié de l'eau liquide, d'après Nemethy et Scheraga, est illustré par la figure 2.1 [2.1a]. L'eau reste un liquide associé par liaisons hydrogène jusqu'à sa température d'ébullition (100°C sous 1 atm). Ce n'est qu'en phase vapeur que celles-ci disparaissent, par suite de l'augmentation de la distance intermoléculaire.

Selon la température et la pression, l'eau solide présente différentes formes allotropiques, dont une seule, la glace I existe sous une pression inférieure à 2000 bar et à des

températures supérieures à celle de l'air liquide. Elle présente une structure hexagonale. Sa température de fusion est 0°C [2.1]. L'eau, refroidie en dessous du point de fusion, ne gèle que si des noyaux de congélation (noyaux glaçogènes) sont présents, sinon la surfusion peut être considérable. Il semble qu'une congélation homogène, en l'absence de noyaux glaçogènes, se produit vers -40°C.

Dans la glace ou dans l'eau liquide, les atomes d'oxygène se place au centre d'un édifice tétraédrique, dont les quatre sommets sont occupés par des atomes d'oxygène contigus [2.1]. Chaque atome d'oxygène est lié à quatre atomes d'hydrogène, deux par covalence, et deux par liaisons hydrogène établies avec deux molécules d'eau voisines (Fig. 2.2). Ce sont ces dernières qui assurent la stabilité de l'édifice.

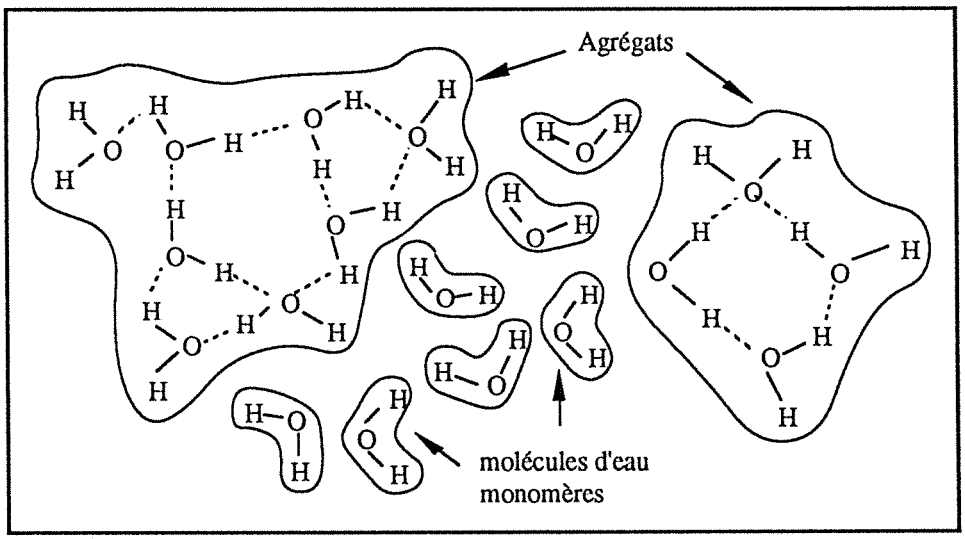


Figure 2.1: Modèle de l'eau liquide [2.1a]

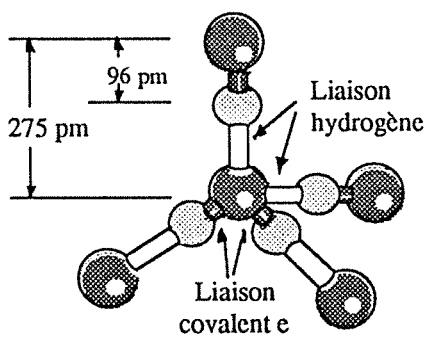


Figure 2.2a :
Edifice tétraédrique de l'eau et les différents types de liaison dans la glace.
d O-H : 0,96 Å
d O ····· H : 1,8 Å
angle H-O-H : 109°

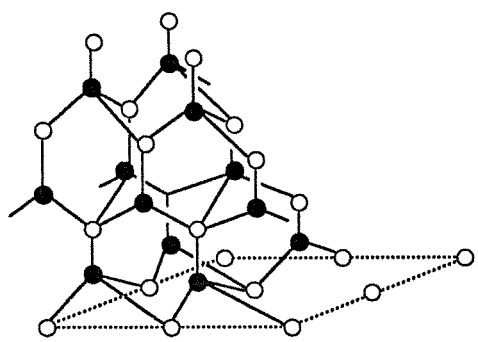


Figure 2.2b:
Structure cristalline de la glace I

2.1.2. Propriétés de l'eau dans les polymères

Dans les polymères hydrophiles comme l'alcool polyvinylique, l'acétate de cellulose, le poly(acrylamide), etc., la cristallisation ou la fusion de l'eau sont très différentes.

L'étude en DSC [2.2-2.10] a mis en évidence deux différents types d'eau: l'eau non-cristallisable et l'eau cristallisable. Cette dernière présente 2 espèces, se distinguant par leurs températures de cristallisation (ou de fusion). En effet, la première espèce cristallise à une température inférieure à 0°C, tandis que l'autre comme l'eau liquide ne cristallise qu'à 0°C . (Dans l'analyse de DSC, un décalage entre les températures de fusion et de cristallisation se produit à cause de la vitesse de refroidissement ou de chauffage).

D'après Higuchi et coll. [2.2-2.3], l'eau absorbée dans un polymère hydrophile présente des propriétés thermodynamiques quelque peu différentes de l'eau liquide. En effet, ils ont démontré que la chaleur endothermique de fusion de la glace est de 9% supérieure à la chaleur exothermique de cristallisation lorsque la teneur en eau absorbée dans l'alcool polyvinylique dépasse 60% . Ils ont utilisé la formule de Van't Hoff pour calculer l'enthalpie de fusion $\Delta H(T)$ de l'eau absorbée dans le polymère, calcul indispensable à cause de la différence entre la capacité calorifique de l'eau en surfusion et celle de la glace:

$$\Delta H(T) = \Delta H_0(273K) - \int_T^{273} \Delta C_P \, dT \qquad (2.1)$$

où $\Delta H_0(273K)$ est l'enthalpie de fusion de la glace à 273 K, ΔC_p est la différence entre la capacité calorifique de la glace (2,09 J/g) et celle de l'eau en surfusion (4,18 J/g). Selon les valeurs mesurées par Higuchi et coll. la variation de $\Delta H(T)$ en fonction de température est linéaire entre 273K et 250K. ΔC_p ainsi obtenue, soit 2,25 J/g, est très proche à la valeur calculée (Annexe 1).

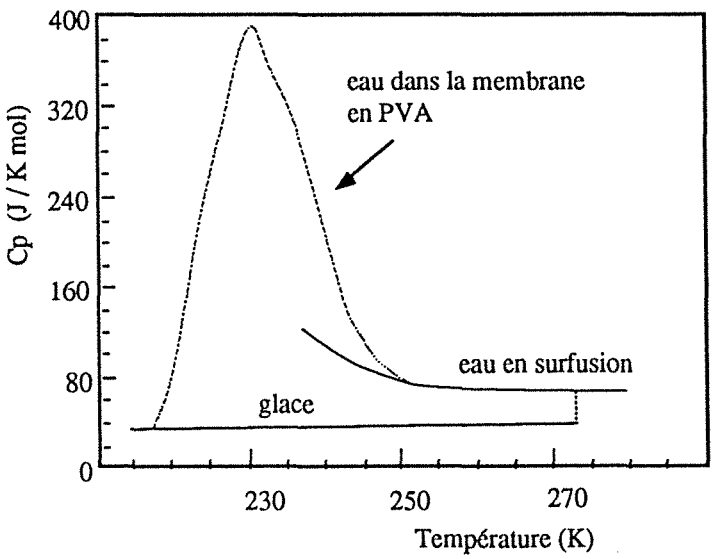


figure 2.3:
Variation de C_p de la glace, de l'eau en surfusion et de l'eau dans une membrane en PVA en fonction de T

En dessous de 250K, la capacité calorifique de l'eau absorbée dans le polymère est beaucoup plus élevée que celle de l'eau en surfusion, sa valeur maximale étant observée vers

230K (Fig. 2.3). Higuchi et coll. ont donc proposé une autre équation pour calculer l'enthalpie de fusion à une température inférieure à 250K.

$$\Delta H(T) = \Delta H_0(250K) - \int_T^{250} \Delta C_P \, dT \qquad (2.2)$$

$$\int_T^{250} \Delta C_P \, dT = \sum_{m=0}^{m=l} a(m) T^m \quad (l \geq 1) \qquad (2.3)$$

où a(m) est un paramètre déterminé par la méthode des moindres carrées afin que l'équation à $W^f = W^c$ soit respectée (la masse d'eau en cristallisation et celle en fusion sont identiques), l est le nombre de termes de la série. Selon les résultats on obtient un accord satisfaisant avec une tolérance de 15% pour l=2. Ils donnent l'enthalpie de fusion: ΔH_{253}=194 J/g (l=2) et ΔH_{253}=181 J/g (l=3) (selon l'équation 2.2) et ΔH_{253}=222,4 J/g (selon l'équation 2.1) pour les membranes en PVA réticulé par le glutaraldéhyde dans une solution aqueuse saturée en Na_2SO_4. Cependant ces données ne sont pas universelles, elle ne sont en effet valable que pour un polymère donné. Pour cette raison et également afin de simplifier les calculs, on utilisera l'équation 2.1.

2.1.3. Effet de condensation capillaire et de confinement

Les comportements "anormaux" de l'eau dans les polymères peuvent être attribués soit à l'effet de condensation capillaire ou de confinement, soit aux fortes interactions qui existent entre les molécules d'eau et les groupes hydrophiles du polymère.

Il est parfaitement connu que les points de fusion de composés moléculaires sont bien déterminés car la structure des cristallites est régulière et identique. La baisse de cette température de fusion ne se rencontre que lors de la présence d'impuretés ou de défauts dans la structure cristalline. L'effet de condensation capillaire explique donc l'abaissement du point de fusion car il provoque une déformation des cristaux.

La condensation capillaire s'observe dans des matériaux minéraux, ou synthétiques, microporeux [2.11-2.13]. L'eau localisée dans les micropores de ces matériaux se solidifie à une température inférieure à 0°C, ce phénomène est provoqué par la forte courbure de la surface solide-liquide dans les pores [2.11]. D'après Brun [2.14] l'eau contenue dans chaque pore se solidifie à une température qui dépend de la taille des cristaux, plus cette dernière est faible, et plus la température de cristallisation l'est également:

$$T_f - T_0 = 4 \frac{\sigma_k \, \upsilon_k \, T_0}{d \, \Delta H_f} \qquad (2.4)$$

où, T_f et T_0 sont respectivement les points de fusion de l'eau dans les pores et en phase infinie. d est le diamètre des cristaux (ou la taille du pore), σ_K est la tension interfaciale solide-liquide, υ_K le volume spécifique de la glace et ΔH_f son enthalpie de fusion. En se fondant sur ce principe, Brun et coll.[2.15] ont développé une nouvelle technique de thermoporométrie pour caractériser les matériaux poreux, ils utilisent pour ce faire l'équation suivante:

$$d = 0{,}68 - (32{,}33 / \Delta T) \qquad (2.5)$$

Cette méthode n'est pas applicable aux pores de taille inférieures à 1-2 nm [2.11], dans laquelle l'eau ne cristallise pas. Ceci explique la présence d'eau non-cristallisable dans un polymère.

L'effet de condensation capillaire explique de façon satisfaisante l'abaissement du point de fusion ou de cristallisation de l'eau dans les polymères présentant des micropores réels. Pusch et coll. [2.16] ont calculé la taille moyenne des pores dans la couche active d'une membrane en acétate de cellulose (CA) selon l'abaissement de la température de fusion observé ceci grâce à l'équation (2.4), les résultats obtenus sont parfaitement en accord avec ceux de microscopie électronique.

Lorsque les polymères sont denses et non poreux, la taille des cristaux d'eau dépend plutôt des espèces disponibles dans les polymères, celles-ci dépendent de la distance r_c entre les points d'enchevêtrement des chaînes lorsque les polymères sont amorphes, et à la distance L séparant les zones cristallines lorsqu'ils sont semi-cristallins. Arndt et coll. [2.17] ont développé une relation semblable entre la diminution du point de fusion d'un solvant et la taille de ses cristaux, puis l'ont utilisée pour caractériser les réseaux d'un polymère. L'effet de l'enchevêtrement des chaînes et des zones cristallines sur l'abaissement des points de fusion est appelé "effet de confinement" proposé par certains auteurs [2.18]. Cet effet est similaire à l'effet de condensation capillaire, car dans les deux cas la dépression des points de fusion est due à une déformation des cristaux.

Si l'on connaît la distance entre les points d'enchevêtrement des chaînes on peut donc aisément prévoir le point de fusion de l'eau absorbée, qui permet elle même de calculer la taille des cristaux dans un polymère dense gonflé. Etant donné que r_c et L sont tous deux fonction de la concentration C du solvant dans le polymère, on obtient [2.48]:

$$r_c = r_0 (1 - C)^{-x} \qquad (2.6)$$

$$L = L_0 (1 - C)^{-y} \qquad (2.7)$$

où r_0 et L_0 sont respectivement les distances correspondantes dans un polymère sec. Lorsque les polymères sont réticulés ou semi-cristallins (considérés comme des polymères physiquement réticulés), la distance entre deux noeuds du réseau est proportionnelle à la masse molaire correspondante $\overline{M_c}$ et au gonflement G du polymère [2.17]:

$$\overline{r_c} \propto (G \, \overline{M_c})^{1/3} \qquad (2.8)$$

Supposant que la taille des cristaux $\overline{d_c}$ du solvant est égale à la distance moyenne $\overline{r_c}$ entre les noeuds du réseau, c'est-à-dire $\overline{d_c} = \overline{r_c}$, on peut obtenir la taille des cristaux d'eau selon la température de fusion calculée par l'équation 2.4, ainsi que la masse molaire moyenne $\overline{M_c}$ entre les noeuds du réseau. L'effet de confinement est observé également dans un hydrogel, l'acide polyacrylique-alcool polyvinylique [2.19], un réseau en polystyrène gonflé par du naphtalène [2.20] ou des caoutchoucs gonflés par du benzène [2.21].

Il faut indiquer que l'équation (2.4) ne peut être utilisée que pour calculer la taille de cristaux d'eau capillaire ou confinée dans des polymères ne développant aucune interaction avec

l'eau. Sinon, les couches d'eau non-cristallisables, formant des liaisons hydrogènes avec les parois des pores ou avec les chaînes de polymère, doivent être prises en compte dans le calcul [2.11], ce qui limite énormément l'utilisation de cette relation.

2.1.4. Interactions entre l'eau et le polymère

Pour la plupart des membranes denses et hydrophiles, il n'existe pas de pores réels et les interactions eau-polymère sont très importantes, ce qui détermine les comportements de cristallisation de l'eau absorbée dans les polymères. Différentes techniques expérimentales ont montré l'existence d'interactions de type liaison hydrogène entre les molécules d'eau et les groupes hydrophiles du polymère.

Dès les années trente, Filby et coll. [2.22] ont constaté que la masse volumique de l'eau dans la cellulose est plus élevée que celle de l'eau liquide. Plus tard, Ramiah et coll. [2.23] ont expliqué ce phénomène en supposant que la surface de la cellulose est recouverte par une couche d'eau monomère, celle-ci étant plus dense que ses agrégats.

Rodehed et coll. [2.24] ont mesuré entre 280 et 300K la capacité calorifique, C_p, de l'eau dans le polyacrylonitrile greffé d'amidon. Ils ont trouvé des valeurs intermédiaires entre celle de la glace et celle de l'eau et ont supposé que l'eau absorbée dans le polymère est moins mobile que l'eau libre à cause des interactions quelles établissent avec les polymères.

L'apparition de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) a permis d'obtenir beaucoup plus d'informations sur les interactions entre l'eau et les polymères. Carle et coll. [2.25] ont découvert que la bande correspondant à l'eau absorbée dans la cellulose est plus large que celle de l'eau libre, de plus elle se déplace vers le champ magnétique plus élevé par rapport à l'eau libre. Cela signifie que, relativement à l'eau pure, la mobilité de l'eau se trouvant près de la surface du polymère est restreinte et que l'équilibre entre les agrégats d'eau et ses monomères se déplace vers les hautes concentrations en monomères [2.26]. Selon la valeur du temps de relaxation spin-spin T_2, ils ont calculé la quantité d'eau liée au polymère, montrant ainsi que l'on se rapproche d'une couche monomoléculaire d'eau sur la surface accessible.

Le changement d'état d'agrégation des molécules d'eau entre celles qui sont présentes en solution et celles qui sont dispersées sous forme monomoléculaire dans le polymère est démontré car les temps de relaxation spin-réseau T_1 ou spin-spin T_2 de l'eau dans les polymères sont plus courts que ceux de l'eau liquide [2.27-2.28]. Selon Nagura, lorsque les interactions entre les molécules d'eau sont affaiblies et les interactions entre molécule d'eau et les sites actifs sont renforcés, la mobilité de l'eau augmente [2.29]

Katayama et coll. [2.30] ont prouvé que de l'eau non-cristallisable peut-être trouvée dans des polymères solides ou dans des gels (ex. en polyacrylamide) dans lesquels les interactions eau-site hydrophile ne sont pas les plus fortes par rapport aux interactions hydrogène existant dans l'eau liquide. Ce qui implique que les polymères doivent contenir des groupes hydrophiles tels que -OH, -COOH > CO, -CHO, $CONH_2$ > NH etc.

L'interaction eau-polymère peut également être mise en évidence par une étude de spectroscopie infrarouge ou Raman.

La spectroscopie infrarouge d'un échantillon en Nafion (fluoropolymère contenant de sites fluoroether sulfonique) gonflé par l'eau laisse apparaître deux bandes dans les zônes de la vibration d'élongation de OH, vers 3660 et 3520 cm^{-1}. Cette dernière bande est assignée aux liaisons hydrogène eau-eau ou eau-sulfonate, alors que la précédente est attribuée à des interactions autres que des liaisons hydrogène [2.31].

Filho et al [2.32] ont observé que la bande de vibration de déformation de OH de l'eau se situant à 1640 cm^{-1} pour l'eau pure, migre à 1652 cm^{-1} pour le Cuprophan (cellulose régénérée) placé dans une valeur à 30% d'humidité relative (HR), puis vers 1655 cm^{-1} pour 97% HR. L'augmentation de la fréquence de la bande de déformation de OH de l'eau est souvent interprétée par la formation de liaisons hydrogène forte entre les solvants et l'eau [2.33].

Scherer et coll. [2.34] ont confirmé par l'étude Raman d'un film en acétate de cellulose mis en l'équilibre avec une faible humidité relative, l'existence d'eau monomère mais aussi de liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et les groupes hydroxyles de l'acétate de cellulose (CA). Au fur et à mesure de l'augmentation de l'humidité relative, des agrégats d'eau apparaissent dans le polymère.

En effet, à faible sorption d'eau dans le polymère, celle-ci ne s'agrège pas, mais se disperse en se liant individuellement aux sites hydrophiles contenus dans le polymère. Il n'y a donc aucun doute sur la présence d'interactions entre les molécules d'eau absorbées et les groupes hydrophiles du polymère. Ceci est l'une des raisons essentielles expliquant le comportements particulier de l'eau dans les polymères.

2.1.5 Relation entre l'état de l'eau et les natures ou les propriétés des polymères

Un grand nombre d'études ont montré l'influence de la nature et de la structure des polymères sur l'état de l'eau dans ceux-ci, ainsi que les influences de différents états de l'eau sur les propriétés des polymères [2.35-2.40].

Les travaux en RMN et en DSC ont démontré que la quantité d'eau non-cristallisable absorbée par un polymère donné est pratiquement constante. En dessous de cette teneur dans le polymère on ne détecte aucune transition de phase à une température inférieure à 0°C [2.4-2.6]. Le rapport molaire eau non-cristallisable/motif unitaire du polymère dépend de la nature des groupes hydrophiles de ce dernier. Par exemple, le groupe $-SO_3Na$ du Nafion s'associe à environ 3 molécules d'eau [2.5], alors que le groupe -OH de l'alcool polyvinylique ne s'associe lui, qu'à 1 seule molécule d'eau [2.4].

La réticulation et la capacité d'échange d'ions influence le gonflement des polymères. Tasaka et coll. [2.8] ont observé que la teneur en eau cristallisable et non-cristallisable diminue

lorsque le taux de réticulation augmente, il en est de même de la capacité d'échange d'ions dans les membranes ioniques ayant des groupes sulfonate.

La température de fusion (ou de cristallisation) de l'eau liée cristallisable dépend aussi de la nature du polymère. Hatakeyama et coll. [2.35] ont préparé une série d'alliages en poly(4-hydroxystyrène) (PHS) et poly(4-acétoxystyrène) (PAS). Ils ont trouvé que la quantité d'eau non-cristallisable augmente et que le point de fusion de l'eau liée cristallisable diminue lorsque la teneur en PHS augmente. Ceci montre la relation entre les propriétés de l'eau absorbée dans un polymère et l'hydrophilie de ce dernier.

La présence simultanée de différents états d'association de l'eau dans une membrane devrait avoir des conséquences sur le mécanisme de transport à travers celle-ci, et en particulier, sur la migration de divers solvants[2.36-2.40]. Higuchi et coll. [2.36-2.37] ont conçu un modèle de perméation par deux chemins parallèles pour interpréter la perméation des gaz à travers des membranes en cellulose ou en alcool polyvinylique contenant de l'eau. Les coefficients de diffusion des gaz étudiés étaient inférieurs lorsque leur passage avait lieu à travers l'eau non-cristallisable plutôt qu'à travers l'eau libre.

Hatakeyama et coll. [2.40] ont greffé par plasma l'acide acrylique et ses dérivés sur un film en polypropylène et montré que la sélectivité des membranes obtenues pour la pervaporation de mélanges eau-éthanol augmente avec la fraction massique en eau non-cristallisable dans les membranes.

Cette courte discussion expose de façon très générale les problèmes liés aux états de l'eau dans les polymères et donc l'influence de ces états sur la structure et la nature de ces derniers. Cependant les comportements de l'eau, notamment en ce qui concerne leur influence précise sur les propriétés de perméation des polymères reste quelque peu obscur. C'est pourquoi nous proposons étudier ces types de phénomènes, travail indispensable pour comprendre le comportement d'une membrane en pervaporation.

2.2. Etude sur l'état d'association de l'eau dans les polymères par DSC

La calorimétrie à balayage différentielle (DSC) est une méthode d'étude très importante pour mettre en évidence les changements d'état physique ou chimique des matériaux au cours d'un chauffage (ou refroidissement). Elle est fréquemment utilisée dans les études sur la compatibilité des alliages de polymères d'après leurs températures de transition vitreuse (Tg), les études de processus de cristallisation ou de changements de forme cristalline d'après l'enthalpie et la température de fusion (ou de cristallisation), la cinétique des réactions de polymérisation ou de réticulations à l'aide des bandes exothermiques ou endothermiques etc. [2.41]. Nous avons, en ce qui nous concerne, utilisé cette technique afin d'étudier la variation de la température de transition vitreuse des polymères préalablement gonflé dans l'eau et la cristallisation (ou la fusion) de l'eau dans ces derniers.

2.2.1. Thermogramme de l'eau absorbée dans les polymères

La cristallisation de l'eau dans un polymère dépend de la nature du polymère absorbant et de la quantité d'eau absorbée.

Bien que la quantité d'eau absorbée à l'équilibre de sorption, par les polymères hydrophobes comme le silicone (polydiméthyl siloxane) (PDMS) ou l'acétate de polyvinyle (PVAc) soit très faible (moins de 0,1% en masse pour PDMS et environ 3% en masse pour PVAc à 40°C), on n'observe qu'un seul pic vers 0°C et la quantité d'eau calculée d'après l'aire du pic exothermique correspond à la moitié de l'eau absorbée dans le polymère (Fig. 2.4). En ce qui concerne la cristallisation ou la fusion, l'eau absorbée dans ces polymères se comporte exactement comme l'eau liquide. L'observation de l'opacité des membranes en PVAc saturée en l'eau nous fait penser que l'eau y existe sous forme d'agrégats. Puisque les interactions entre l'eau et les polymères hydrophobes sont faibles, les molécules d'eau ont tendance à s'agréger pour optimiser l'énergie libre des mélanges.

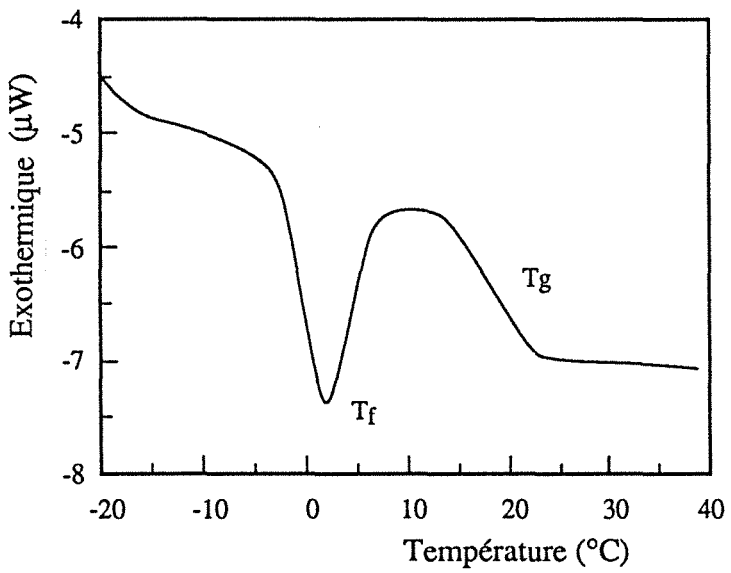


Figure 2.4:
Thermogramme de l'eau absorbée dans l'acétate de polyvinyle. L'échantillon est disposé dans l'eau pendant 24°C à 40°C et contient 3% d'eau en masse.

La cristallisation ainsi que la fusion de l'eau dans les polymères hydrophiles tel que l'alcool polyvinylique (PVA), le polyacrylamide (PAAM), le poly(acide acrylique) (PAA), la poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) ou des ionomères (polyéthylène greffé d'acide acrylique et Nafion) etc. sont beaucoup plus compliquées. Prenons par exemple, un PVA de taux d'hydrolyse de 88% (PVA88) réticulé par 5% en masse du glutaraldéhyde, on distingues trois différents cas selon la teneur en eau absorbée (Fig. 2.5).

a) Lorsque la teneur en eau est inférieure à 25% en masse, on ne trouve aucune transition de phase de 0°C à -100°C. Seul un décalage de ligne de base correspondant à la transition vitreuse (Tg) du polymère apparaît dans le thermogramme. L'eau absorbée en dessous de cette teneur (assigné à C*) est non-cristallisable.

b) Entre 25 et 45% en masse d'eau absorbée, la transition de phase n'est pas visible non plus au cours du refroidissement, par contre au chauffage on observe un pic exothermique

et un pic endothermique correspondant aux transitions liquide-solide et solide-liquide respectivement. La transition vitreuse s'observe également. Prenons du PVA88 contenant 37% d'eau en masse, le sommet des deux pics sont respectivement à -35°C et -10°C. En tenant compte de l'influence de la température sur l'enthalpie de fusion d'après l'équation 2.1, on constate aisément que la quantité d'eau qui cristallise (correspondant à la surface du pic exothermique) est rigoureusement identique à celle qui fond (correspondant à la surface du pic endothermique), en s'intéressant de très près au thermogramme du milieu de la figure 2.5b. Ceci tend à montrer que le pic endothermique correspond à la fusion de la fraction d'eau qui s'est cristallisée juste avant (la fusion est représentée par le pic exothermique). D'après la littérature, ce type d'eau prend part à l'eau liée cristallisable.

c) Au-dessus de 45% en masse d'eau dans le polymère, on observe enfin des pics exothermiques dans le thermogramme au refroidissement et des pics endothermiques au chauffage. On peut distinguer pour cet échantillon du PVA, un ou deux pics exothermiques au refroidissement et un ou deux pics endothermiques au chauffage, dont l'un se situe à la même température que celle de cristallisation ou de fusion de l'eau libre (Fig. 2.5). (Quelques fois on ne trouve qu'un seul pic selon le polymère et la quantité d'eau absorbée). Au fur et à mesure de l'augmentation du gonflement, les deux pics se superposent et s'approchent de celui correspondant à l'eau libre. Dans ce domaine de concentration, la transition vitreuse du polymère n'est pas observée.

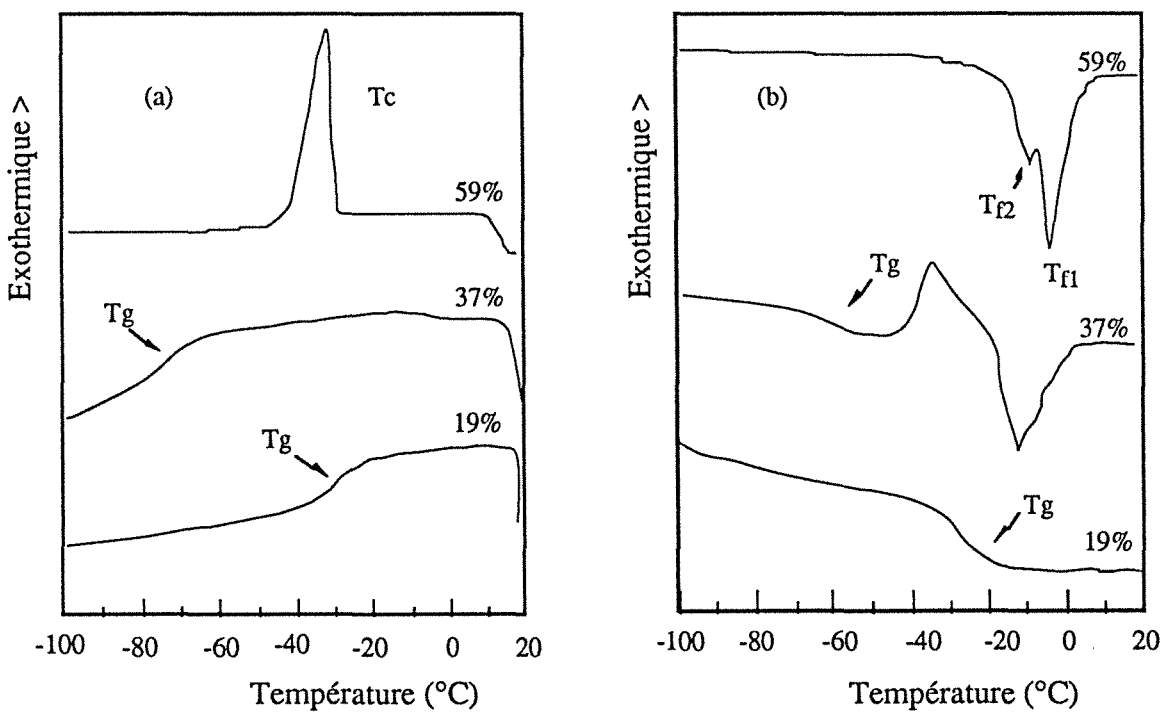


Figure 2.5: Thermogramme DSC de l'eau absorbée dans le PVA88 ayant différents taux de gonflement. (a) en refroidissement; (b) en chauffage

Conformément à la littérature (voir 2.1.2), nous observons grâce à cette technique DSC, trois différents états d'association de l'eau dans le polymère. Cependant, quelques

différences ont été mises en évidence (concernant le point b), par exemple entre des résultats obtenus avec des échantillons en polyacrylamide ou des PVA de divers taux d'hydrolyse (Fig. 2.5). On peut les expliquer par deux raisons: d'une part, il faut savoir que la plupart des auteurs ont travaillé au-dessus de -60°C. Or en raison du manque de germes, fait que nous discuterons en détail ultérieurement, ils ne peuvent pas observer un résultat semblable à celui que nous avons obtenu. D'autre part, le phénomène b) se passe dans un domaine de concentration très étroit pour la plupart des polymères (entre 25% et 35% en masse pour le PVA par exemple), ce qui rend son observation difficile.

Les différents comportements en DSC de l'eau absorbée sont relatifs à ses états d'association, autrement dit, à ses interactions avec les sites hydroxyles du polymère. Nous en discuterons dans les paragraphes suivants.

2.2.2. Variation de Tg du polymère gonflé dans l'eau

Les propriétés mécaniques et de perméation du polymère dépendent beaucoup de sa température de transition vitreuse. En dessous de Tg, les membranes sont souvent moins perméables. L'abaissement de Tg est toujours favorable à l'amélioration de la perméation des solvants à travers une membrane dense [2.42]. Les polymères hydrophiles, présentant des interactions intramoléculaires, possèdent une température de transition vitreuse élevée. L'absorption d'eau provoque alors l'abaissement de Tg[2.43].

En effet, l'eau est un bon solvant pour les polymères hydrophiles. Ses interactions avec les sites hydrophiles affaiblissent les interactions intramoléculaires entre ces derniers. Les interactions intramoléculaires qui agissent comme des points de réticulation physique, sont souvent responsables d'une valeur de Tg élevée, alors que l'absorption de l'eau dans un polymère abaisse Tg. L'existence d'eau absorbée dans un polymère amène aussi son propre volume libre, lequel fournit les espaces nécessaires pour le mouvement des segments. A l'aide de la théorie de volume libre, on peut prévoir la variation de Tg d'un polymère plastifié en fonction de la quantité de plastifiants par l'expression suivante [2.44]:

$$T_g = \frac{\alpha_{f,P}\, f_P\, T_{g,P} + \alpha_{f,s}\,(1 - f_P)\, T_{g,s}}{\alpha_{f,P}\, f_P + \alpha_{f,s}\,(1 - f_P)} \qquad (2.9)$$

où $T_{g,P}$ et $T_{g,S}$ sont respectivement la température de transition vitreuse du polymère sec et du plastifiant (en degré Kelvin), ϕ_P est la fraction volumique du polymère et $\alpha_{f,P}$ et $\alpha_{f,S}$ sont les coefficients d'expansion volumiques du polymère et du plastifiant (en $cm^3/g.K$). Supposons que $\alpha_{f,P} \approx \alpha_{f,S}$ et prenons la fraction massique $C_i = \phi_i \rho_i$, on déduit finalement une équation très simplifiée, proposée par Fox [2.45] pour évaluer la température de transition vitreuse du polymère plastifié.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{C_P}{T_{g,P}} + \frac{C_S}{T_{g,S}} \qquad (2.10)$$

où C_P et C_S sont respectivement les fractions massiques du polymère et du plastifiant. Connaissant la valeur de Tg du polymère (350K pour PVA100), et la valeur de T_g de l'eau libre (135K) [2.46], on peut donc calculer la variation de Tg en fonction de teneur massique en eau dans le polymère. La figure 2.6 montre que les données expérimentales sont en accord avec les valeurs calculées d'après l'équation de Fox, ceci jusqu'à environ 45% d'eau en masse dans PVA88. Au-dessus de cette teneur, on ne distingue plus la transition vitreuse correspondante dans les thermogrammes.

Gref [2.18] a supposé grâce à l'analyse DMTA (analyse thermo-mécanique) que la Tg d'un polymère ayant un taux de gonflement élevé, se superpose à la température de fusion de l'eau absorbée. Elle a proposé d'attribuer le décalage de ligne de base observé entre le début et la fin de fusion (ou cristallisation) à la contribution collective de la chaleur endothermique provenant de la transition vitreuse et de la variation de capacité calorifique due à la transition solide-liquide (et inversement).

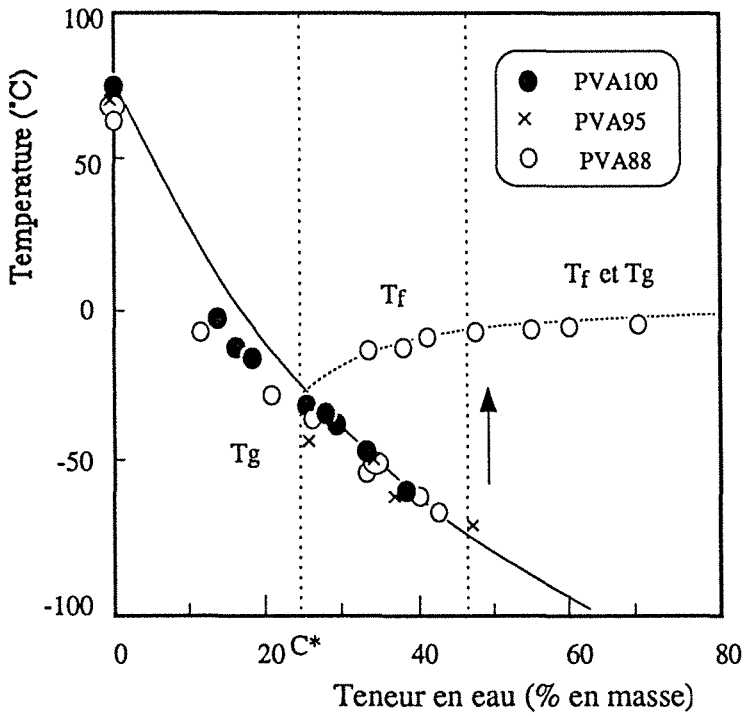


Figure 2.6:
Variation de Tg du PVA ayant différents taux d'hydrolyse en fonction de la teneur en eau absorbée.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons calculé la chaleur endothermique au cours de fusion. La chaleur de fusion de la glace est calculée selon l'aire du pic endothermique correspondant (l'aire en dessous de la droite $\overline{AC}$ sur la figure 2.7). Puisque le pic de fusion de l'eau dans le polymère est très large (en effet celui de l'eau pure est également large à cause de la vitesse de chauffage), à une température donné T entre T_2 et T_1 une portion de glace $W_c(T)$ fond. Pour chauffer cette portion d'eau liquide de T à T_1 cela exige plus de chaleur relativement à la même masse de glace à cause de la capacité calorifique supérieure de l'eau. C'est donc la raison pour laquelle nous constatons un décalage de ligne de base après la fusion (Fig. 2.7). La

chaleur correspondante au décalage de ligne de base est calculée selon l'aire de triangle ABC, où $\overline{BC}$ est la ligne de base avant la fusion:

$$Q_{ABC} = \frac{1}{2}(E_A - E_B)(T_2 - T_1) / v \qquad (2.11)$$

où E_A et E_B sont respectivement l'énergie absorbée par l'échantillon (en mW), v est la vitesse de chauffage, soit 0,167°C/sec.

Cependant, la chaleur nécessaire pour chauffer $W_c(T)$ grammes de la glace fondue de T_1 à T_2 est calculée par l'équation suivante:

$$Q_{cal.} = \int_{T_1}^{T_2} (T2 - T)(C_p^{eau} - C_p^{glace}) W_c(T)\, dT \qquad (2.12)$$

où C_p^{eau} et C_p^{glace} sont respectivement les capacités calorifiques de l'eau et de la glace, $W_c(T)$ est la masse de glace fondue à la température T.

Si $Q_{ABC} = Q_{cal}$, alors il n'y a pas d'autre procédé endothermique pendant la fusion. Par contre, lorsque $Q_{ABC} >> Q_{cal}$, une superposition des températures Tg et T_f serait possible, soit $Q(Tg) = Q_{ABC} - Q_{cal}$ et $Cp(Tg) = \frac{Q(Tg)}{W_p(T_2-T_1)}$. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.1.

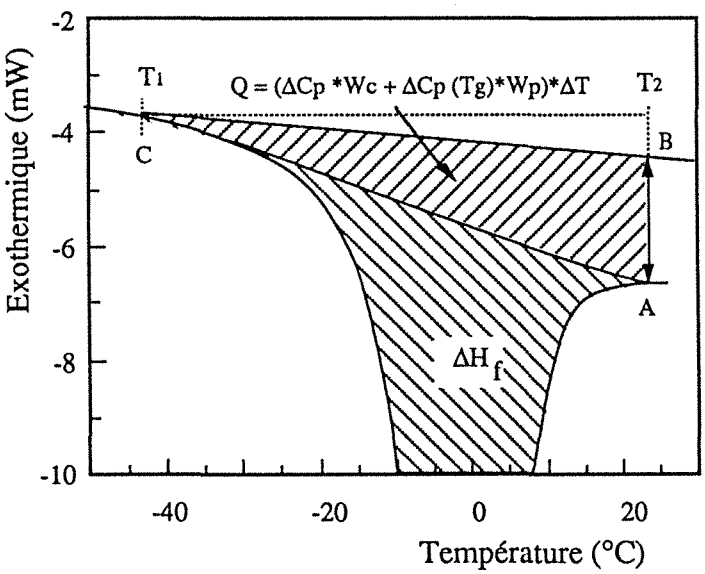


Figure 2.7:
Représentation schématique du décalage des lignes de base due à la variation de la capacité calorifique et à la transition vitreuse au cours de fusion

Tableau 2.1: Valeurs de Q_{exp} et Q_{cal} calculées selon l'équation 2.11 et 2.12 pour les différents échantillons

matériau	W_{eau} (mg)	W_p (mg)	Q_{ABC} (J)	Q_{cal} (J)	Q(Tg) (J)	C_p de Tg (J/g K)
eau	1,0	-	16,17	26,46	-10,29	-
PVAc	0,6	22,0	17,86	5,70	12,16	-
PVA88	5,2	3,5	463,58	240,58	223,00	0,91
PVA100	4,8	3,2	201,20	118,50	82,70	0,33

On constate que dans l'eau pure ou dans le PVAc, Q_{ABC} - Q_{cal} est faible. Par contre dans le cas de PVA88 et PVA100, la différence entre ces deux valeurs est importante et donc une superposition Tg/T_f semble possible.

Selon l'équation de Fox [2.45], la Tg caractéristique d'un mélange de deux polymères (ou d'un polymère et d'un plastifiant) dépend de la fraction massique des constituants miscibles. Lorsqu'il n'y a pas de cristallisation, le mélange eau-polymère est miscible l'un avec l'autre, et la Tg diminue avec l'augmentation de la teneur en eau absorbée jusqu'à 45% environ. Cependant lorsqu'une partie de l'eau cristallise et se ségrège dans le polymère, il faut tenir compte de la diminution de la teneur en eau dans la phase amorphe. Ceci explique la raison pour laquelle la Tg du polymère plastifié augmente lorsqu'une fraction d'eau cristallise au cours de refroidissement. Puisque la teneur en eau non-cristallisable est presque constante pour un polymère donné, la Tg reste proche de celle du mélange ayant une teneur en eau non-cristallisable saturante C*. Celle-ci se situe vers 230K pour PVA88.

En réalité, la valeur de Tg devrait augmenter avec la température de fusion de l'eau liée cristallisable lorsque le polymère contient plus de 45% d'eau en masse (Fig. 2.6). Nous pensons que la dilatation du volume pendant la transition de phase liquide-solide de l'eau serait une cause possible de cette augmentation de Tg. Après cristallisation d'une partie de cette eau, la Tg augmente avec la teneur en eau non cristallisable. De plus l'expansion de volume lors de la transition de phase réduit l'espace disponible entre les chaînes du polymère. Supposons que le volume total du polymère gonflé n'augmente pratiquement pas lors de la cristallisation, le changement de volume dû à la cristallisation de l'eau est absorbé par la matrice polymère. Ce phénomène, peu banal, est à rapprocher à celui évoqué par Smolders [2.11] pour expliquer le changement de taille des pores dont les parois sont constituées d'une phase dense de polymère à l'état vitreux, suite à la cristallisation de l'eau contenue dans les pores. L'augmentation de la température de transition vitreuse avec la teneur en eau cristallisable peut être expliquée par ce phénomène.

Maintenant tout semble clair en ce qui concerne la superposition de Tg avec la température de fusion de l'eau T_f dans le cas où la Tg du polymère est supérieure à T_f. Lorsque la température est inférieure à T_f, on ne voit pas la transition vitreuse. Dès qu'elle atteint son point de fusion, la glace commence à fondre, la teneur locale en eau augmente alors, ce qui accroît la mobilité des chaînes proches et provoque localement la transition vitreuse. Au fur et à mesure de la fusion, la quantité de zônes mobiles dans le polymère augmente jusqu'à la fusion du dernier cristal de glace. Le calcul effectué précédemment nous a orienté vers cette explication.

Nos études précédentes ont montré l'effet de plastification de l'eau sur la température de transition vitreuse Tg du polymère. Il faut savoir que la plupart des polymères hydrophiles utilisés en pervaporation, sont directement en contact avec les solutions aqueuses à traiter et sont utilisés à une température supérieure à la Tg du polymère en question, tout au moins dans la partie amont..

2.2.3. Eau liée non-cristallisable

L'eau absorbée dans le PVA88 ne cristallise pas jusqu'à une teneur de 25% en masse d'eau dans le polymère. Au-delà de ce seuil, la quantité d'eau non-cristallisable, calculée par la soustraction de la masse d'eau absorbée de celle qui est cristallisée, reste pratiquement constante (Fig. 2.8). Ce résultat est compatible avec ceux donnés dans la littérature [2.4-2.6].

Nous avons montré que le nombre de molécules d'eau par rapport au nombre de motifs unitaires (ou au nombre des groupes hydroxyles du polymère) est proche à 1 dans le cas de PVA. Ce résultat nous laisse à penser que les molécules d'eau sont disposées individuellement sur chaque site hydroxyle du PVA. Elles forment essentiellement la première ou deuxième couche d'hydratation des groupes hydroxyles, d'où l'origine du nom "d'eau liée non-cristallisable".

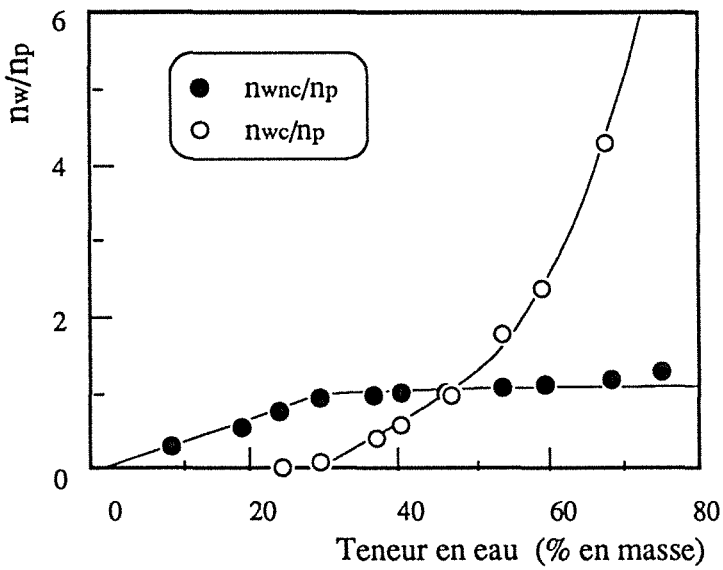


Figure 2.8:
Rapport molaire de l'eau liée non-cristallisable et de l'eau cristallisable sur les motifs unitaires du PVA hydrolysé à 88%
wnc: l'eau non-cristallisable
wc: l'eau cristallisable

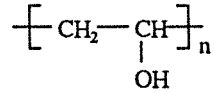
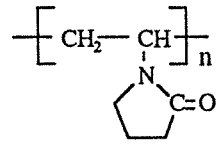
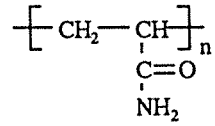
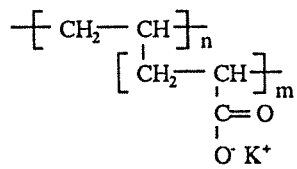
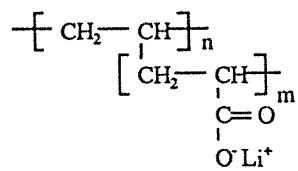
Nos expériences montrent que le rapport molaire de l'eau liée non-cristallisable au nombre des sites polymère présente une corrélation avec la fonctionnalité en liaison hydrogène et la taille des groupes hydrophiles porté par le polymère (Tab. 2.2). C'est aussi une preuve indirecte de la forte interaction des groupes hydrophiles avec l'eau.

Outre la forte interaction due aux liaisons hydrogène, la haute valeur de Tg de ces polymères est aussi une des causes de ce phénomène particulier (c'est-à-dire l'existence de l'eau non-cristallisable). En effet les segments d'un polymère ont une mobilité très réduite à une température inférieure à Tg; le déplacement des molécules d'eau attachées fortement aux chaînes devient donc pratiquement impossible, ce qui empêche la cristallisation de ces molécules d'eau.

L'eau liée non cristallisable joue un rôle important dans la déshydratation des solvants organiques en pervaporation: celle-ci apparaît en général dans les domaines de faible concentration en eau, c'est-à-dire dans les domaines où la solubilité des solvants dans la membrane est inférieure à C*. L'affinité (ou l'interaction) de l'eau non-cristallisable avec les

différents groupes hydrophiles du polymère ainsi que sa quantité détermine l'amplitude de la sorption dans la membrane et la diffusivité de l'eau à travers celle-ci. Leurs relations avec les propriétés en pervaporation seront discutées dans le chapitres IV.

Tableau 2.2 : Nombre de molécules d'eau non-cristallisable par site hydrophile de différents polymères

membrane	formule chimique	n_{wnc}/n_P
Alcool polyvinylique		0,8-1,2
Poly(vinyl pyrrolidone)		4,2
Poly acrylamide		0,6
PE-g-AA$^-$ K$^+$		4,9
PE-g-AA$^-$ Li$^+$		1,9

2.2.4. Eau libre

Diverses expériences ont montré qu'une partie de l'eau absorbée cristallise ou fond vers 0°C comme l'eau pure. Le point de fusion est une des propriétés caractéristiques d'une substance pure. On peut donc dire que cette partie d'eau absorbée ne développe pas d'interaction avec le polymère.

Le fait que certains polymères (PVA88, PVAc par ex.) ayant des taux de gonflement élevés deviennent opaques, nous fait penser que l'eau libre existe dans le polymère sous forme d'agrégats, mais jusqu'à présent une telle existence n'a pas été démontrée dans la littérature. Une des difficultés d'une telle démonstration réside dans les mouvements thermiques des chaînes du polymère et des molécules d'eau, mouvements qui conduisent à un changement de forme et de taille des agrégats et à leur mouvement dans le matériau.

Comme nous observons une opacité du polymère gonflé dans l'eau, nous pouvons supposer que les tailles des agrégats doivent être comparables avec l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière visible, c'est-à-dire de l'ordre de 0,1 micromètre.

Bien qu'il soit possible qu'une partie de cette eau se trouve à la surface de l'échantillon ou dans les microfissures du polymère (surtout dans le cas où les échantillons contiennent des quantités importantes d'eau), il est raisonnable de penser que la grande partie de cette eau, qui fond à 0°C, dans le polymère existe déjà sous forme d'agrégats.

2.2.5. Eau faiblement liée cristallisable

La fraction d'eau absorbée dans le polymère, en excès par rapport à la concentration limite de saturation des sites accepteurs d'eau non-cristallisable C*, peut cristalliser (Fig. 2.6). On trouve souvent deux pics de fusion, celui qui se situe en dessous de 0°C est attribué à l'eau liée cristallisable. Dans certains cas (par exemple PVA88 avec un taux de gonflement modéré), on ne voit qu'un seul pic de fusion situé à une température inférieure à 0°C, on le considère également comme celui de l'eau liée cristallisable (Fig. 2.5).

Selon notre calcul, la première couche d'hydratation des groupes hydroxyles du PVA est saturée à partir d'une teneur massique de 25% en eau dans le polymère. Donc les molécules d'eau ultérieurement absorbées se trouvent plus éloignées des sites hydrophiles, et développent une interaction avec ceux-ci moins forte que celle de l'eau non-cristallisable, mais cependant plus forte que celle qui existe dans l'eau libre. On peut donc imaginer que cette partie d'eau se trouve dans un état intermédiaire, entre l'eau non-cristallisable et l'eau libre. Son état d'association particulier influence ses comportements en cristallisation. D'une part, elle cristallise à une température inférieure à 0°C, d'autre part, à des teneurs modérées, elle ne cristallise pas au refroidissement entre 20 et -100°C, mais cristallise et fond successivement au cours du chauffage en balayage de températures dans le calorimètre.

La raison de l'abaissement du point de fusion est diverse. D'après la thermodynamique classique de l'équilibre de phases, la température de fusion de l'eau dans un mélange est fonction de son activité d'après la relation suivante [2.47]:

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^0} = -\frac{R}{\Delta H_f} * Ln\, a \qquad (2.13)$$

où T_f^0 et T_f sont respectivement les points de fusion de l'eau pure et celle de l'eau dans le mélange en Kelvin. ΔH_f est son enthalpie de fusion à 273K et a est l'activité de l'eau dans le mélange. Dans un mélange polymère-solvant, on peut calculer l'activité du solvant selon l'équation de Flory-Huggins [2.48]:

$$Ln\, a = Ln\, \phi_1 + (1 - \phi_1) + \chi (1 - \phi_1)^2 \qquad (2.14)$$

où ϕ_1 est la fraction volumique de l'eau absorbée dans le polymère. χ est le paramètre d'interaction solvant-polymère. La valeur de χ pour le PVA est de 0,5 d'après la littérature [2.48].

La figure 2.9. montre que l'équation 2.13 fondée sur l'approximation d'une solution infiniment diluée ne convient pas à notre étude, car nous ne sommes plus dans son domaine de

validité. Elle permet cependant d'expliquer qualitativement l'abaissement de T_f en faisant intervenir une diminution de l'activité de l'eau dans un polymère gonflé.

L'état d'association de l'eau absorbée dans le polymère est très complexe. La cohabitation de trois différents états d'association ne peut être décrite par un modèle simple. Il est raisonnable de penser que les effets de confinement et d'interactions intermoléculaires interviennent tous les deux dans les différents comportements de l'eau dans un polymère. Pour l'état de l'eau non-cristallisable, ce serait l'effet de solution (donc l'interaction) qui prédomine, pour l'état d'eau libre l'effet de confinement semble jouer un rôle dominant. Enfin en ce qui concerne l'état de l'eau faiblement liée cristallisable, les deux effets interviennent dans le comportement en DSC.

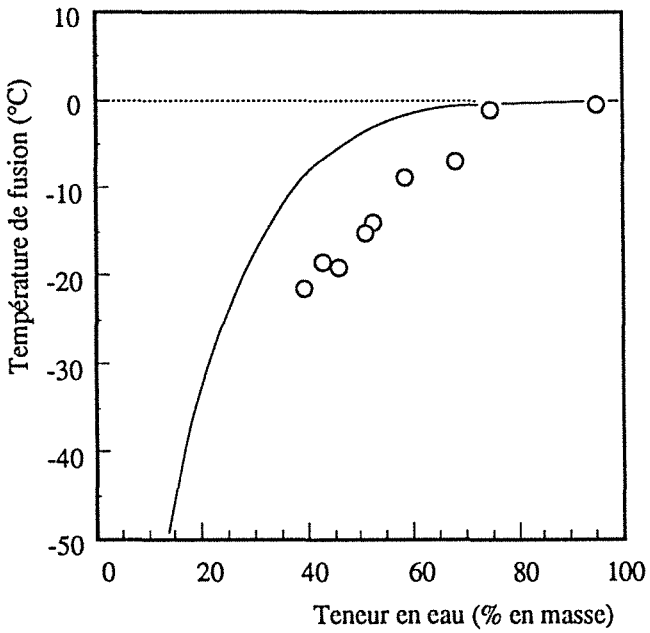


Figure 2.9:
Variation de la température de fusion de l'eau liée cristallisable en fonction de sa teneur dans le PVA88.
Points expérimentaux et courbe calculée selon l'équation 2.13 et 2.14 en prenant χ=0,5

En général, les interactions polymère/eau sont essentiellement fonction de la nature du polymère, c'est-à-dire fonction des éventuelles interactions de type liaisons hydrogène. Ce même type d'interaction pourrait également exister dans d'autres composés moléculaires ou macromoléculaires, comme les protéines, le collagène, les alcools etc. Leur influence sur le point de fusion de l'eau pourrait être prévue par les théories classiques de la thermodynamique. Cependant, dans les cas des polymères, la structure supramoléculaire peut jouer un rôle très important, voire capital dans certains cas. La diffusion de molécules dans un polymère est généralement lente. De plus si ces molécules s'agrègent entre elles, les contraintes imposées par des propriétés physiques du réseau, constitue des chaînes enchevêtrées ou réticulées, limitent la taille de ces agrégats. Ainsi l'extension d'une chaîne prise entre deux noeuds de réticulation (ou deux cristallites) au delà d'une certaine limite (la longueur de la chaîne complètement étirée) requiert une énergie très élevée, l'énergie de rupture de liaisons covalentes. Prenons comme exemple le PVA100 et le PVA95, polymères ayant des paramètres d'interaction similaires, le point de fusion de l'eau absorbée dans le premier est inférieur à celui qui observé dans le

second (-18,6 et -14,2°C respectivement), lorsqu'ils ont la même teneur en eau. Comme il y a peu de différence dans la nature des espèces qui entrent en interactions cette différence doit être due à la cristallinité des matériaux, c'est-à-dire à leur structure supramoléculaire. Donc, il ne faut jamais considérer ces des deux facteurs séparément (la nature chimique et la structure supramoléculaire), mais les prendre en compte dans une approche globale.

2.3. Cristallisation de l'eau faiblement liée dans le PVA

Il est bien connu que la cristallisation d'une espèce se déroule en deux étapes: la nucléation et la croissance. La nucléation homogène est un procédé d'agrégation spontanée des molécules de cette espèce en dessous du point de fusion. Elle est réversible avant que la taille critique soit atteinte. Au-delà de ce point, l'addition subséquente d'autres molécules de cette espèce est irréversible et on la considère comme le commencement de la croissance [2.49]. En général, la nucléation homogène n'a lieu qu'à une température relativement basse, sinon, les noyaux sont instables et ne se forment que très difficilement à cause du mouvement brownien des molécules. La croissance des cristallites dépend donc naturellement de la vitesse de migration des molécules d'eau vers les noyaux et de leur arrangement sur les noyaux. A basse température, la mobilité des espèces dans un système (surtout dans les polymères se trouvent à une température inférieure à leur Tg) est très faible. Par conséquent, la diffusion des molécules d'eau ainsi que la croissance est très lente. Pour ces diverses raisons, nous pensons que le fait que l'eau liée cristallisable ne cristallise pas au refroidissement mais uniquement au chauffage en DSC, est due à la différence entre la température de nucléation et celle de croissance.

2.3.1. Cristallisation en régime isotherme

La reproductibilité de la mesure ayant été vérifiée, nous avons procédé à une série d'expériences de DSC dans lesquelles des périodes de nucléation et de croissance ont été programmées à diverses températures. Partant d'un film de PVA88 contenant 40% d'eau en masse, les thermogrammes des échantillons ont été enregistrés lors de cycles de chauffage de allant -100°C à 20°C avec une vitesse de 10°C/min. Ces échantillons ont été préalablement traités pendant 10 minutes à une température de recuit définie se située entre -30 et -80°C (Fig. 2.10).

Un autre échantillon qui ne subit aucun traitement thermique est utilisé comme référence. La compréhension des phénomènes de cristallisation et de fusion qui ont lieu dans le traitement de la "référence" est primordiale dans la discussion qui va suivre. Rappelons que les deux pics de ce thermogramme (Fig 2.11 et 2.12) correspondent à la même fraction d'eau, l'eau liée cristallisable, qui cristallise d'abord (vers -50°C à -30°C) puis fond ensuite pendant le réchauffage (entre -20°C et -5°C). Toute diminution de l'aire du pic exothermique (-50°C à -30°C), par rapport à l'aire du pic endothermique de fusion, signifie qu'une partie de l'eau a déjà cristallisé dans les étapes qui précèdent l'enregistrement du thermogramme. En effet, l'eau qui a cristallisé dans les traitements qui précèdent la mesure, n'apparaît pas dans le processus de

cristallisation entre -50°C et -30°C, mais fond avec les autres cristaux à une température plus élevée (pic de fusion). Nous nous intéressons donc à l'aire du pic exothermique à -50°C.

Les thermogrammes ainsi obtenus, à partir des échantillons traités à différentes températures, ne présentent aucune différence particulière. En d'autres termes, aucune cristallisation n'a été observée pendant le traitement thermique. Par conséquent, dans tous les cas présentés sur la figure 2.11, la durée de cristallisation choisie est largement suffisante quelle que soit la température de traitement (entre -80°C et -30°C): les aires des pics exothermiques sont identiques et égales à celle des pics de fusion (Fig. 2.11).

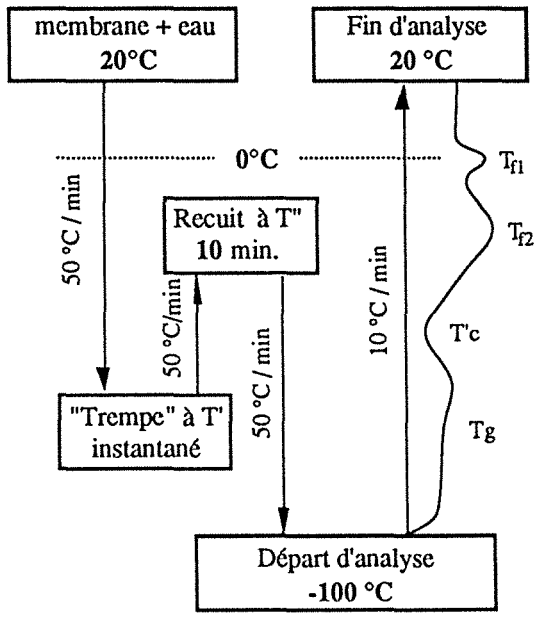


Figure 2.10:
Protocole de traitement in situ et d'analyse thermique différentielle

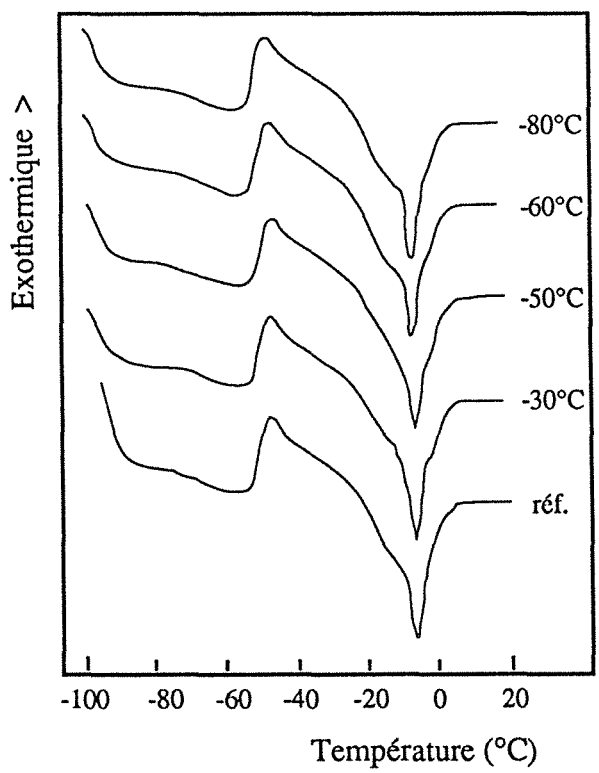


Figure 2.11:
Thermogrammes de DSC de l'eau absorbée dans le PVA88. L'échantillon est traité à la température indiquée pendent 10 min. La teneur en eau dans la membrane est de 40% en masse.

2.3.2. Cristallisation isotherme après une trempe à basse température

Dans les expériences suivantes, nous avons fait subir à l'échantillon un refroidissement à une vitesse de 50°C/min jusqu'à une température donnée, inférieure à -50°C, puis des réchauffages avec la même vitesse jusqu'à à -50°C et -30°C respectivement. Les échantillons sont maintenus à l'un de ces paliers pendant 10 minutes pour promouvoir la croissance des cristaux. Dans ces conditions, on observe une différence entre les thermogrammes obtenus avec différents programmes de traitement. L'aire du pic exothermique diminue par rapport à celle de l'échantillon de référence. On observe également qu'elle est plus petite lorsque la température de trempe est plus basse (Fig. 2.12).

La différence entre ces deux séries d'essais réside uniquement dans le fait que la 2e série comprend une "trempe" très rapide à une température inférieure à -50°C avant un recuit. La fonction de trempe apparaît de façon évidente: elle favorise la formation des noyaux c'est-à-dire la nucléation, après quoi la croissance peut se poursuivre. Ainsi, pour des températures de trempe inférieures à 60°C, la croissance cristalline a complètement eu lieu dans le traitement qui précède l'enregistrement et on n'observe plus de pics endothermiques.

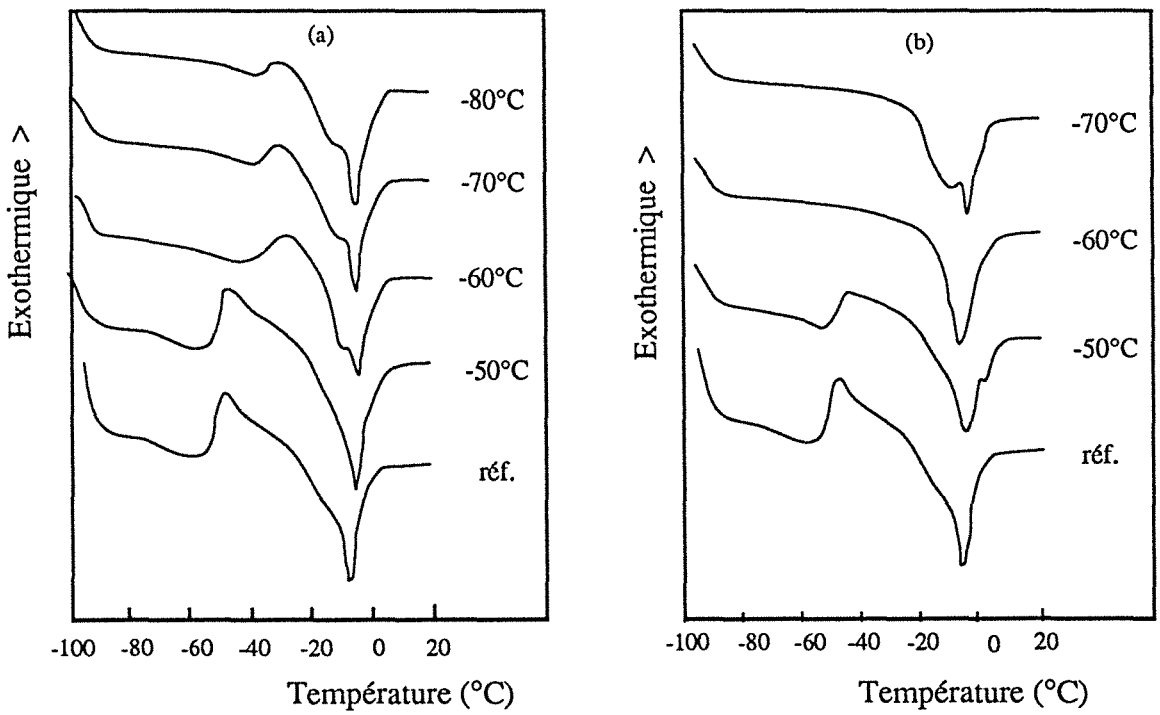


Figure 2.12: Thermogrammes de DSC de l'eau absorbée dans le PVA88. L'échantillon est trempé à la température indiquée puis recuit respectivement à -50°C (a) et -30°C (b)
La teneur en eau dans la membrane est de 40% en masse.

Ces résultats nous amènent à la conclusion suivante: pour cet échantillon, *la formation des noyaux de glaciation* à partir de l'eau liée cristallisable ne se réalise qu'en dessous de -60°C (Fig. 2.12), et leur croissance ne commence qu'à une température supérieure à -60°C (Fig. 2.12). Ces processus peuvent être expliqués à l'aide du schéma montré sur la figure 2.13. La nucléation se produit à une température plus faible que celle de la croissance. Lorsqu'on baisse

la température jusqu'à - 60°C, il n'y a pas de noyaux glaçogènes dans le polymère, alors que l'eau ne peut pas cristalliser; cependant lorsque la température est inférieure à -60°C, les noyaux se forment mais à cette température les croissances sont très lentes. C'est la raison pour laquelle on n'observe pas de transition de phase de l'eau lors du cycle de refroidissement (Fig. 2.6).

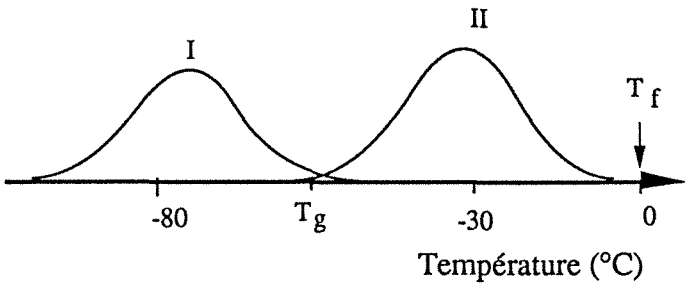


Figure 2.13:
Représentation schématique de la nucléation (I) et de la croissance (II) des cristaux relatifs à l'eau liée cristallisable

Examinons maintenant l'effet de la mobilité des segments de chaînes dans le matériau sur la cristallisation. Selon l'équation de Fox, la valeur de Tg du PVA88 contenant 40% d'eau en masse se situe vers -60°C. A cette température, les chaînes sont complètement "gelées". Le système devient alors si "visqueux" que la diffusion de l'eau y est très lente. De plus cette population d'eau subit l'influence des sites hydroxyles du polymère. Le mouvement des molécules d'eau n'est donc pas libre: il suit celui des chaînes qui est restreint. Par ailleurs, le volume libre du polymère atteint son minimum à Tg (2,5% environ de son volume total): c'est également une raison pour laquelle la cristallisation de l'eau est gênée du fait du manque d'espace suffisant pour que la croissance cristalline puisse avoir lieu.

2.3.3. Influence de la température de recuit sur la croissance

Les essais suivants ont pour but de déterminer l'influence de la température de "recuit" sur la croissance des cristallites (ou sur la vitesse de cristallisation). Nous avons trempé l'échantillon à -70°C puis nous l'avons recuit pendant 10 min à une température donnée se situant entre -10 et -50°C. Les thermogrammes des différents échantillons et la variation de l'aire du pic correspondant sont présentés sur les Figures 2.14-2.15. On constate que la croissance des cristallites est la plus rapide vers -30°C. En effet, le taux de transformation obtenu pendant 10 minutes de traitement qui est calculé en faisant le rapport de l'aire du pic exothermique à l'air du pic de fusion, passe par un maximum à -30°C (Fig. 2.15). La diminution du taux de transformation lorsque les températures de recuit sont supérieures à -30°C peut être expliquée par le fait que la fusion de certains cristaux d'eau liée cristallisable puisse commencer alors que la cristallisation pour d'autre molécules n'est pas terminée.

Nous avons également remarqué une variation des formes des pics endothermiques en fonction de la température de traitement, mais puisqu'on ne connaît pas encore la relation qui existe entre la structure de l'eau et son point de fusion, on ne peut pas à l'heure actuelle, expliquer cette différence.

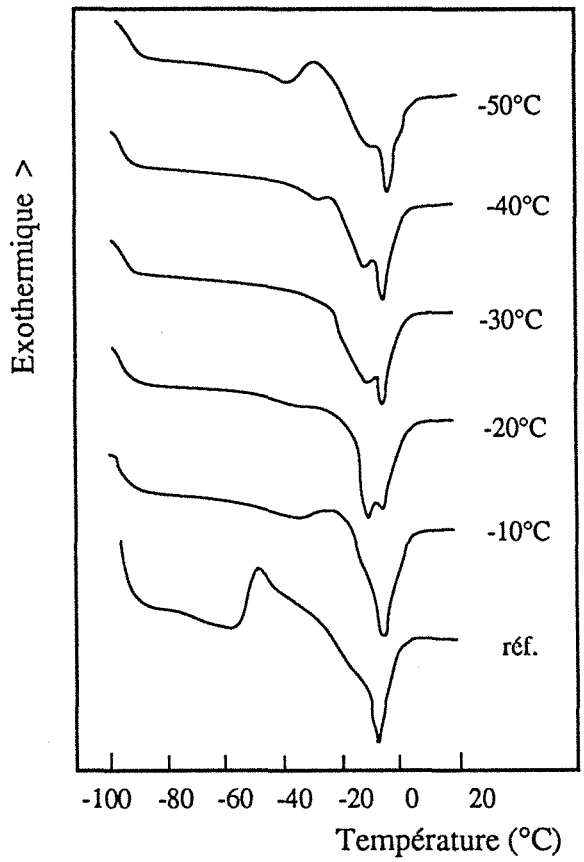


Figure: 2.14:
Thermogramme de DSC de l'eau absorbée dans le PVA88. L'échantillon est trempé à -70°C et recuit à la température indiquée pendant 10 min.
Teneur en eau : 40% en masse
(balayage croissant)

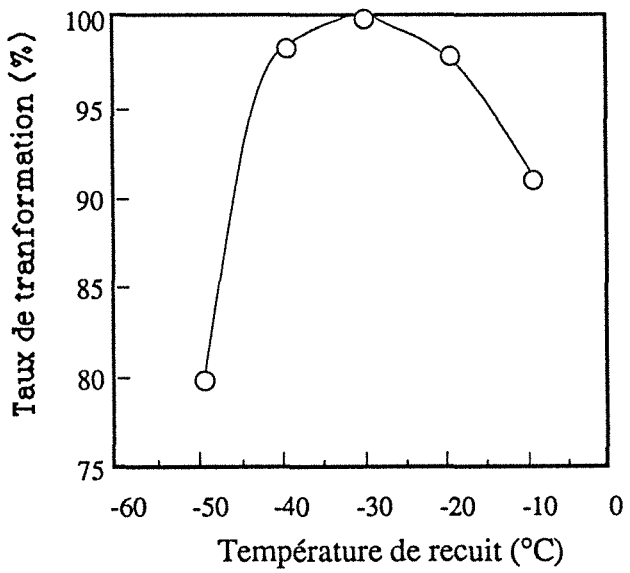


Figure 2.15:
Taux de transformation de cristallisation de l'eau absorbée dans des échantillons en PVA88 trempés à -70°C et recuits à différentes températures pendant 10 min.
Teneur en eau dans la membrane: 40% en masse.

2.3.4. Influence de la durée du traitement de recuit sur la croissance

Notre dernier essai a montré l'influence de la durée de traitement sur la croissance de cristallites. Les thermogrammes de DSC, obtenus avec différentes durées de traitement de

l'échantillon à -30°C, ne laissent apparaître pratiquement aucune différence entre un recuit isotherme à -30°C pendant 10 minutes ou une simple montée jusqu'à -30°C à 50 °C/min puis un retour immédiat avec la même vitesse à -100°C pour le balayage du thermogramme. Cela signifie que la croissance des cristallites d'eau liée s'effectue rapidement et de façon reproductible quand les noyaux se sont créés, ceci pour une température de trempe constante (à -70°C) (Fig. 2.16).

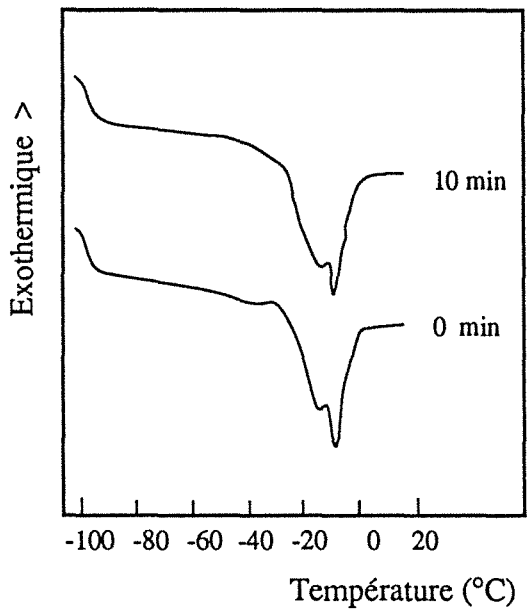


Figure 2.16:
Thermogrammes de DSC de l'eau absorbée dans le PVA88. L'échantillon est trempé à -70°C et recuit à -30°C pendant la durée indiquée.
Teneur en eau dans la membrane : 40% en masse.

2.4. Etude des spectroscopie infrarouge des interactions, de type liaisons hydrogène, entre l'eau et le polymère

2.4.1. Bandes caractéristiques infrarouges de l'eau liquide

Une radiation infrarouge si elle est absorbée, provoque dans une molécule des mouvements de vibration et/ou de rotation. La molécule d'eau possède trois modes "normaux" de vibration: vibration d'élongation symétrique υ_1, vibration de déformation υ_2 et vibration d'élongation asymétrique υ_3 (Fig. 2.17). La molécule d'eau possède une symétrie de type $C_{2\upsilon}$ [2.50]. Etant donné la non dégénérescence de ces trois modes de vibration, un changement de moment dipolaire leur est respectivement associé. Il devient alors possible de les mettre en évidence en spectroscopie infrarouge. La position des bandes caractéristiques de l'eau et de l'eau deutérée à l'état libre sont présentée dans le tableau 2.3.

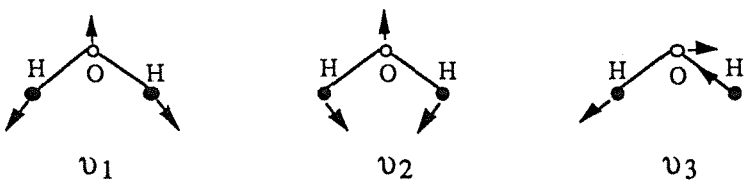


Figure 2.17:
Modes normaux des vibrations des molécules d'eau

Tableau 2.3: Bandes caractéristiques infrarouges de l'eau libre monomoléculaire

Molécule	υ_1 (cm^{-1})	υ_2 (cm^{-1})	υ_3 (cm^{-1})
H_2O	3657	1595	3756
D_2O	2671	1178	2788

Les bandes de vibration d'élongation υ_1 et υ_3 se déplacent vers les faibles fréquences et la bande de déformation υ_2 vers les hautes fréquences par rapport à l'eau libre lorsque la molécule d'eau est associée à ses voisins par liaisons hydrogène (Tab. 2.4).

Tableau 2.4: Bandes caractéristiques infrarouges de l'eau liquide [2.50]

vibration d'élongation (cm^{-1})		Harmonique de vibration de déformation $2\upsilon_2$ (cm^{-1})	vibration de déformation + torsion $3\upsilon_\beta$ (cm^{-1})	Vibration de déformation υ_2 (cm^{-1})	Vibration de torsion (cm^{-1})
libre	dans les liaisons hydrogène				
3610	3420	3290	2128	1642	710

Diverses études ont montré [2.50] que la bande de vibration d'élongation asymétrique se déplace beaucoup plus que celle d'élongation symétrique lorsque les interactions intermoléculaires deviennent plus fortes. Ces deux bandes étant superposées, on ne peut donc plus les distinguer l'une de l'autre.

Zundel a étudié l'hydratation d'une série de membranes polyélectrolytes, composées de différents anions et cations, exposées à diverses humidités relatives [2.50], et a démontré une forte dépendance de la fréquence d'élongation, et dans une moindre mesure de celle de déformation, vis-à-vis de la force des liaisons hydrogènes liant l'eau aux sites hydrophiles.

La dépendance des fréquences avec la nature des ions démontre qu'il y a bien formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les ions fixés dans les polymères.

Lorsque le degré d'hydratation augmente, la seconde couche d'hydratation s'établit et la bande d'élongation de OH se déplace vers les hautes fréquences (Zundel considère le déplacement à 3430 cm^{-1} comme la preuve de la formation d'une seconde couche d'hydratation). Zundel explique cet accroissement par la diminution des forces d'attraction du site central qui s'exercent sur l'eau située dans la seconde couche d'hydratation. Il montre également que la variation d'entropie molaire $-\Delta S$ diminue lorsque n (mole d'eau/mole d'ion) augmente. Vers n=5, $\Delta S=0$ [2.50], ce qui signifie que l'influence des sites actifs diminue progressivement avec les nombre de couches d'hydratation. A partir de la cinquième couche, elle devient négligeable.

2.4.2. Etude sur les membranes en polyélectrolyte

Les travaux de Zundel ont démontré admirablement l'existence d'interactions dues aux liaisons hydrogène eau-polymère en relation avec le degré de dissociation de la paire d'ions dans des membranes en polyélectrolytes. Nous avons choisi de travailler en premier temps sur des membranes ioniques connues dans notre laboratoire pour leur sélectivité à l'eau, il s'agit de membranes en polyacrylates alcalins greffés sur films en polyéthylène. Avant passer à l'analyse de spectroscopie infrarouge, les échantillons sont disposés dans une enceinte dont l'humidité relative connue jusqu'à l'équilibre de sorption (voir §7.4). Selon les résultats de spectroscopie IR, nous avons constaté que les membranes ioniques possédant des groupes carboxylates comme anions et des métaux alcalins comme contre-cations suivent une variation analogue à celle des groupes sulfonates (Fig. 2.18a) [2.50], c'est-à-dire que de Li^+ à K^+ le rayon de l'ion augmente tandis que son champ électrostatique diminue, et la fréquence de la bande OH de l'eau devient plus élevée. On constate un changement de fréquence de la bande OH qui passe de 3355 cm^{-1} à 3364 cm^{-1} lorsque le gonflement massique de la membrane sous forme Li^+ varie de 18 à 25% (soit 15 à 20% en teneur massique) (Fig. 2.18). Zundel a proposé deux types de liaisons des molécules d'eau sur les groupes ioniques, correspondant respectivement aux liaisons eau/cation et eau-anion (Fig. 2.19).

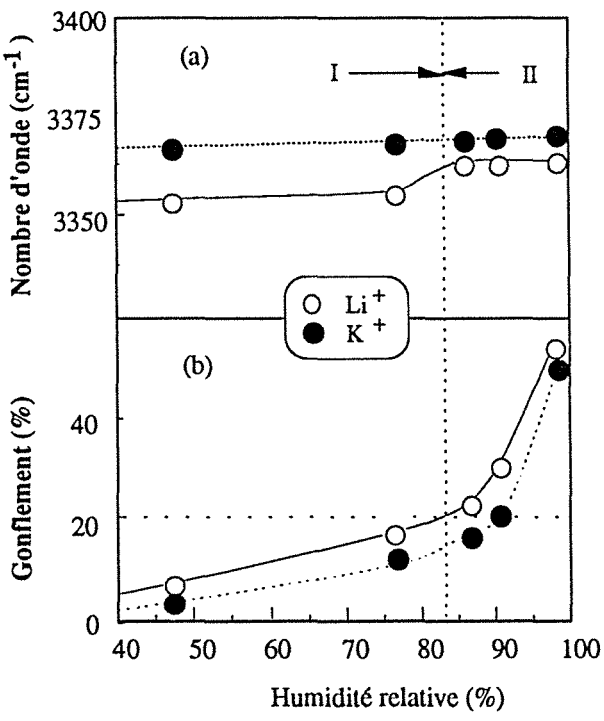


Figure 2.18:
(a) Variation de la bande de vibration d'élongation de OH de l'eau absorbée dans les membranes en polyéthylène greffé d'acide acrylique ayant différents contre-ions en fonction de l'humidité relative
(b) Gonflement des membranes en polyéthylène greffé par de l'acide acrylique ayant différents contre-ions dans les différentes humidité relatives à 30°C. (* Nos conditions d'expériences ne peuvent pas éviter l'absorption d'humidité pendant la pesée, ceci peut introduire des erreurs dans le calcul)

Dans le premier type, l'interaction dépend quasi-exclusivement de la nature du cation, car la molécule d'eau dans ce type n'interagit pas directement avec le site anionique (Fig. 2.19). Plus lechamp électrostatique du cation est fort (c'est-à-dire plus le cation est petit), plus les liaisons hydrogène développées par l'eau sont fortes et puis sa fréquence de vibration est

abaissée. C'est effectivement ce que nous avons observé avec la membrane lithique (Fig. 2.18). Dans le cas de la membrane potassique, comme le cation K^+ est bien plus volumineux et génère donc un champ électrostatique bien plus faible, il n'y a plus de différence entre les forces d'interaction eau-site ionique et eau-eau. Ceci se traduit par une fréquence de vibration du groupe OH pratiquement constant lors de l'augmentation du taux d'hydratation de la membrane (Fig. 2.18).

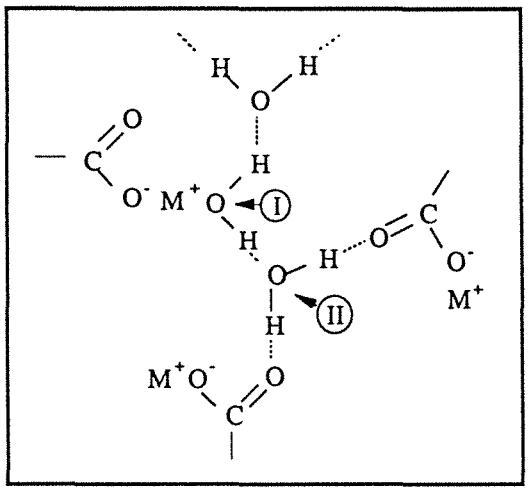


Figure 2.19:
Modèle de deux types de liaisons d'eau sur les sites ioniques des polyélectrolytes proposé par Zundel [2.50]

Les échantillons que nous avons utilisés dans cette expérience sont des membranes en polyéthylène greffé à 45% en masse par de l'acide acrylique, soit 6 mmole d'acide/g. Nous constatons que le rapport n_{wnc}/n_p dans les membranes lithiques est de 1,9 (Tab. 2.2), soit 11,4 mmole/g, c'est-à-dire 20,5% de gonflement. On remarque par spectroscopie IR que la bande de vibration de OH de l'eau absorbée dans une membrane lithique se déplace vers les hautes fréquences lorsque ce seuil de gonflement est dépassé (Fig. 2.18). Ceci montre d'une part l'existence de fortes interactions eau-polymère lorsque la quantité sorbée est faible, et d'autre part l'existence d'une différence des forces d'interaction entre l'eau liée non-cristallisable et l'eau liée cristallisable. En effet, le massif de la bande OH représente les différents états d'association de l'eau absorbée et non pas un seul état particulier.

2.4.3. Etude sur les membranes en PVA

L'intérêt de la technique de spectroscopie infrarouge dans l'étude des interactions entre l'eau et les sites hydrophiles des membranes ayant été démontré, nous avons entrepris d'étudier les membranes hydrophiles en alcool polyvinylique. De telles études étaient peu développées à cause de la difficulté de distinguer clairement les bandes OH du polymère de celles de l'eau. Avec les progrès technologiques en matière d'informatique, ce type d'étude est devenue réalisable en utilisant les méthodes de soustraction ou de simulation.

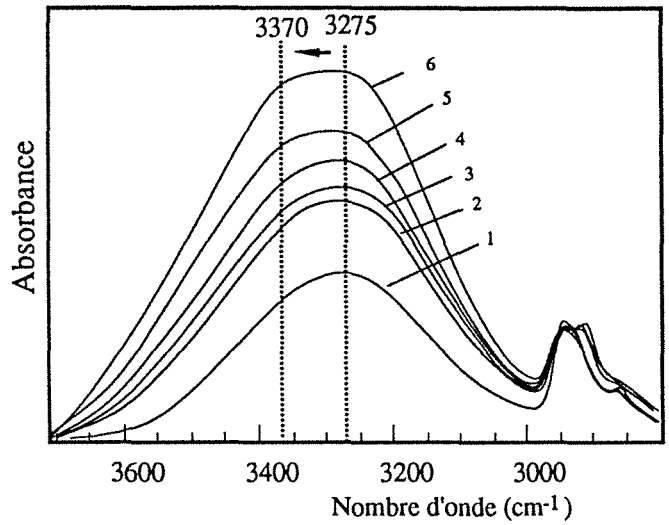


Figure 2.20:
Spectre IR des bandes d'élongation de OH de l'eau absorbée à diverses teneurs dans une membranes en PVA (dans la zone 3700 cm^{-1} -2800 cm^{-1})
1: 0%HR 2: 45%HR 3: 76%HR
4: 84%HR 5: 98%HR 6: dans l'eau

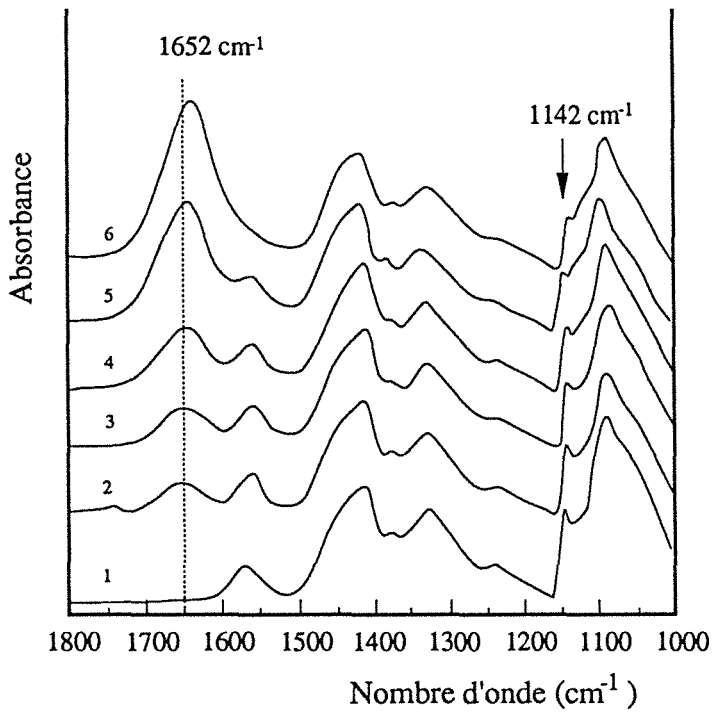


Figure 2.21:
Spectre IR des bandes de déformation de OH de l'eau absorbée à diverse teneurs dans une membranes en PVA (dans la zone 1800 - 1000 cm^{-1})

1: 0%HR 2: 45%HR 3: 76%HR
4: 84%HR 5: 98%HR 6: dans l'eau

Les spectres infrarouge des membranes en alcool polyvinylique de divers degrés de gonflement sont présentés dans les figures 2.20 et 2.21. Au fur et à mesure de l'augmentation du gonflement par l'eau, on remarque des variations d'intensité ou de fréquence de bande dans les trois zones spectrales étudiées:

1) La bande à 1142 cm^{-1} correspondant à la cristallinité du PVA diminue, c'est-à-dire que la cristallinité décroît avec le gonflement de la membrane (Fig. 2.21).

2) La bande de vibration d'élongation de OH de l'eau se situe à 3275 cm^{-1} lorsque l'hydratation est faible (un taux de 45% HR correspondant à moins de 15% d'eau dans la membrane), puis se déplace vers les fréquences plus élevées (vers 3370 cm^{-1}) lorsque la membrane contient une quantité plus importante d'eau (dans une atmosphère contenant plus de 90% HR) (Fig. 2.20).

3) La bande de vibration de déformation de OH de l'eau, située à 1652 cm^{-1} sous faible hydratation, se déplace vers 1642 cm^{-1} lorsque l'hydratation augmente (Fig. 2.21).

Le déplacement de la bande d'élongation de OH de l'eau de 3420 cm^{-1} vers 3275 cm^{-1} signifie que l'eau développe des liaisons hydrogène plus fortes avec le PVA qu'avec elle même. Cependant, le PVA possède des groupes hydroxyles analogues à ceux de l'eau, les différentes vibrations d'élongation des bandes correspondantes aux liaisons OH constituent alors un massif très large situé entre 3000-3700 cm^{-1} et qui correspond à des liaisons hydrogènes simples, doubles et multiples très complexe que nous discuterons dans le chapitre IV. Le sommet du massif se situant à 3260 cm^{-1} correspond à des liaisons hydrogène dans les zones cristallines. Il est bien connu que le groupe O-H constitue un donneur mais aussi un accepteur de proton. S'il joue en même temps un rôle de donneur et d'accepteur de proton, en formant deux liaisons hydrogène, sa vibration d'élongation subit un déplacement plus important vers les faibles fréquences. Cependant dans les zones amorphes du PVA, la formation de liaisons hydrogène doubles n'est pas favorisée car l'effet stérique ou d'encombrement empêche l'approche du deuxième groupe hydroxyle. Lorsque les molécules d'eau s'infiltrent dans le PVA, le faible encombrement et la grande mobilité de l'eau comparées à celles des chaînes de PVA est favorable à l'établissement d'une double liaison hydrogène sur un groupe hydroxyle du PVA. On constate donc que la bande à 3280 cm^{-1} se renforce avec la teneur en eau dans le PVA. Ceci met en évidence l'existence de fortes interactions entre l'eau et les groupes hydroxyle du PVA. Au fur et à mesure que l'eau se sorbe dans la membrane, la bande OH devient plus large et on constate que le sommet du massif se déplace vers 3400 cm^{-1}. Ceci signifie que les sites hydroxyles sont saturés par des liaisons hydrogène et les molécules d'eau ultérieurement absorbées subissent une influence moins forte de la part des groupes hydroxyles: elle ont alors un comportement spectral analogue à celui de l'eau liquide. Les spectres de soustraction effectués entre les membranes gonflées et sèches nous montrent plus clairement ce changement (Fig. 2.22). Selon la diminution du pic à 1142 cm^{-1} (Fig. 2.21), c'est-à-dire la diminution de la cristallinité du PVA, on peut comprendre combien les interactions eau-polymère sont importantes: elles sont suffisamment fortes pour briser certaines liaisons multiples, probablement celles de zones cristallines imparfaites.

Il est apparu grâce à nos études de DSC que la teneur saturante, C*, en eau non-cristallisable dans le PVA se situe vers 20% en masse, ce qui correspond à une sorption dans un milieu d'humidité relative supérieure à 90% . On constate alors un glissement brutal de la bande OH vers les hautes fréquences pour les trois différents échantillons en PVA (Fig. 2.23). L'augmentation de la fréquence d'élongation de la bande signifie la diminution de l'amplitudes interactions des liaisons hydrogène entre l'eau et le polymère. Puisqu'elle se produit à la teneur saturante C*, on peut supposer que cette diminution de l'amplitude provienne de l'eau cristallisable et que cette dernière développe des interactions moins fortes avec les hydroxyles du PVA.

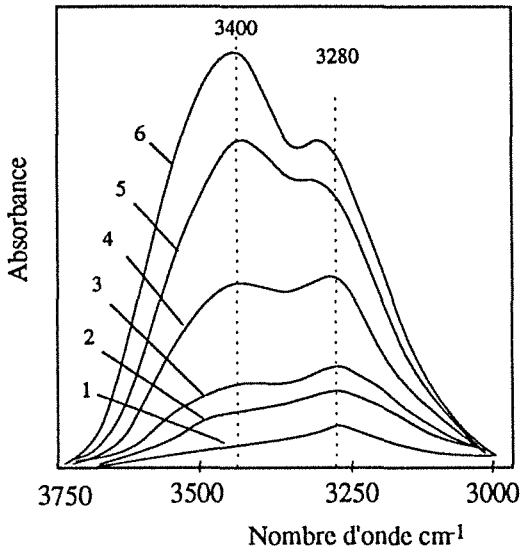


Figure 2.22:
Spectres infrarouges de soustraction effectués entre les membranes gonflées et sèches en PVA100.
Teneur massique en eau dans la membrane:
1: 4,2 % 2: 6,3 %
3: 10,2% 4: 19 %
5: 40% 6: 59 %
(bande d'élongation du groupe OH de l'eau)

La bande de déformation de OH de l'eau se déplace vers les hautes fréquences lorsque ce groupe établit des liaisons hydrogène. Cette bande se situe à 1652 cm^{-1} lorsque le PVA absorbe une quantité d'eau inférieure à 20% en masse, et se déplace vers 1642 cm^{-1} lorsqu'elle dépasse cette teneur (Fig. 2.21). Ce phénomène démontre lui aussi l'existence d'un changement dans le rapport des populations d'eau fortement liée et faiblement liée au polymère hydrophile.

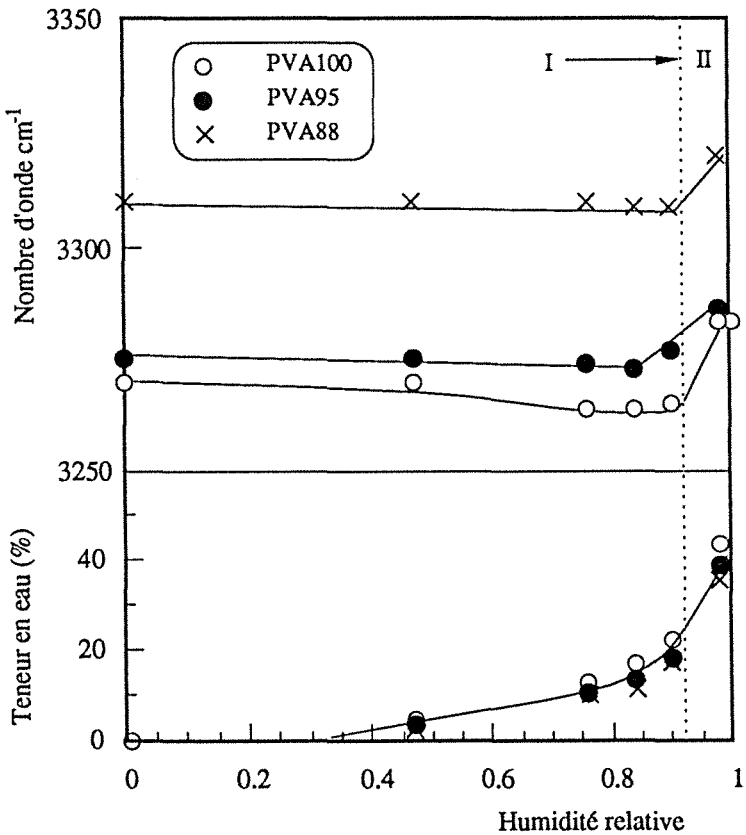


Figure 2.23:
(a) Variation du nombres d'onde, de la bande de vibration d'élongation de OH de l'eau absorbée dans les membranes en PVA, de différents taux d'hydrolyse, en fonction de l'humidité relative

(b) Gonflement des membranes en PVA de différents taux d'hydrolyse dans les différentes humidités relatives à 30°C.

2.5. Etude de diffraction des rayons X à grand angle (WAXD)

La diffraction des rayon X à grande angle est un outil très important dans les études cristallographique. Nous nous en sommes d'ailleurs servi pour étudier l'effet d'hydratation sur la cristallinité du PVA ainsi que la cristallisation de l'eau absorbée dans ce même polymère.

L'alcool polyvinylique est un polymère semi-cristallin, son pic cristallin se situe à $2\theta=19,5°$ [2.52]. L'intensité de ce pic diminue fortement avec la teneur en eau absorbée pour un polymère contenant 30% de fraction cristalline (Fig. 2.24). Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge.

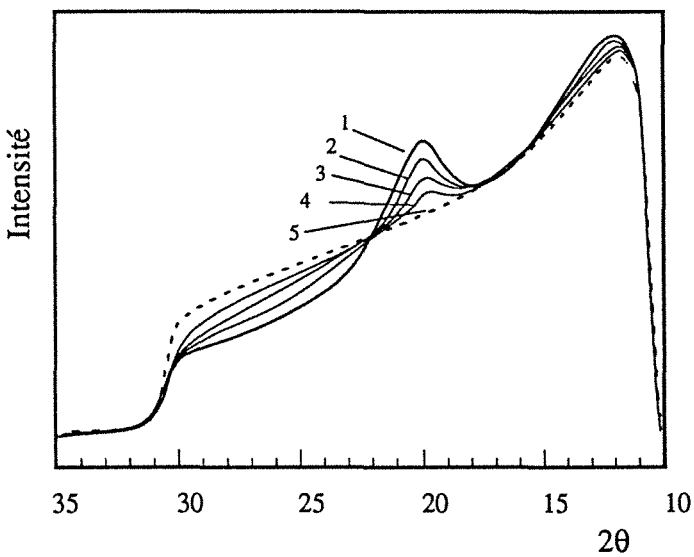


Figure 2.24:
Diffractogrammes d'échantillons en PVA100 contenant différents teneur massique en eau
1: PVA sec 2: 3% d'eau
3: 16% d'eau 4: 26% d'eau
5: 58% d'eau

L'étude de la cristallisation de l'eau par WAXD n'est qu'à ses débuts. Nous avons observé cependant des résultats intéressants, mais leur interprétation n'est pas très facile.

Sous pression atmosphérique, les cristaux d'eau se trouvent sous forme hexagonale. Les angles de diffraction 2θ correspondants sont représentées dans le tableau 2.5 [2.53] (Selon Handa [2.12], les angles de diffraction observés sont des cristaux d'eau sous forme hexagonale se situent à 30, 40 et 52°). Dans nos conditions expérimentales, nous détecter que des angles de diffraction compris entre 5 à 35°, et on obtient deux pic à 23 et 25° dans des diffractogrammes des échantillons en PVA gonflés dans l'eau (Fig. 2.25). Selon Dowell, ces deux pics sont tous attribués à la glace sous forme hexagonale. Suite à sa mise en équilibre de gonflement effectué dans l'eau à 30°C, un échantillon de PVA100 a été soumis à divers conditionnements isothermes à des températures à des températures comprises entre -80°C et 5°C. Ensuite son spectre de diffraction X a été enregistré à cette température. Les allures des diffractogramme obtenus montrent que le pic situé à 25° reste jusqu'à -4°C tandis que celui qui est situé à 23°C se manifeste jusqu'à +3°C (Fig. 2.25). Nous pouvons donc attribuer le pic à 25° qui disparaît à basse température à l'eau faiblement liée cristallisable et le pic à 23° à l'eau libre, ce qui correspond à l'allure du diffractogramme de la glace enregistré à -30°C dans lequel un seul pic à 23°C est décelé (Fig. 2.26)

Tableau 2.5: Angles de diffractions de la glaces sous formes hexagonale et cubique* [2.53]

Glace hexagonale (à -175°C)				Glace cubique (à -185°C)			
2θ	hkl	d (Å)	I/I_0	2θ	hkl	d (Å)	I/I_0
22,82	100	3,897	100				
24,26	002	3,669	75	24,25	111	3,670	100
25,89	101	3,441	53				
33,55	102	2,671	17				
40,09	110	2,249	39	40,11	220	2,248	40
43,70	103	2,072	30				
46,62	200	1,948	4				
47,41	112	1,918	18	47,43	311	1,197	15
48,34	201	1,883	3				
53,24	202	1,721	2				

* $\lambda = 1{,}5418$ Å

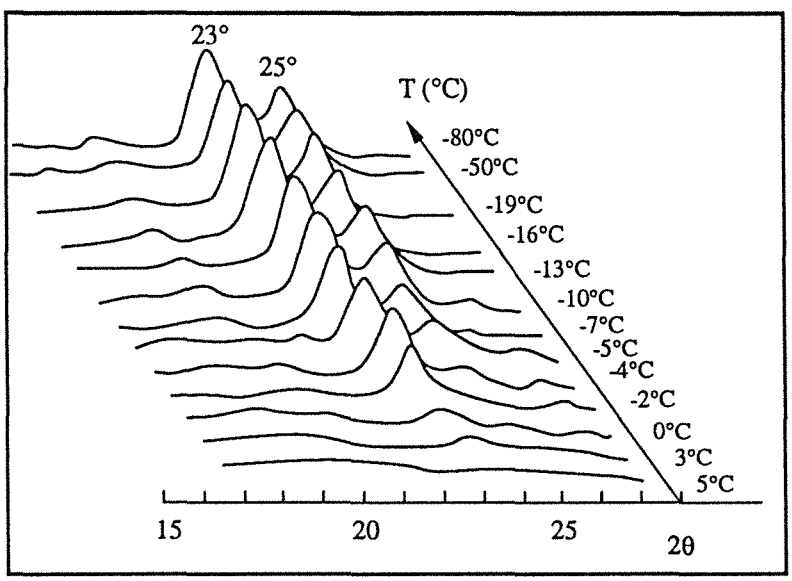


Figure 2.25
Allures des diffractogrammes d'un échantillon en PVA totalement hydrolysé, préalablement gonflé dans l'eau à 30°C jusqu'à l'équilibre de sorption en fonction de la température d'analyse.

Grâce à un système cryostatique régulé en température, nous avons pu faire des mesures à des températures constantes. Un échantillon en PVA100 réticulé par 5% de glutaraldéhyde et contenant 38% d'eau fut utilisé pour cette étude. Il est placé dans le support d'échantillon de l'appareil puis refroidi à l'aide d'un cryostat jusqu'à -80°C. Un seul pic à 25° apparaît dans le diffractogramme (Fig. 2.26). Puisque le diffractogramme reflète l'état cristallin de l'eau dans la membrane à la température de mesure, l'existence d'un seul pic à 25° signifie qu'il n'y a qu'un seul type de cristaux, ceux correspondant à l'eau liée cristallisable. Ce résultat est conforme à ceux obtenus en DSC, car pour une membrane contenant 38% d'eau il n'y a pas d'eau à l'état "libre" dans la membrane. Ensuite on augmente successivement la température pour effectuer de nouvelles mesures à différentes températures. On constate que le pic à 23° prenant de l'importance vers -30°C devient de plus en plus fort jusqu'à -10°C tandis que l'intensité du pic à

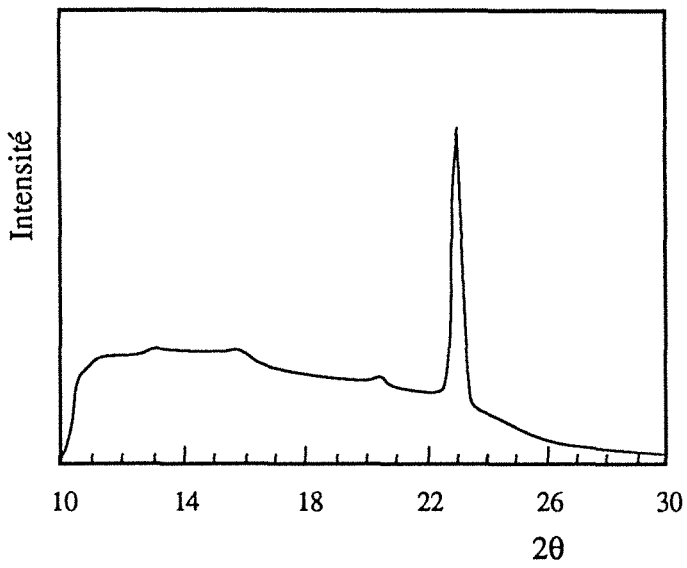


Figure 2.26:
Diffractogramme de la glace à -30°C

25° diminue petit à petit et s'annule vers -5°C (Fig. 2.27). En se référant à l'attribution faite précédemment on peut dire que la diminution de l'intensité du pic à 25° peut être attribuée à la fusion de l'eau liée cristallisable et que l'accroissement du pic à 23° correspond à la cristallisation de l'eau libre. Comment peut-on expliquer ces comportements? Si l'on garde en mémoire d'une part l'absence d'eau libre dans la membrane examinée en WAXD à -100°C et d'autre part l'absence d'apport en quantité totale d'eau, l'apparition (et l'augmentation) de la quantité d'eau libre (qui cristallise en cristaux diffractant à 23°) ne peut que provenir de l'eau faiblement liée cristallisée. Comme la fusion de ce dernier type d'eau a lieu à des températures d'autant plus basse que ses molécules sont plus fortement liées aux sites hydrophiles, on peut s'attendre à une fusion partielle de cette eau lorsque la température est plus élevée. Dans ces conditions, il serait raisonnable de supposer que lorsque l'eau liée cristallisable fond à la température inférieures à 0°C, les molécules d'eau fondue puissent se regrouper et recristalliser, formant ainsi de l'eau libre. En effet la distance interchaîne dans le polymère est, selon Smolders [2.11], augmentée à cause de la transition de phase liquide-solide rendant possible la formation de l'eau libre. Si cette recristallisation existe vraiment, la quantité d'eau calculée grâce à la surface du pic de fusion sera surestimée. Une étude approfondie serait donc nécessaire.

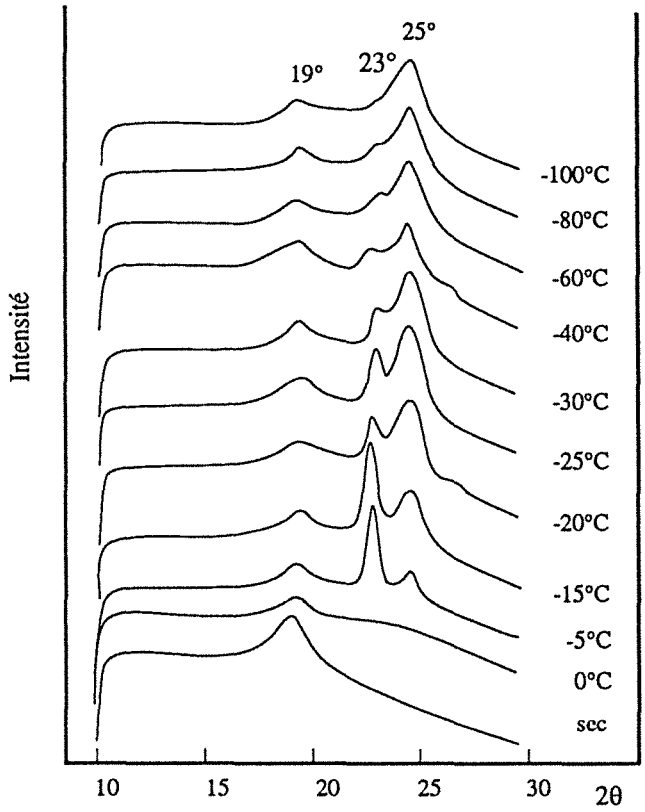


Figure 2.27:
Diffractogramme du PVA100 réticulé par 5% de glutaraldéhyde et contenant 38% d'eau, en fonction de la température

2.6. Conclusion

L'eau absorbée dans le PVA qui joue un rôle de plastifiant, modifie de façon remarquable les propriétés mécaniques et thermiques du matériau. Elle augmente la mobilité des chaînes du polymère, diminue la température de transition vitreuse du polymère, favorisant ainsi la perméation de divers solvants à travers le matériau membranaire. Par contre, les comportements de l'eau absorbée dans le PVA et probablement dans un polymère hydrophile quelconque, sont très différents de ceux de l'eau à l'état libre. Selon les propriétés de cristallisation de l'eau, on distingue trois différents états d'association de l'eau: l'eau liée non-cristallisable, l'eau liée cristallisable et l'eau libre.

Les résultats obtenus avec diverses techniques ont montré l'existence de fortes interactions (liaisons hydrogène) entre l'eau et les groupes hydrophiles du polymères. La quantité d'eau liée non-cristallisable présente sur chaque site actif d'un polymère donné est constante lorsque la teneur en eau absorbée dans celui-ci dépasse un seuil caractéristique.

L'eau liée cristallisable subit une attraction atténuée de la part du polymère, car elle est séparée des sites actifs de ce dernier par l'eau liée non-cristallisable. La taille de ses cristaux est limitée par un effet de confinement dû à l'enchevêtrement des chaînes et la présence des zones cristallines dans le polymère. La déformation des cristaux et la présence dans ceux-ci de défauts expliquent le fait que leur point de fusion est inférieur à 0°C.

Seule l'eau qualifiée de libre dans le polymère ne développe aucune interaction avec le polymère les contenant, elle se comporte alors comme l'eau liquide.

A l'aide de la DSC, nous avons trouvé que la cristallisation de l'eau faiblement liée est très particulière. En effet une nucléation homogène se produit à une température inférieure à la température de croissance des cristaux, c'est-à-dire qu'il faut baisser tout d'abord la température jusqu'à une valeur permettant la nucléation puis la remonter pour effectuer une croissance des germes formés.

La spectroscopie infrarouge montre que les molécules d'eau réagissent fortement avec les groupes hydroxyles du PVA: ainsi la bande d'élongation des OH de l'eau se déplace vers les faibles fréquences lorsque la teneur en eau ne dépasse pas le seuil de saturation en eau non-cristallisable. Au-delà de ce seuil, la bande correspondante se situe vers 3400 cm^{-1}, comme dans l'eau pure qui est très agrégée.

Les résultats que nous avons obtenus, inconnus jusqu'à ce jour dans la littérature, confirment les rôles essentiels des interactions eau-polymère et de la structures du polymère dans les comportements de l'eau absorbée. Comme les propriétés de perméation des solvants dépendent généralement des états d'association de ceux-ci dans une membrane, l'étude de l'état d'association de l'eau nous offre une méthode innovante pour établir des relations entre la structure des polymères et leurs propriétés de perméation.

Un phénomène de recristallisation de l'eau liée cristallisable est observé, juste après fusion, par WAXD. Les cristaux obtenus présentent alors une température de fusion proche de 0°C, ce qui montre le changement d'état d'association de l'eau, lorsque celle-ci passe de l'eau lié cristallisable à l'état libre. Ce phénomène est induit par une modification de structure du polymère qui est due elle même à la dilatation de l'eau absorbée lors de la transition de phase liquide-solide.

Référence

[2.1] J. Mesplede et J.L. Queyrel, Chapitre 1, l'eau, "Précis de Chimie", Bréal, Rosny, 9-44 (1992)

[2.1a] H.S. Frank and W.Y. Wen, Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure, Discussions Faraday Soc., 24 (1957) 133-140

[2.2] A. Higuchi and T. Iijima, DSC investigation of the states of water in poly(vinyl alcohol) membranes, Polymer, 26(1985) 1207-1211

[2.3] A. Higuchi and T. Iijima, DSC investigation of the states of water in poly(vinyl alcohol-co-itaconic acid) membranes, Polymer, 26 (1985) 1833-1837

[2.4] R. Gref, Q.T. Nguyen, J. Rault and J. Néel, Etat des solvants absorbés dans des films semi-cristallins en alcool polyvinylique - I. Gonflement dans l'eau, Eur. Polym. J., 28(8) (1992) 1007-1014

[2.5] W. Z. Zhang, M.Satoh and J. Komiyama, A differential scanning calorimetry study of the states of water in swollen poly(vinyl alcohol) membranes containing non volatile additives, J. Memb. Sci., 42 (1989) 303-314

[2.6] R. Wycisk and W. M. Trochimczuk, Water states in PE-poly(MA-co-DVB) interpolymer type carboxylic ion-exchange membranes, J. Memb. Sci., 66 (1992) 89-96

[2.7] C. Rodehed and B. Ranby, Characterization of sorbed water in saponified start-g-polyacrylonitrile with differential scanning calorimetry, J.A.P.S. 32 (1986) 3309-3315

[2.8] M. Tasaka, S. Suzuki, Y. Ogawa and M. Kamaya, Freezing and nonfreezing water in charged membranes, J. Membrane Sci. 38 (1988) 175-183

[2.9] C.A.J. Hoeve and A. S. Tata, The structure of water absorbed in collagen, J. Phys. Chem., 82 (14) (1978) 1660-1663

[2.10] C.A. Angell, M. Ogunl and W.J. Sichina, Heat capacity of water at extremes of supercooling and superheating, J. Phys. Chem., 86 (1982) 998-1002

[2.11] F.P. Cuperus, D. Bargeman and C.A. Smolders, Critical points in the analysis of membrane pore structures by thermoporometry, J. Memb. Sci. 66 (1992) 45-53

[2.12] Y.P. Handa, M. Zakrzewski and C. Fairbridge, Effect of restricted geometries on the structure and thermodynamic properties of ice, J. Phys. Chem., 96 (1992) 8594-9599

[2.13] T. Hatajeyla, A. Yamauchi and H. Hatakeyema, Studies on bound water in poly(vinyl alcohol), hydrogel by DSC and FT-NMR, Eur. Polym. J., 20(1) (1984) 61-64

[2.14] M. Brun, A. Lallemand, J.F. Quinson and Ch. Eyraud, Liquid - solid phase transformation in porous material I. Experimental study of solidification of water and benzene, J. Chim. Phys., 70 (1973) 973-978

[2.15] M. Brun, A. Lallemand, J.F. Quinson, and C. Eyraud, A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores: the thermoporometry, Thermochim Acta, 21 (1977) 59-88

[2.16] H. G. Burghoff and W. Pusch, Characterization of water structure in cellulose acetate membranes by calorimetric measurements, J. Appl. Polym. Sci., 23 (1979) 473-484

[2.17] K.F. Arndt and P. Zander, Characterization of polymer networks by measurements of the freezing point depression, Colloid Polym. Sci. 268 (1990) 806-813

[2.18] R. Gref, Chapitre IV. Propriétés physiques des membranes semi-cristallines en alcool polyvinylique, dans "Fractionnement par pervaporation de mélanges liquides hydro-organiques partiellement miscibles", Thèse doctorat de l'INPL (1992)

[2.19] W. Kuhn, Freezing - point depression caused by anomalous crystal shape or by limitation of crystal size, Helv. Chim. Acta, 39 (1956) 1071-1086

[2.20] G. Kanig, Investigations of metling and freezing mechanisms in concentrated solutions and saturated gels, Z. Colloid, 173 (1960) 97-117

[2.21] B.B. Boonstra, F.A. Heckmann, G.L. Taylor, Anormalous freezing point depression of swollen gels, J. Appl. Polym. Sci., 12 (1968) 223-247

[2.22] E. Filby and O. Maass, The volume relation of the system cellulose and water, Can. J. Res., 7 (1932), 162

[2.23] M.V. Ramiah and D.A.I. Goring, The thermal expansion of cellulose, hemicellose and lignin, J. Polym. Sci. C, 11 (1965) 27-48

[2.24] J.E. Carles and A.M. Scallan, The determination of the amount of bound water within cellulosic gels by NMR spectroscopy, J. Appl. Polym. Sci., 17 (1973) 1855-1865

[2.25] C. Rodehed and B. Röndy, Characterization of sorbed water in saponified starch-g-polyacrylonitrile with differential scanning calorimetry, J. appl. Polym. Sci., 32 (1986) 3309-3315

[2.26] N. Muller, Concerning structural models for water and chemical-shift data, J. Chem. Phys., 43 (1965) 2555-2556

[2.27] H. Fushimi, I. Ando and T. Iijima, States of water in cationically charged poly(vinyl alcohol) membranes, Polymer, 32 (2) (1991) 241-248

[2.28] A. Marton, J.A. Elvidge and J. Inczédy, Measurement of the relaxation time of water protons in ion exchanger-water systems, J. Chromatography, 201 (1980) 79-84

[2.29] M. Nagura, M. Nagura and H. Ishikawa, State of water in highly elastic poly(vinyl alcohol) hydrogels prepared by repeated freezing and melting, Polymer Communication 25 (1984) 313-314

[2.30] S. Katayama and S. Fujiwara, NMR study of the spatial effect of polyacrylamide gel upon the water molecules confined in it, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 4485-4488

[2.31] M. Falk, An infrared study of water in perfluorosulfonate (Nafion) membranes, Can. J. Chem. 58 (1980) 1495-1501

[2.32] G.R. Filho and W.A. Bueno, Water state of cuprophan (hemodialysis membrane), J. Membrane Sci., 74 (1992) 19-27

[2.33] D.N. Glew and N.S. Rath, H_2O, HDO and CH_3OH infrared spectra and correlation with solvent basicity and hydrogen bonding, Can. J. Chem., 76(6) (1972) 855

[2.34] J.R. Scherer, G.F. Bailey, S. Kint R. Young, D.P. Malladi and B. Bolton, Water in polymer membranes. 4. Raman scattring from cellulose acetate films, J. Phys. Chem. 89 (1985) 312-319

[2.35] K. Nakamura, T. Hatakeyama and H.Hatakeyama, Relationship between hydrogen bonding and bound water in polyhydroxystyrene derivatives, Polymer, 24(1983) 871-876

[2.36] A. Higuchi, M. Abe, J. Komiyama and T. Iijima, Gas permeation through hydrogels. I. Gel cellophane membranes, J. Membrane Sci., 21(1) (1984) 113-122

[2.37] A. Higuchi, H. Fushimi and T. Iijima, Gas permeation through hydrogels. II. Poly(vinyl-co-itaconic acid) membranes, J. Membrane Sci., 25(2) (1984) 171-180

[2.38] S.R. Lustig and N.A. Peppas, Solute diffusion in frozen membranes. IX. Scaling laws for solute diffusion in gels, J. Appl. Polym. Sci., 36 (1988) 735-747

[2.39] M. Yoshikawa, S. Ochiai, M. Tanigaki and W. Eguchi, Application and development of synthetic polymer membranes, 4. Relation between permselectivity for aqueous ethanol solution and state of water in synthetic polymer membranes, Makrom. Chem. Rapid Commun., 9 (1988) 559-564

[2.40] K. Chan, T. Hirotsu and T. Hatakeyama, DSC studies on bound water in polypropylene films plasma-grafted with acrylic acid or methacrylic acid, Eur. Polym. J., 28(9) (1992) 1021-1025

[2.41] J.H. Flynn, Thermal analysis, dans "Polymer: Polymer characterization and analysis, Ed. par J.I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, N.Y. 1990, 837-870

[2.42] A. Takizawa, T. Hamada, H. Okada, S. Imai and S. Kadota, Permeability of a series of alcohols through poly(γ-methyl-D- glutamate), Polymer, 15 (1974) 157-161

[2.43] K. Toyoshima, Properties of polyvinyl alcohol films, dans "Polyvinyl alcohol, properties and applications", ed. by C.A. Finch, John Wiley & Sons, Londre, 1973, p. 339-389

[2.44] M.J. Ho, W.X. Chen and X.Y. Dong, Physique of polymer, Fudan University, Shanghai, 1990 p. 57

[2.45] T.G. Fox and P.J. Flory, The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight, J. Polym. Sci., 14 (1954) 315-319

[2.46] C.A. Angell, Water, a comprehensive treatise, Ed. par F. Franks, Plenum Press, N.Y. Vol. 7 (1982) 11-81

[2.47] M. Chabanel, Thermodynamique chimique, Ellipses, 1986, p.171

[2.48] P.J. Flory, Principles of polymer chemistry, Cornell Univ. Press Ithaca, N.Y. 1953

[2.49] I. Sakurada, A. Nakajima and A. Hiroshi, Phase equilibrium in ternary systems containing a solvent, a linear polymer, J. Polym. Sci., 35 (1959) 507-517

[2.50] A. Sharples, Introduction to polymer crystallization, Edward Arnold LTD, London, 1966, p. 65-76

[2.51] G.G. Zundel, Hydration and intermolecular interactions, Infrared investigations with polyelectrolyte membranes, Academic Press, N.Y., 1969

[2.52] J.F. Kenney and V.F. Holland, crystallization and dissolution temperatures of poly(vinyl alcohol) crystal lamellae, J. Polym. Sci. Part A-1, 4 (1966) 699-706

[2.53] L.G. Dowell, S.W. Moline, A.P. Rinfret, A low-temperature X-ray diffraction study of ice structures formed in aqueous gelatin gels, Biochim. et Biophys. Acta, 59 (1962) 158-167

Chapitre III

INFLUENCE DES ZONES CRISTALLINES SUR LES PROPRIÉTÉS DE SORPTION ET DE TRANSPORT

Chapitre III

Influence des Zones Cristallines sur les Propriétés de Sorption et de Transport

La structure des polymères consiste en un arrangement plus ou moins compact de chaînes où réside l'origine de leurs propriétés spécifiques. Si les points d'interactions éventuelles se répètent avec une régularité suffisante le long des chaînes, formant ainsi dans le solide des zones ordonnées suivant un réseau triplement périodique, la structure supramoléculaire qui en résulte est appelée zones cristallines. En général, la cristallisation d'un polymère n'est que partielle, on parle alors de composés semi-cristallins. Cette partie cristalline influe de façon très marquée sur les propriétés globales du matériau, d'où son importance capitale.

L'alcool polyvinylique (PVA) est un polymère qui cristallise aisément. Ayant une bonne résistance mécanique, étant facile d'utilisation et présentant de remarquables propriétés de sélectivité à l'eau, ce polymère est utilisé intensivement dans les procédés membranaires: par exemple, pour le relarguage contrôlé de médicaments [3.1-3.4], en osmose inverse[3.5-3.7], en pervaporation[3.8-3.10] etc... L'influence de son taux de cristallinité sur les performances en pervaporation a été mis en évidence par certains auteurs [3.11], ils ont conclu que la cristallinité diminue le flux transmembranaire et améliore la sélectivité à l'eau. Pour mieux comprendre les réactions du matériau, nous avons d'une part essayé de caractériser le taux de cristallinité du PVA et d'autre part nous avons examiné l'influence de ce paramètre sur la diffusion de l'eau et de l'éthanol à travers des membranes en PVA.

3.1. Cristallisation de l'alcool polyvinylique

3.1.1. Structure cristalline du PVA

La structure cristalline du PVA fut mise en évidence pour la première fois par M. Bunn en 1935 grâce à une technique de diffraction des rayons X [3.12]. Un modèle de structure fut alors proposé, il s'agit de chaînes tendues, disposées en zig-zag (Fig. 3.1). Les cristaux ont une forme monoclinique [3.13], les constantes des maille étant respectivement 7,81Å (a), 2,52Å (b) et 5,51Å (c) avec β=91,7°. La période cristalline observée est comparable à celle du polyéthylène, soit 2,54Å. Ceci indique que les divers groupes OH en position "tête à queue" occupent des situations stériques correspondantes[3.14].

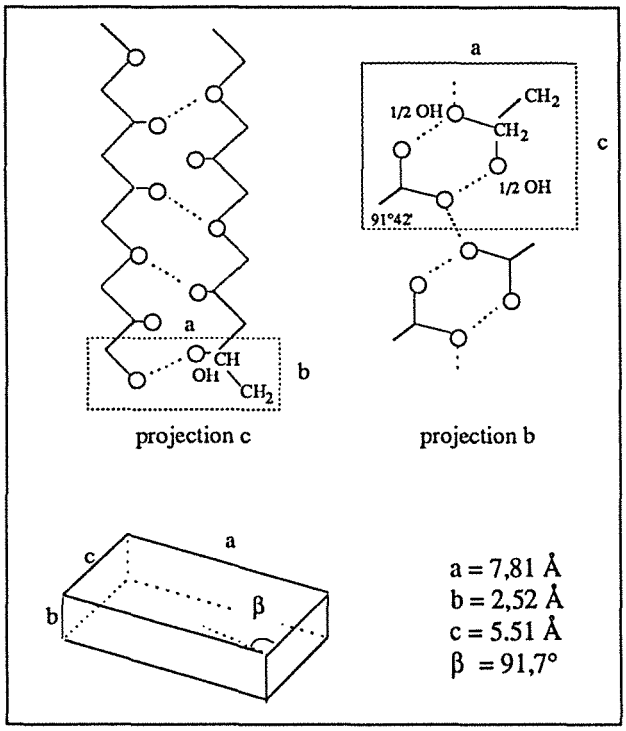


Figure 3.1:
Cellule unitaire monoclinique de PVA selon Bunn [3.12] et Nishio [3.13].
Les liaisons hydrogène sont représentées en pointillé.

Grâce à sa forte tendance à cristalliser même dans sa forme atactique [3.15], le PVA peut engendrer de nombreuses structures complexes qui dépendent de sa méthode de préparation.

Des monocristaux de PVA peuvent être obtenus, en le laissant cristalliser lentement en solution très diluée (0,01-0,1%) dans un polyol, notamment le triéthylène glycol [3.16]. Les cristaux résultants se présentent sous la forme de paillettes fragiles en forme de parallélépipèdes [3.17] ou de sphérulites [3.18]. Ce même résultat ne peut pas être atteint par évaporation d'une solution aqueuse concentrée de PVA.

Les différentes morphologies d'un polymère semi-cristallin sont décrites par divers modèles, basées sur des observations expérimentales, cependant ils présentent des inconvénients non-négligeables. Les différences entre ces modèles n'ayant aucune relation directe avec les propriétés de pervaporation des membranes, il nous a semblé inutile de s'y attarder. Néanmoins pour faciliter notre discussion ultérieure, nous présentons une image très simple de la représentation de la cristallisation à l'aide du modèle dite de "micelle à franges" (modèle de deux phases) proposé par Hermann [3.19]. D'après ce modèle, les zones cristallines et amorphes d'un polymère semi-cristallin cohabitent. Dans les zones cristallines, les chaînes de polymère restent parallèles les unes aux autre, maintenues par un réseau d'interactions transversales, constitué de liaisons hydrogène ou de forces de Van der Waals, déterminant la solidité de la structure. Les zones cristallines sont aléatoirement distribuées dans le polymère, elles sont liées entre elles par des zones amorphes dans lesquelles les chaînes sont en état de complet désordre (Fig. 3.2).

Il faut cependant savoir que lors de la préparation d'un polymère semi-cristallin par refroidissement d'un corps fondu ou par évaporation d'une solution concentrée, la viscosité du

système, très élevée, limite l'arrangement régulier des chaînes. C'est pour cette raison que les frontières entre les zones cristallines et les zones amorphes ne sont pas rigoureusement nettes.

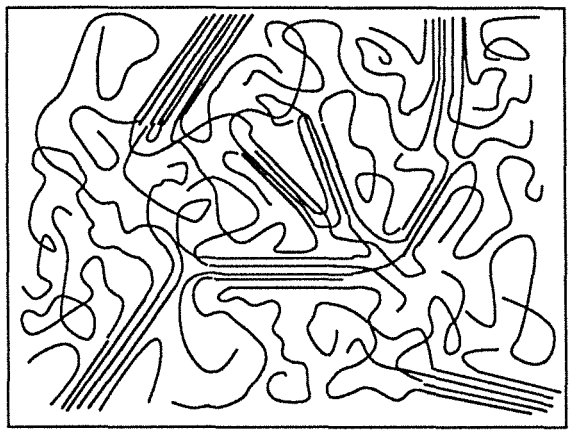


Figure 3.2:
Représentation schématique du modèle de la "micelle à franges" (modèle de deux phases)

3.1.2. Méthode d'étude de la cristallinité du PVA

Le concept de taux de cristallinité permet de quantifier la proportion de phases cristallines dans un échantillon donné. D'après le modèle à deux phases, il est simplement définie de façon massique (f_c^w) ou volumique (f_c^v) par les relations suivantes [3.20]:

$$f_c^w = \frac{W_c}{W_c+W_a} * 100\% \qquad (3.1)$$

$$f_c^v = \frac{V_c}{V_c+V_a} * 100\% \qquad (3.2)$$

où W_c et V_c sont respectivement la masse et le volume de la phase cristalline, W_a et V_a étant ceux de la phase amorphe. En général les valeurs de f_c^v et f_c^w sont très proches. Cependant, considérant que les zones cristallines interviennent plutôt par leurs volumes dans la perméation, nous préférerons donc utiliser la fraction volumique f_c^v .

A) Méthode pycnométrique [3.20]:

C'est une méthode classique et simple. Elle est basée sur la différence de masses volumiques entre les zones cristallines et amorphes. Supposons que la variation de masse volumique en fonction de la composition est linéaire , donc on a:

$$\rho = f_c^v \rho_c + (1 - f_c^v) \rho_a \qquad (3.3)$$

soit

$$f_c^v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \qquad (3.4)$$

ρ_c et ρ_a étant les masses volumiques du PVA 100% cristallisé et amorphe, soient 1,347 et 1,269 g/cm^3 [3.21], respectivement.

La masse volumique de l'échantillon ρ d'un film soigneusement séché peut être mesurée soit en utilisant une méthode de gradient de densité dans un mélange liquide de masse

volumique connue [3.22] et ne gonflant pas le polymère (par exemple, dichloro-1,2-éthane + trichloro-1,1,1-éthane), soit à l'aide d'un pycnomètre électronique.

B) Méthode d'analyse thermique différentielle (DSC) [3.20]

La DSC est fréquemment utilisée pour étudier la transition solide-liquide des cristaux dans un polymère. Connaissant la chaleur de fusion de l'échantillon mesurée par intégration du pic exothermique correspondant, on peut calculer le taux de cristallinité de l'échantillon:

$$f_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_c}\ 100\% \qquad (3.5)$$

ΔH et ΔH_c étant respectivement les enthalpies de fusion de l'échantillon et du PVA cristallisé à 100% , soit 141,7 J/g [3.23]. Cette valeur est très différente selon la méthode de mesure [3.24]

C) Méthode spectroscopique infrarouge (FTIR)

Les pics caractéristiques du spectre infrarouge du PVA et leurs assignations probables sont présentés dans le tableau A.1 (annexes 1) [3.25] dont l'un relatif à la cristallinité du polymère se situe à 1142 cm^{-1}, un pic assigné par Tadokoro et coll. à la vibration d'élongation de liaison C-C-C [3.26] (assigné à celle de C-O-C par Krimm [3.27]). Tadokoro et coll. [3.26] ont discerné une relation linéaire entre la cristallinité du PVA et la densités optiques du pic à 1146 cm^{-1} (ou 1142 cm^{-1}). Kenney propose la formule suivante pour calculer la cristallinité du PVA [3.15]:

$$f_c = 92\ \frac{I_{1142}}{I_{1425}} - 18 \qquad (3.6)$$

où I_{1142} et I_{1425} sont respectivement les densités optiques des pics à 1142 cm^{-1} et 1425 cm^{-1}. Ce dernier est assigné à la vibration de déformation du groupe CH_2 et utilisé comme référence interne.

L'inconvénient de cette méthode est la difficulté de déterminer correctement la ligne de base, ceci induit souvent des erreurs systématiques dans le calcul. Pour cette raison nous avons décidé de mesurer l'aire des pics dont le maximum se trouvant à 1140 cm^{-1} (entre 1149 cm^{-1} et 1134 cm^{-1}) et à 1425 (entre 1510 et 1386 cm^{-1}) au lieu de calculer les densités optiques, nous obtenons ainsi des résultats cohérents avec ceux obtenus par densimétrie.

D) Méthode par diffraction de rayon X à grande angle (WAXD) [3.20]

Du fait de l'existence d'un ordre dans les trois directions de l'espace, les cristaux ont la propriété de diffracter les rayons X en donnant des voies caractéristiques. La diffraction des rayons X apparaît donc comme une méthode de choix pour l'étude de la cristallinité dans un matériau donné.

D'après la loi de Bragg, la diffraction des rayons X à un angle incident θ par un cristal ayant une période d entre ses deux plans est donnée par:

$$2d \sin \theta = n\lambda \qquad (3.7)$$

où n est un nombre entier, λ est la longueur d'onde des rayons X (λ = 1,542 Å).

Pour un échantillon cristallin donné, des pics de diffraction correspondants peuvent être décelés dans le diffractogramme. Le pic cristallin du PVA qui se trouve vers 2θ = 19,5° est constitué en fait de deux pics à 2θ = 19,2° (4,6Å, réflexion de $10\bar{1}$) et 19,9° (4,4Å, réflexion de 101) [3.17]. En supposant que l'intensité du pic cristallin est proportionnelle au taux de phase cristalline et que celle du halo amorphe est proportionnelle au taux de phase amorphe entre deux valeurs angulaires θ_1 et θ_2 du diffractogramme I(θ) (Fig. 3.3) (méthode de Hermans et Weidinger [3.20]), on obtient la relation suivante:

$$I_c = p f_c \qquad (3.8)$$

$$Ia = q f_a = q (1 - f_c) \qquad (3.9)$$

où I_c et I_a sont les aires des pics cristallins et de halo-amorphes, p et q sont des constantes pour un polymère donné. Ces dernières sont calculées grâce à la relation $I_c = p - \frac{p}{q} I_a$ en effectuant des diffractogrammes d'échantillons de différents taux de cristallinité. On peut ainsi calculer le taux de cristallinité par l'équation suivante:

$$f_c = \frac{1}{1 + \frac{T_a}{I_c}\frac{q}{p}} \qquad (3.10)$$

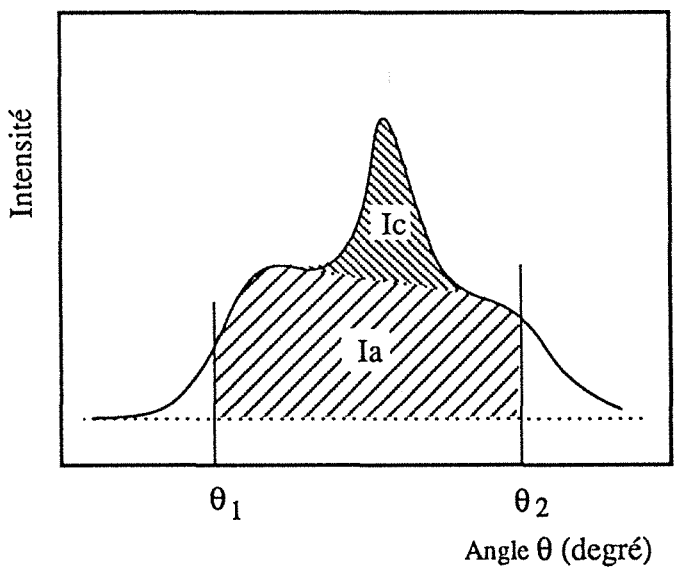


Figure 3.3:
Représentation schématique de la méthode de Hermans et Weidinger

3.1.3. Influence de la nature du PVA et des conditions de traitements sur la cristallinité

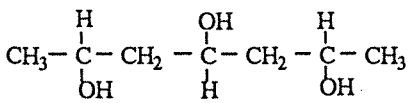
La cristallinité du PVA dépend de sa stéréorégularité et de son taux d'hydrolyse, il est donc possible de la modifier par divers traitements appliqués après la fabrication d'un film.

Les différentes méthodes de polymérisation, permettent d'obtenir des polymères ayant différents types de stéréorégularité: syndiotactique, Hétérotactique, isotactique (Fig 3.4). Par exemple entre 100 et 180°C, la cristallisation se produit selon l'ordre suivant: syndiotactique >

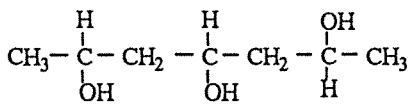
atactique > isotactique [3.25]. Puisque les échantillons commerciaux que nous avons utilisés sont des mélanges stéréospécifiques, nous n'avons pas tenu compte de cette influence dans nos discussions.

A l'exception de la constitution chimique et de la stéréorégularité d'un polymère, les traitements thermiques ainsi que l'action de solvants modulent également la cristallinité. D'après la littérature il existe une relation linéaire entre le taux de cristallinité et la température de traitement thermique [3.26]. La cristallisation est tellement rapide que la cristallinité ne change plus après quelques minutes de traitement. Le traitement thermique à haute température en présence d'oxygène s'accompagne souvent d'oxydation ainsi que de réticulation et de dégradation du polymère. Au-dessus de 180°C, la dégradation devient importante [3.26].

Syndiotactique



Hétérotactique



Isotactique

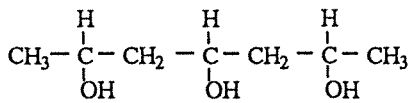


Figure 3.4:

Représentation schématique des stéréorégularité du PVA

Un échantillon de PVA ayant été mis en contact avec un solvant organique, voit également son taux de cristallinité se modifier. Ce phénomène dit "cristallisation induite par solvant", se rencontre souvent dans d'autres polymères semi-cristallins comme le poly (téréphtalate d'éthylène glycol) [3.29-3.32], et joue un rôle important lors de la pervaporation car la membrane est en contact direct avec la solution à traiter. Cette modification de cristallinité provoque des changements de perméation et de sélectivité du film en question.

3.2. Effet de traitement thermique sur la cristallisation du PVA

La variation du taux de cristallinité en fonction des températures de traitement des échantillons en PVA est représentée sur la figure 3.5. La variation du taux de cristallinité en fonction de la température de traitement est pratiquement linéaire entre 60°C à 170°C, comme on le présente dans la littérature [3.26].

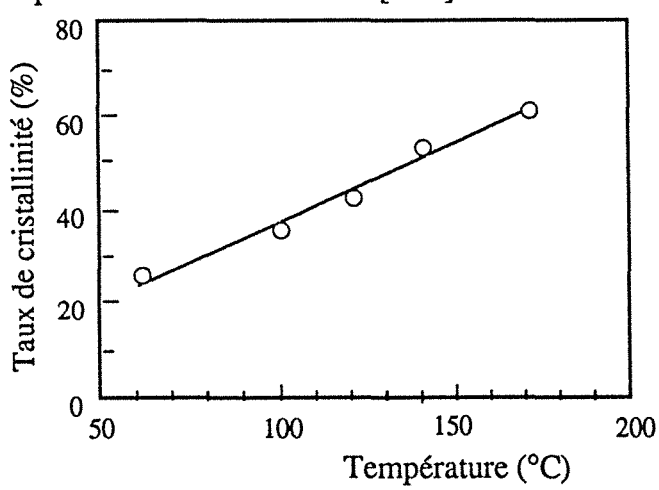


Figure 3.5:

Taux de cristallinité des membranes de PVA en fonction des températures de traitement.

Durée de traitement: 30 min.

	Température (°C)			
	60	120	140	170
f_c (%)	25,9	41,8	52,6	61,6

3.3. Effet de solvant sur la cristallisation du PVA

En pervaporation, les membranes sont en contact direct avec les solutions à traiter. Sous l'action de celles-ci, une modification de structurale du polymère peut se produire. Nous l'avons observé au cours de la perméation d'un solvant organique à travers une membrane en PVA.

Une courbe typique de perméation en régime transitoire d'un liquide à travers une membrane en fonction du temps est représentée dans la figure 3.6. On remarque que le flux de perméation atteint une valeur constante après un régime transitoire de diffusion, ceci correspond à une diffusion en régime stationnaire (Fig. 3.6a). Cette situation est en général observée lorsque le pénétrant ne développe que de très faibles interactions avec le polymère, ce dernier ne subit donc aucun changement structurel au cours de la diffusion, comme c'est le cas par exemple, lors de la perméation de l'éthanol dilué dans l'eau à travers une membrane en Silicone [3.33].

Par contre, si les interactions polymère-pénétrant sont relativement importantes, il se produit alors un gonflement de la membrane au cours de transfert qui conduit à une augmentation de la perméabilité, très aisément observable (Fig. 3.6b).

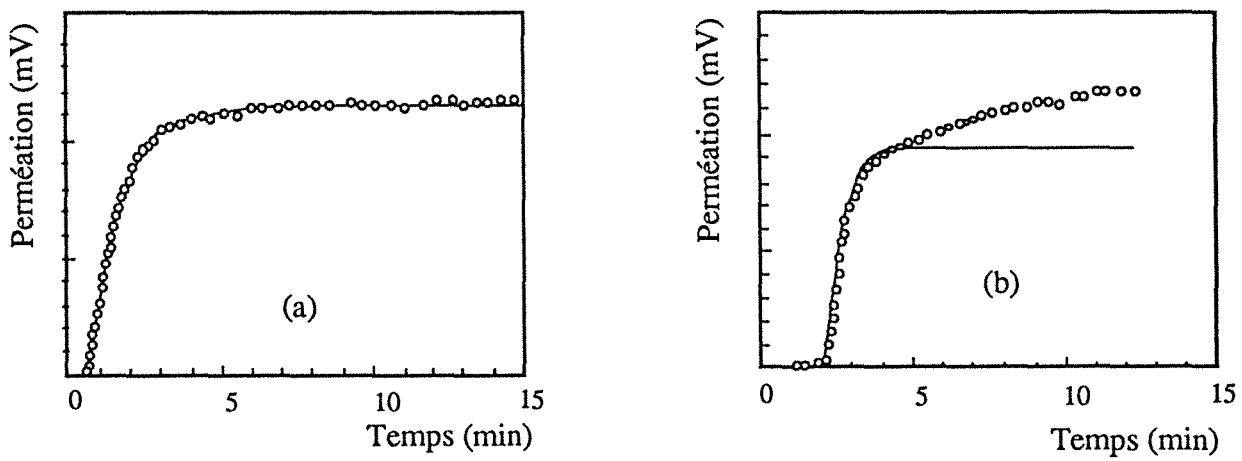


Figure 3.6: Perméation différentielle d'une solution d'éthanol très riche en eau à travers des membranes en Silicone (a) et en PVA (b)

La perméation de l'éthanol, ainsi que celle d'autres alcools tel le propanol-2 à travers un film en PVA apparaît avoir comme très complexe. En effet, dans un premier temps on observe un régime transitoire de diffusion, la perméation augmentant en fonction du temps jusqu'à un maximum, puis dans un second temps elle diminue peu à peu jusqu'à atteindre un état stationnaire. Un phénomène analogue est également observé lors de la perméation de l'acétate d'éthyle et de l'heptane (Fig. 3.7). Il correspond à un changement de structure dans le polymère mis en contact avec un solvant, changement qui conduit à un ralentissement de la diffusion du solvant à travers la membrane. De plus, on remarque que le régime de perméation en état stationnaire n'est pas corrélé à sa valeur maximale. Cela signifie que les influences des solvants sur la variation de structure du polymère sont différentes. Pour bien comprendre ce phénomène,

nous avons développé une étude à l'aide de la spectroscopie infrarouge sur des films qui ont subis la perméation de divers solvants. Nous avons focalisé notre attention sur la variation de la bande à 1142 cm^{-1} qui correspond à la cristallinité du PVA et nous avons trouvé qu'elle augmente sensiblement par rapport à ce qui est mesuré avant perméation (Fig. 3.8). Ceci montre clairement que le phénomène observé est relatif à une variation de structure supramoléculaire de la membrane, notamment à une modification de cristallinité.

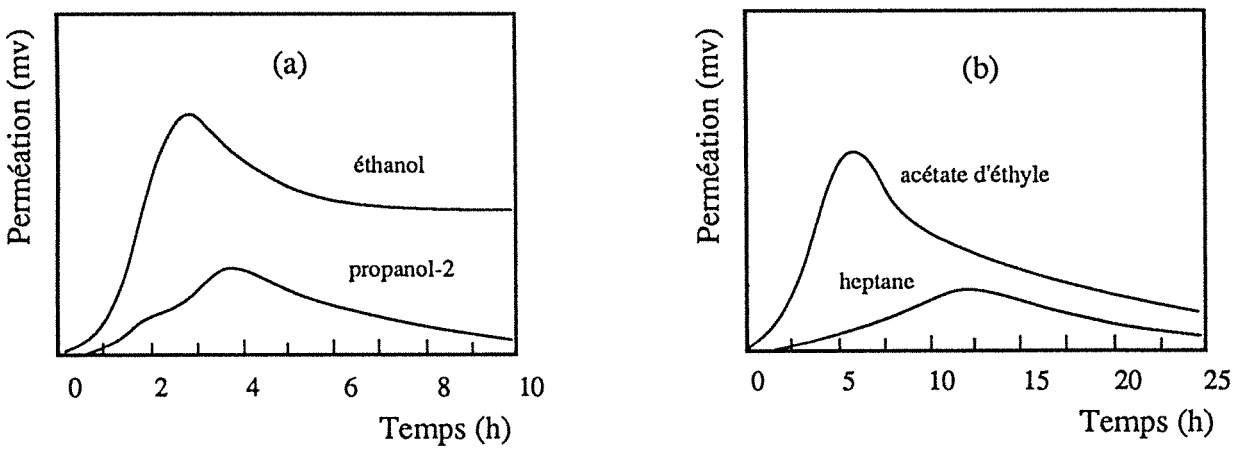


Figure 3.7: Perméation à 30°C de différents solvants à travers une membrane en PVA, ayant un taux de cristallinité de 30%, en fonction du temps

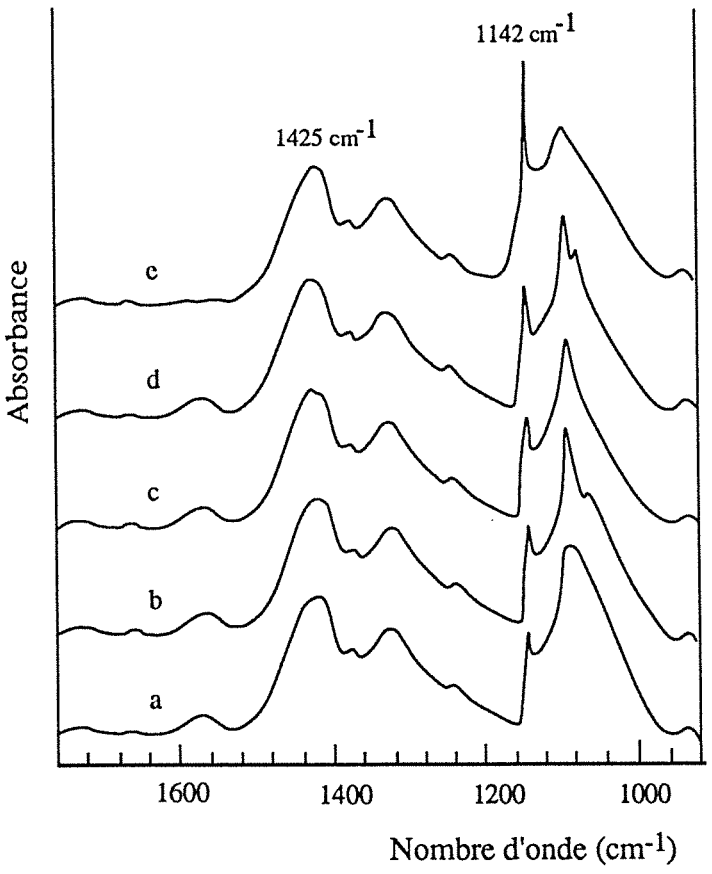


Figure 3.8:
Spectres infrarouges du PVA100 avant (a) et après la perméation à 30°C. de divers solvants: éthanol (b); heptane (c); propanol-2 (d) et acétate d'éthyle (e)

La cristallisation des matériaux macromoléculaires est un processus relativement lent comparé à celle des petites molécules; cette différence est due à l'enchevêtrement des chaînes et à la haute viscosité du système. A une température inférieure à Tg, les segments sont complètement "figés", et la cristallisation peut se poursuivre très lentement durant un temps infini. Par ailleurs, les solvants absorbés dans un polymère le plastifient très souvent; ceci favorise la mobilité des segments et fait baisser la température de transition vitreuse du polymère. Cet abaissement de Tg dépend fortement de la quantité de solvant absorbée. Cependant, les solvants que nous citons ici, ne sont pas de bons solvants pour le PVA et leur solubilité dans ce dernier, à 30°C, est si faible (< 1% en masse) que la Tg du polymère reste constante. Nous pensons donc que cette augmentation de cristallinité est due ici à l'effet de "cristallisation induite par solvant" [3.29]. On peut l'expliquer par une concentration locale d'un solvant dans des microzones du polymère où la teneur en solvant est suffisamment élevée pour que les segments puissent s'arranger, s'ordonner, c'est-à-dire cristalliser. Les solvants repoussés par les cristaux formés se concentrent ailleurs, ce qui permet à la cristallisation de continuer.

L'effet de divers solvants sur la cristallisation du PVA est différent. Si par exemple, on envisage la variation de cristallinité en fonction des paramètres de solubilité des solvants en question, on remarque un maximum vers $\delta = 18{,}6$ $(J/cm^3)^{1/2}$, c'est-à-dire pour la valeur du paramètre de solubilité de l'acétate d'éthyle (Tab. 3.1). Bien que l'éthanol ait une structure semblable à celle du PVA et soit un bon solvant pour ce dernier par rapport à l'ester, la modification du taux de cristallinité est faible.

Tableau 3.1: Relation entre les valeurs des paramètres de solubilité de certains solvants et la cristallinité du PVA mesuré suite au contact avec ces solvants à 30°C pendant 24 heures

Solvants	Paramètres de solubilité δ $(J/cm^3)^{1/2}$	Cristallinité %
-	25,8	30
Ethanol	26,0	42,3
Propanol-2	23,5	61
Acétate d'éthyle	18,6	70
Heptane	15,1	45

Il est raisonnable de penser que la cristallisation induite par solvant nécessite une agrégation des molécules de solvant dans le polymère pour parvenir à la concentration locale requise. Si les molécules de solvant sont trop dispersées, ceci même quand la sorption est importante, le dégrée d'agrégation n'est pas suffisant pour que la cristallisation puisse avoir lieu. Dans le cas de l'éthanol, qui développe des interactions avec les groupes hydroxyles du PVA les molécules absorbée tendent à se distribuer de façon monomoléculaire autour des sites

actifs du PVA. De plus les molécules d'éthanol agissent comme une barrière entre les sites hydroxyles du PVA, diminuant ainsi ses interaction intramoléculaires. Ce phénomène défavorise également la cristallisation du polymère. Si cette interaction est encore plus forte, comme avec l'eau par exemple, au lieu de favoriser la cristallisation, ceci produit une diminution de la cristallinité. Dans ces conditions, les cristaux les moins développés sont "détruits" par l'eau (Fig. 3.9).

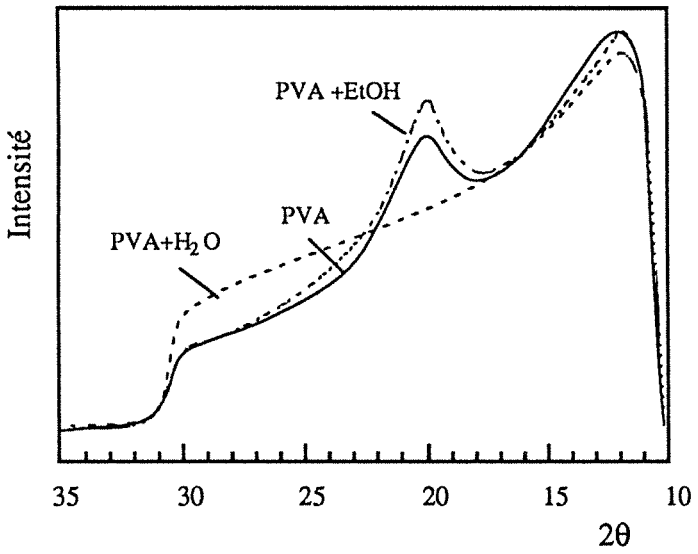


Figure 3.9:
Diffractogramme d'un échantillon en PVA de cristallinité de 30% gonflé par l'éthanol pur ou par l'eau. (à 30°C)

Par contre, en ce qui concerne l'heptane, très mauvais solvant du PVA, sa sorption dans le polymère est si faible qu'il est difficile d'atteindre la concentration locale critique. Seul les solvants ayant une certaine polarité peuvent satisfaire aux conditions demandées.

Lors de la perméation du solvant, les cristallites agissent comme une barrière quasi-imperméable, car les molécules pénétrantes sont exclues de ces zones denses. Elles jouent également le rôle de points de réticulation, diminuant le gonflement des zones amorphes du polymère ainsi que la solubilité et la diffusivité du solvant à travers la membrane (effet de tortuosité).

Bien que la cristallinité ne change que très peu lorsque la membrane en PVA se trouve en contact avec l'éthanol, ces effets induits se manifestent tout de même au cours de la pervaporation (Fig. 3.10). C'est en effet une des raisons pour lesquelles on observe souvent une diminution du flux de perméation et une augmentation de sélectivité au cours du temps.

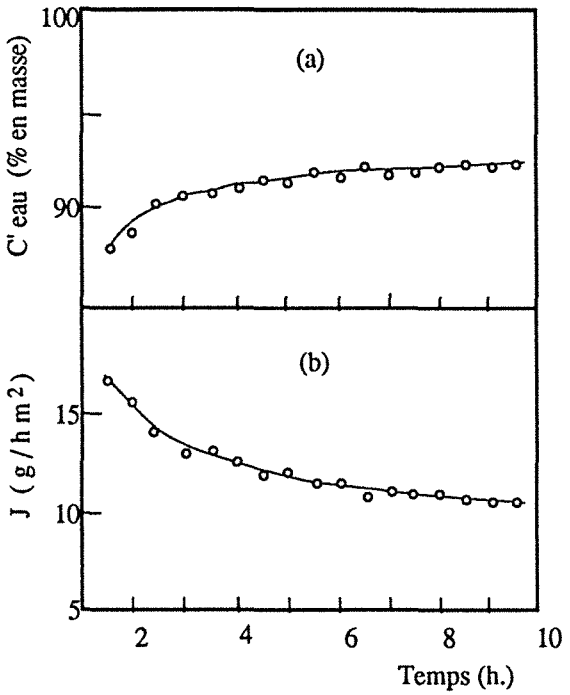


Figure 3.10:
Variations de teneur en eau dans le perméat C', et de flux de perméation J, en fonctions du temps de pervaporation d'un mélange eau-éthanol (10/90 en masse) à 30°C, à travers une membrane en PVA de cristallinité 30%.
Epaisseur de la membrane: 30µm

3.4. Effet de la cristallinité sur les propriétés du PVA

3.4.1. Solubilité

La dissolution d'un polymère dans un solvant se produit spontanément exclusivement si la variation d'enthalpie libre est négative: $\Delta G_m<0$ [3.34], c'est-à-dire:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\,\Delta S_m < 0 \qquad (3.11)$$

où T est la température de dissolution (en K), ΔS_m est la variation d'entropie de mélange et ΔH_m l'enthalpie de mélange (ou de dissolution). Puisque la dissolution d'un polymère s'accompagne toujours d'une augmentation de l'entropie: $\Delta S_m>0$, donc le signe de ΔG_m dépend du terme enthalpique ΔH_m. La plupart des polymères hydrophiles développant de fortes interactions avec les solvants polaires, présente une enthalpie de mélange négative (exothermique), leur dissolution est alors spontanée.

L'eau est un bon solvant pour le PVA, Les interactions qui se développent entre ces deux entités sont de type liaisons hydrogène, donc fortes. Cependant, il est bien connu que la dissolution dans l'eau du PVA totalement hydrolysé n'est pas facile, et un chauffage vers 100°C est souvent indispensable.

La dissolution ou le gonflement du PVA dans l'eau consiste en des ruptures de liaisons hydrogène polymère-polymère et eau-eau, puis en la formation de nouvelles liaisons hydrogène polymère-eau. La chaleur de mélange ΔH_m dépend donc du gain d'énergie entre ces deux états. Oya démontre [3.35] que ce procédé est athermique vers 55°C, exothermique en dessous et endothermique au-dessus. Il montre qu'un échantillon en PVA ayant un degré de polymérisation de 1400 présente une valeur de ΔH_m=-40,9 J/g à 30°C. Cette valeur est plus

élevée pour des échantillons contenant des groupes acétyles jusqu'à une teneur de 20% en mole, ceci est dû au faible taux de cristallinité résiduel [3.35].

La solubilité du PVA totalement hydrolysé dans la solution aqueuse dépend sensiblement du taux de cristallinité [3.36]. Par exemple, un échantillon ayant un taux de cristallinité supérieur à 50% (échantillon traité en dessous de 140°C pendant 30 minutes) se dissout uniquement dans un mélange eau-éthanol contenant plus de 80% en masse d'eau à 60°C, tandis qu'un autre échantillon de plus faible cristallinité est déjà parfaitement soluble dans une solution contenant 60% en masse d'eau (Fig. 3.11). En ce qui concerne le gonflement, on peut s'apercevoir qu'il augmente lorsque le taux de cristallinité diminue. De plus lors de la sorption d'un mélange eau-éthanol dans un échantillon en PVA à 30°C, il semble que le gonflement de la membrane en fonction de la cristallinité suive une relation pratiquement linéaire (Fig. 3.12), quelle que soit la concentration du mélange. C'est-à-dire que la solubilité des solvants ne dépend que des parties amorphes, soit $S = KS_a$, où S_a est la solubilité dans la phase amorphe. Ceci est cohérent avec l'hypothèse de l'imperméabilité des zones cristallines au solvant.

Les interactions intramoléculaires établies par les liaisons hydrogène dans le PVA sont très fortes. Si on conserve une solution aqueuse, les molécules de PVA tendent à se regrouper pour former des rouleaux de gel. Dans les zones cristallines, les segments des chaînes sous l'action des liaisons hydrogène s'arrangent d'une façon très régulière, constituant ainsi des cristallites denses, stables, imperméable au solvants, et agissant comme des charges inertes. La diminution de solubilité et de gonflement d'un échantillon de haute cristallinité est donc indubitable. Dans l'industrie, le traitement thermique est une méthode fréquemment adoptée afin d'améliorer la résistance à l'hydratation du polymère en question.

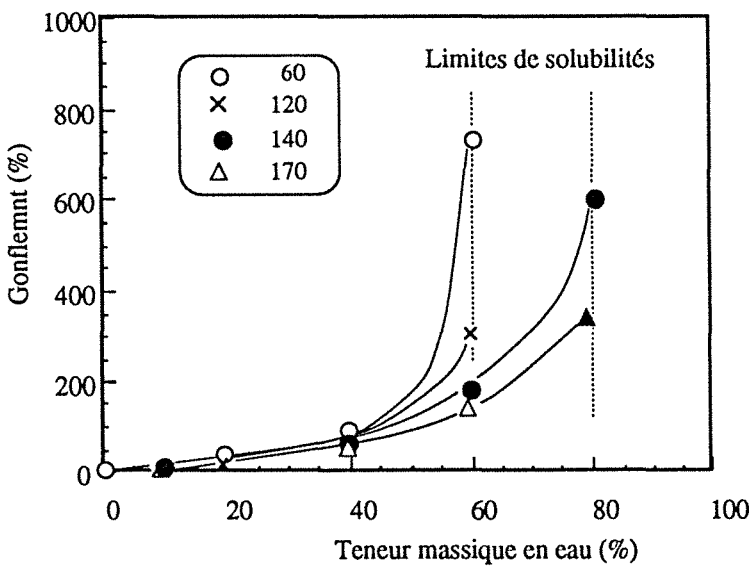


Figure 3.11:
Gonflement des membranes en PVA traitées à différentes températures dans un mélange eau-éthanol à 60°C

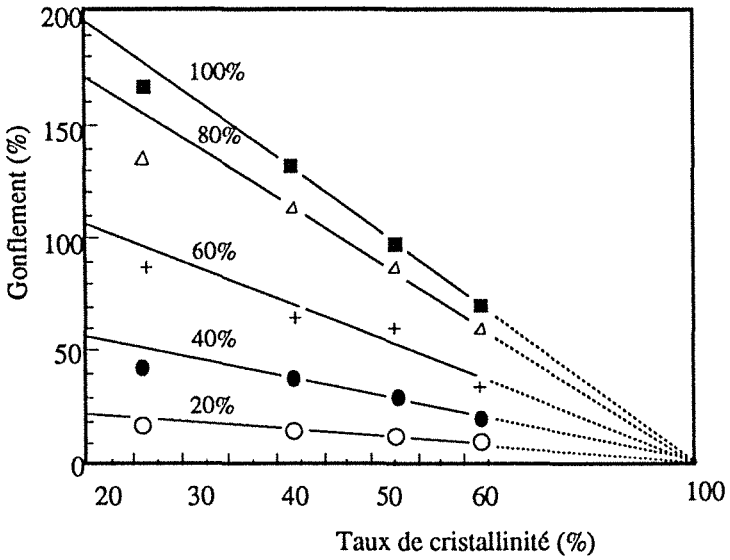


Figure 3.12:
Gonflement de membranes en PVA de divers taux de cristallinité à 30°C dans un mélange eau-éthanol de différentes teneurs en eau

3.4.2. Diffusivité

La sorption et la diffusion de vapeurs d'eau pure ou de vapeur d'éthanol dans des films minces de PVA différents par leur taux de cristallinité ont été étudiées systématiquement par L. Perrin [3.37]. Il a montré que le coefficient de diffusion de ces deux pénétrants est d'autant plus faible que l'échantillon est plus cristallin. Par ailleurs, la diffusivité limite de l'eau dans le polymère est cent fois plus élevée que celle de l'éthanol.

Cependant, ce rapport devient moins important lors de la pervaporation du mélange de ces deux solvants car les effets de couplage interviennent de façon déterminante. La perméation différentielle nous permet pour la première fois d'étudier simultanément les coefficients de diffusion de l'eau et d'un alcool, donc d'apprécier leur couplage au cours de la diffusion.

Les variations du coefficient de diffusion de l'eau et de l'éthanol en fonction de la teneur en eau dans le milieu liquide à travers des membranes ayant différents taux de cristallinité sont présentées sur la figure 3.13.

En accord avec les conclusions tirées des cinétiques de sorption [3.37], on constate que les coefficients de diffusion de l'eau et de l'éthanol sont d'autant plus faibles que le film de PVA est plus cristallin. Il en est ainsi quelle que soit la composition du mélange et l'on peut expliquer cette évolution en considérant que ces domaines microcristallins sont imperméables aux deux pénétrants [3.11]. Les cristaux se comportent comme une charge dispersée dans le polymère et allongent par tortuosité le parcours de migration du perméat. Par ailleurs, les segments de chaînes reliant les domaines cristallins sont soumis à des contraintes qui réduisent leurs possibilités de déformation. Ils constituent donc un milieu plus rigide qu'une phase amorphe complètement relaxée et opposent à la diffusion des migrants, une résistance accrue. C'est pourquoi la cristallisation provoque la diminution de la diffusivité. Le coefficient de diffusion D à travers un polymère semi-cristallin peut être déduit du coefficient de diffusion D_a dans les zones amorphes, du facteur de tortuosité τ et du facteur d'immobilisation β du polymère en utilisant l'expression:

$$D = \frac{D_a}{\tau\beta} \qquad (3.12)$$

En général, τ augmente avec la cristallinité, β dépend de la taille des pénétrants. Cependant, cette équation ne tient pas compte des tailles et formes des cristaux; elle ne correspond que rarement aux résultats expérimentaux.

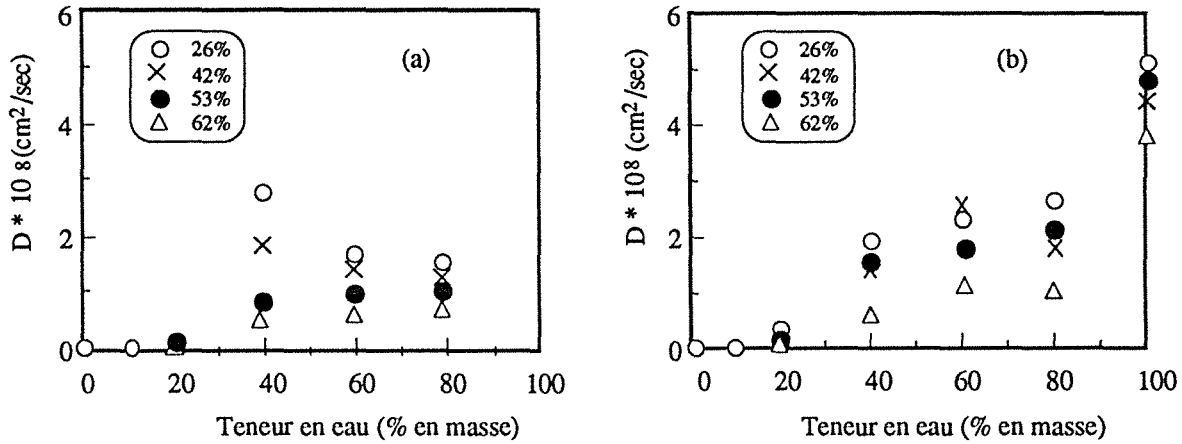


Figure 3.13: Variation du coefficient de diffusion de l'éthanol (a) et de l'eau (b) en fonction de la teneur en eau dans la charge à 30°C à travers des membranes en PVA100 de différents taux de cristallinité

Quand on étudie la variation des diffusivités en fonction de la composition de la charge, on constate que les coefficients de diffusion de deux composants augmentent avec la teneur en eau. L'accroissement de la diffusivité de l'eau avec son activité semble tout à fait normale et est conforme à ce que l'on déduit de la cinétique de sorption de la vapeur d'eau. Par contre il est surprenant d'observer que la diffusivité de l'éthanol diminue quand son activité augmente (Fig. 3.14). Cette anomalie, qui est particulière aux charges liquides, suggère que lors du transport, l'alcool est vraisemblablement entraîné par l'eau du fait des interactions fortes qui s'exercent entre les constituants du mélange.

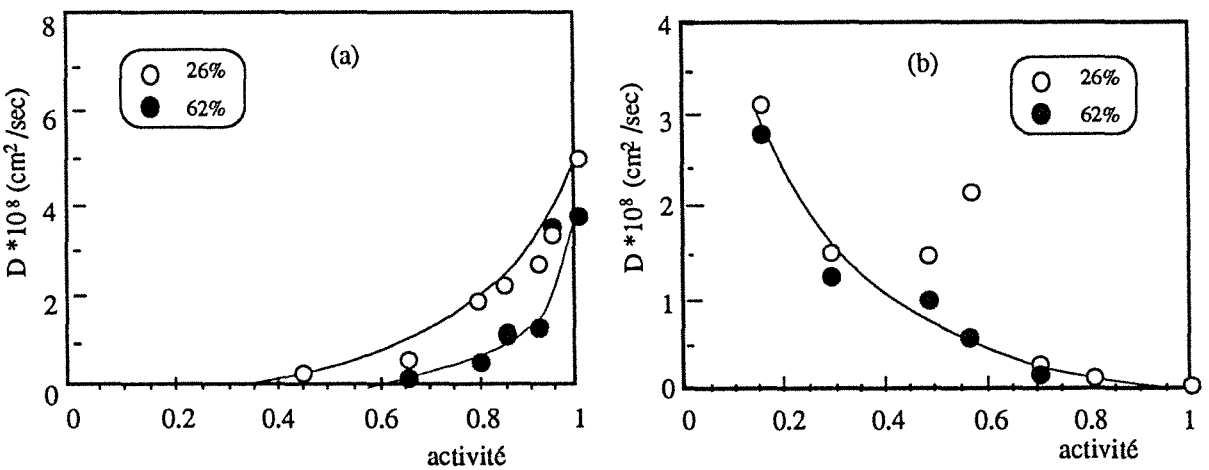


Figure 3.14: Variation du coefficient de diffusion de l'eau (a) et de l'éthanol (b) en fonction de leur activité

Lorsque la membrane n'est pas très sélective ou qu'elle est très gonflée, les deux pénétrants, plus ou moins associés l'un à l'autre, traversent simultanément la barrière. Cet entraînement réciproque est communément désigné sous le nom de couplage diffusionnel.

L'alcool polyvinylique est le type même du polymère hydrophile préférentiellement perméable à l'eau. Les interactions PVA-eau sont plus fortes que celles qui s'exercent entre le polyalcool et l'éthanol ou entre l'éthanol et l'eau. Ces contraintes spécifiques n'interviennent toutefois qu'à courte distance entre des molécules voisines. Les effets liés à leur inégales intensités ne se manifestent donc nettement que dans les zones peu gonflées de la membrane. Les essais de sorption montrent que le PVA absorbe une quantité négligeable d'éthanol pur, mais dès que la teneur en eau dans la solution augmente, la sorption devient importante (Fig 3.11). Le gonflement du polymère varie exponentiellement avec la teneur en eau. Quand la teneur en eau dans la charge est élevée, le couplage devient plus important, et donc l'éthanol entraîné par l'eau voit son coefficient apparent de diffusion D_{EtOH} se rapprocher de celui de l'eau D_w. En opérant séparément avec de l'eau ou de l'alcool purs, on trouve que D_w est environ mille fois plus élevé que D_{EtOH}. Lorsque les deux coefficients sont mesurés simultanément à partir d'un mélange, le résultat est très différent. En effet, ils se rapprochent et deviennent apparemment du même ordre de grandeur. Il s'agit là encore d'une preuve de l'existence d'un transport couplé des deux composants, phénomène qui réduit la sélectivité de diffusion.

Il est donc intéressant de décrire avec précision l'évolution des deux coefficients de diffusion en fonction de la composition de la charge. Nos mesures montrent qu'ils sont compris entre 10^{-11} et 10^{-10} cm^2/s quand la teneur en eau est inférieure à 20% en poids. En présence de mélanges plus riches en eau, les deux diffusivités atteignent 10^{-8} cm^2/s pour devenir ensuite invariables.

Cette variation discontinue nous conduit à expliquer le phénomène en considérant l'état d'association de l'eau dans la membrane.

Dans le chapitre précédent, nous avons discuté des différents états d'association de l'eau dans une membrane hydrophile et supposé que l'eau liée non-cristallisable forme la première couche d'hydratation des sites actifs. Il est donc raisonnable de penser que sa diffusion sous l'influence de la force d'attraction des sites est difficile, tandis que l'eau cristallisable subit des interactions moins fortes et sa diffusion doit être plus facile. (Nous considérons identiques les coefficients de diffusion de l'eau liée cristallisable et de l'eau libre car il est impossible de les distinguer en diffusion à cause de leur mobilité équivalente).

L'état d'association de l'eau dépend de la quantité d'eau absorbée dans le polymère. La première absorption d'eau est constituée tout d'abord d'eau non-cristallisable jusqu'à la saturation des groupes hydrophiles du polymère, après quoi, cette teneur reste constante. En ce qui concerne le PVA, elle se situe entre 20 - 25% en masse selon la cristallinité de l'échantillon, soit environ une molécule par site actif dans les zones amorphes, en tenant compte de l'imperméabilité des zones cristallines (Fig. 3.15).

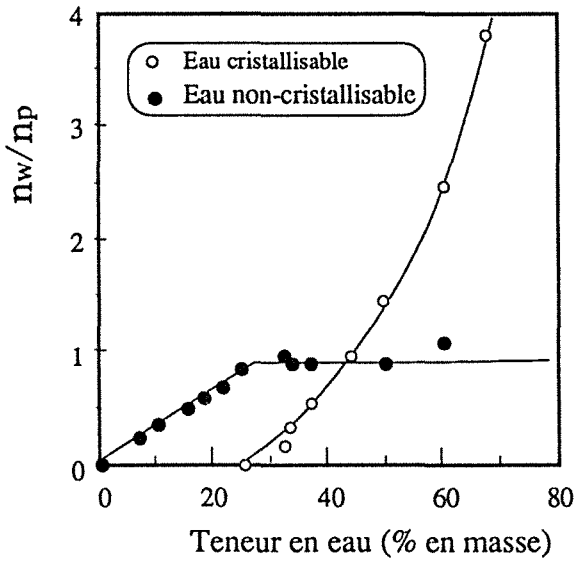


Figure 3.15:
Rapport molaire de l'eau non-cristallisable et de l'eau cristallisable sur les motifs unitaire du PVA100 ayant taux de cristallinité à 26%

La sorption isotherme (à 30°C) de mélanges eau-éthanol dans des échantillons de PVA de divers taux de cristallinité montre que la teneur en eau dans la membrane de taux de cristallinité inférieur à 59% dépasse ce seuil de la teneur à saturation en eau non cristallisable lorsque les membranes sont disposées dans une solution d'éthanol contenant 40% d'eau en masse (Fig. 3.16). L'étude, par DSC, d'un échantillon de PVA contenant 26 % de cristallinité nous a permis d'observer que la transition de phase du liquide absorbé apparaît uniquement pour des teneurs en eau dans le mélange supérieures à 30% en masse (Fig. 3.17). On peut donc penser qu'il existe l'eau liée cristallisable dans la membrane au delà de cette concentration, et que le coefficient de diffusion que nous observons doit être attribué à l'eau liée cristallisable.

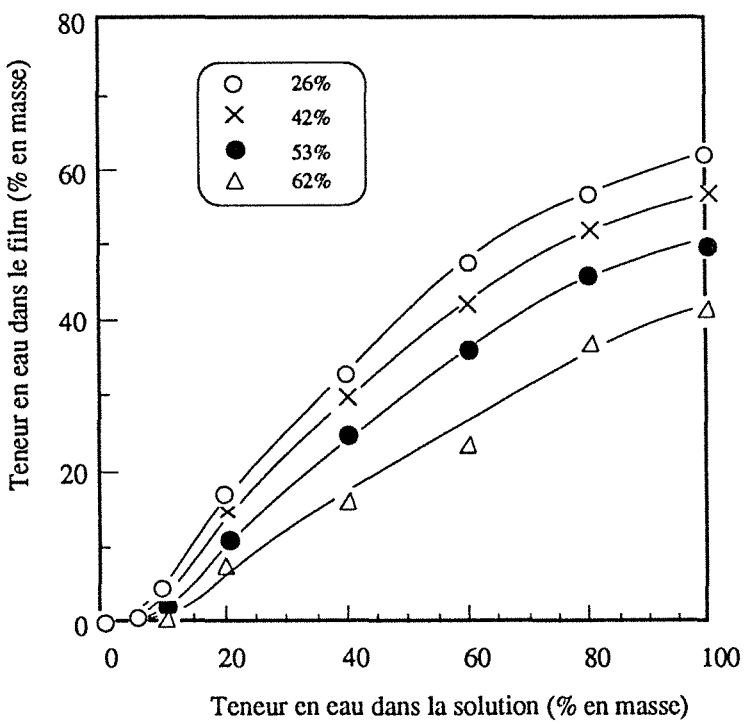


Figure 3.16:
Gonflement des membranes en PVA de différents taux de cristallinité dans un mélange eau-éthanol à 30°C.

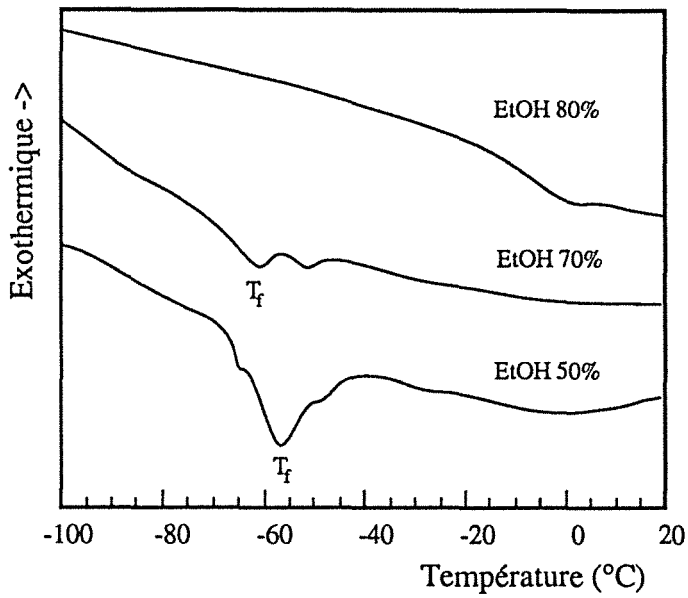


Figure 3.17:
Thermogramme DSC du PVA100 gonflé à 40°C dans des mélanges eau-éthanol de différentes teneur en eau.
Vitesse de chauffage: 10°C/min

3.4.3. Propriétés de pervaporation

La membrane en PVA est très sélective à l'eau pour la séparation des mélanges organiques aqueux, mais elle est insuffisamment perméable pour une application industrielle. Par exemple, le flux de perméation ne représente que quelques dizaines de g/h m^2 lorsqu'on traite un mélange azéotropique eau-éthanol par une membrane en PVA de 30µm à 60°C. Avec l'augmentation du taux de cristallinité de la membrane, le flux diminue encore, alors que la sélectivité s'améliore (Tab. 3.2).

Tableau 3.2: Fractionnement d'un azéotrope eau-éthanol à 60°C par des membrane en PVA ayant différents taux de cristallinité. Epaisseur de membrane: 30µm.

Membrane	Cristallinité (%)	C'_{eau} (% en masse)	J' (g/h m^2)
PVA (60°C)	25,9	90,3	8,2
PVA (120°C)	41,8	91,0	3,5
PVA (140°C)	52,6	95,0	0,7
PVA (170°C)	61,6	>98	0,02

Les performances en pervaporation des membranes en question sont représentées en fonction de la teneur en eau dans la charge sur la figure 3.18. On observe que la teneur en eau dans le perméat est élevée quand sa teneur dans la charge est faible. Au-dessus de 60% en poids d'eau dans le mélange, la membrane de faible taux de cristallinité (traitée à 60°C) n'est plus sélective, tandis que celle qui est traitée à 170°C conserve toujours une haute sélectivité à l'eau. Ceci est raisonnablement dû au fait que le film le moins cristallin gonfle plus fortement, ce qui favorise le couplage entre le transport des deux pénétrants et abaisse la sélectivité de la pervaporation du mélange. En ce qui concerne la variation de la sélectivité de sorption entre 20

et 80% de teneur en eau, il est évident que la dégradation de la sélectivité de pervaporation, dans ce même domaine, est due à des phénomènes de couplage de diffusion (Fig 3.13).

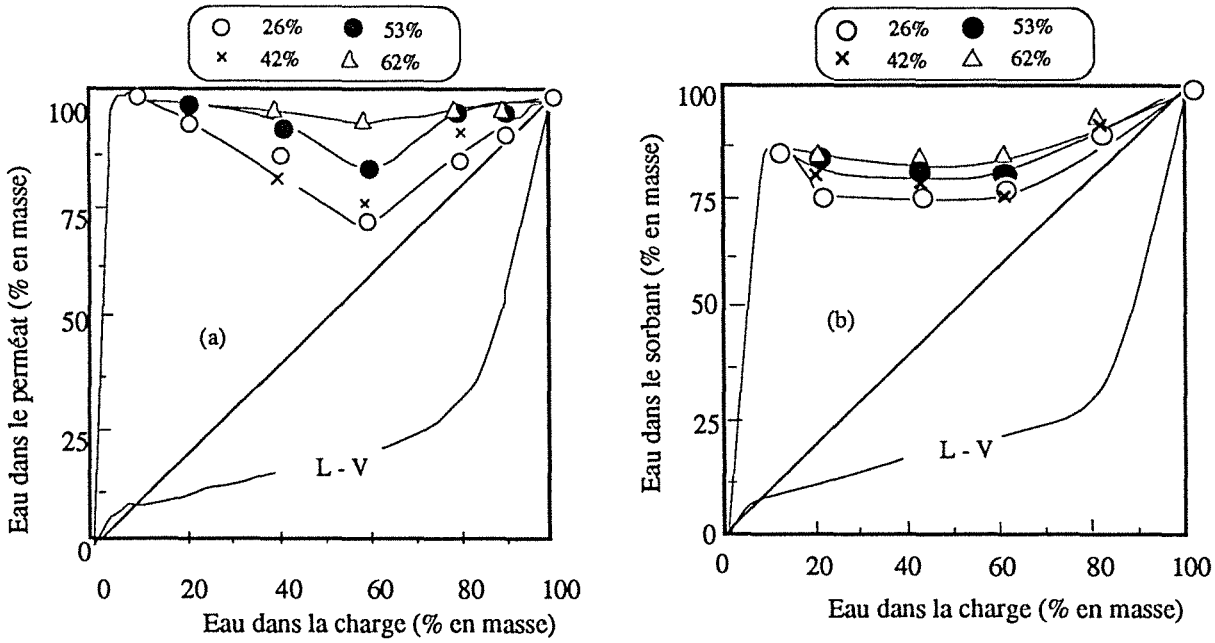


Figure 3.18: Sélectivité de pervaporation (a) et de sorption (b) des membranes en PVA ayant différents taux de cristallinité en fonction de la teneur en eau dans la charge à 30°C.

Considérons maintenant le sorption de l'éthanol dans la membrane (Fig. 3.19), nous constatons que la teneur en éthanol augmente avec la teneur en eau dans le charge et passe par un maximum vers C_0(eau) = 60% en masse. Cela est dû à la présence de l'eau dans la membrane car la sorption de l'éthanol pur est pratiquement nulle. L'éthanol est un solvant polaire et hydrophile, il développe de fortes interactions avec l'eau. Dans une solution aqueuse, il existe sous forme de complexe ou de co-sphère [3.38-3.40], cette dernière forme existant dans une solution diluée. Lorsque la solution est en contact avec une membrane sélective, ces complexes ou co-sphères sont détruites sous action des sites actifs du polymère, car ceux-ci présentent une affinité plus forte à l'eau et l'absorbent préférentiellement. Cependant si la membrane est gonflée, la réactivité des sites polymères décroît, et alors les complexes présent dans le mélange liquide pénètrent simultanément dans la membrane. Ceci signifie que la sorption et la diffusion de l'éthanol dépendent plutôt de la teneur en eau dans la membrane, mais elles sont indépendantes de la teneur propre en éthanol.

D'autre part nous remarquons également que la teneur en éthanol absorbé diminue clairement avec l'augmentation du taux de cristallinité (correspondant à la température de traitement thermique plus élevée), Ce qui a pour effet de diminuer le gonflement et par conséquent augmenter la sélectivité à l'eau.

Le flux de perméation augmente avec la teneur en eau dans la charge et les courbes de flux ressemblent à celles de sorption (Fig. 3.20). Puisque les coefficients de diffusion ne

varient sensiblement plus quand la teneur en eau dans la charge dépasse 40%, l'accroissement de flux de perméation doit plutôt être attribué à une augmentation de la solubilité du mélange dans la membrane.(Fig. 3.20).

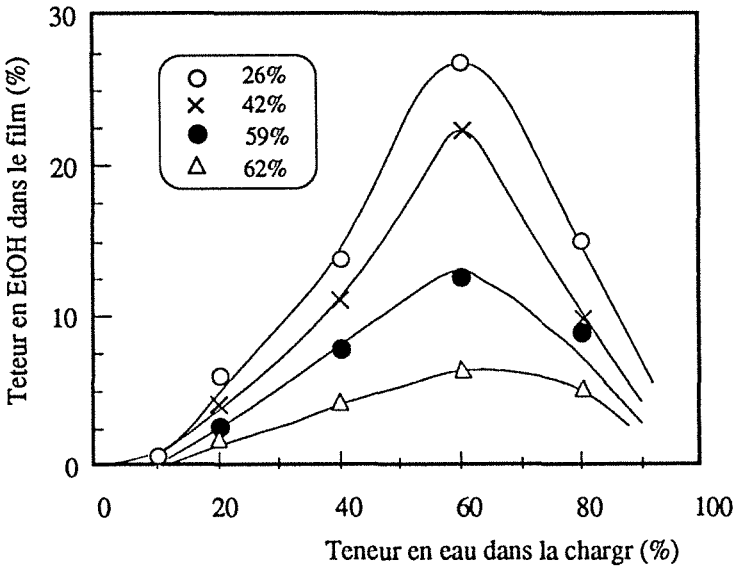


Figure 3.19:
Variation de la teneur en éthanol dans la membrane en fonction de la teneur en eau dans la charge. Sorption isotherme à 30°C

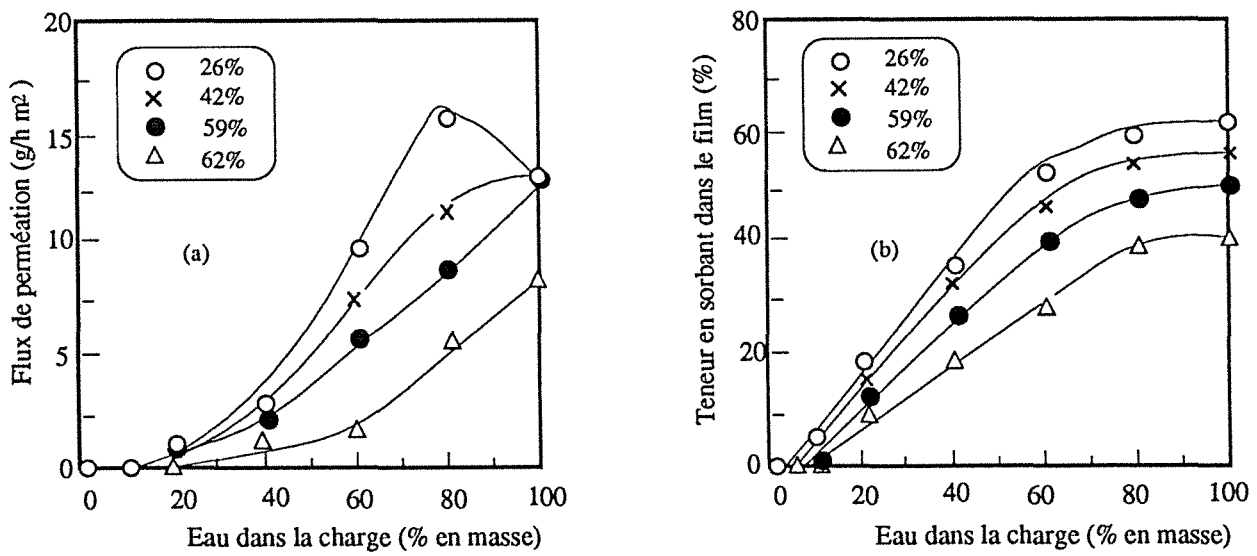


Figure 3.20: Flux de perméation (a) et solubilité (b) du mélange eau-éthanol à travers des membranes en PVA ayant différents taux de cristallinité en fonction de la teneur en eau dans la charge à 30°C.

3.5. Conclusion

L'alcool polyvinylique est un polymère semi-cristallin. Le taux de cristallinité dépend de la stéréorégularité des molécules, de la teneur en groupes acétyle résiduels et du traitement imposé après la fabrication, qu'il soit thermique, mécanique ou de solvatation.

Le taux de cristallinité augmente linéairement avec la température de traitement de la membrane. Lors d'une mise en contact avec des solvants organiques, ce polymère montre une hausse de sa cristallinité. celle-ci est mise en évidence par une étude de spectroscopie infrarouge et par une étude de perméation différentielle dans le solvant concerné.

La cristallinité améliore les propriétés mécaniques et la résistance de la membrane aux solutions aqueuses. Cependant les cristallites apparaissent comme des zones imperméables dans la membrane, rendant compte du fait que la sorption du solvant dans une membrane semi-cristalline diminue avec la cristallinité. Elle est pratiquement proportionnelle à la fraction de zones amorphes.

La cristallinité contribue à la diminution de la diffusion des molécules perméantes par allongement du chemin diffusionnel (effet de tortuosité). Notre étude a montré que lorsque la membrane en question est gonflée au delà d'un certain seuil, le couplage de diffusion se manifeste et devient plus accentué avec le gonflement. La sélectivité de diffusivité (le rapport D_W/D_{EtOH}) est alors proche à 1, de telle sorte que la membrane devient moins sélective. Ceci explique l'amélioration de la sélectivité par l'augmentation de cristallinité. Tous les phénomènes qui tendent à réduire le gonflement des membranes favorisent leur sélectivité en pervaporation.

La variation des coefficients de diffusion d'un mélange eau-éthanol en fonction de la teneur en eau n'est pas progressive: vers 40% d'eau en poids dans la charge, on observe un augmentation brutale du coefficient de diffusion de l'eau et de l'éthanol de deux ordres de grandeur. Grâce aux études de sorption isotherme et de DSC, nous avons pu expliquer cette variation extraordinaire du coefficient de diffusion à ce seuil par un changement de la structure supramoléculaire, et par conséquent, des propriétés des solvants absorbés: en dessous de ce seuil, l'eau est absorbée sous forme liée non-cristallisable et les fortes interactions entre sites hydrophiles et molécules diffusantes rendent la migration de ces dernières difficiles. Au delà de ce seuil, des phase de solvants cristallisables apparaissent. Dans ces phases, le molécules diffusantes subissent peu d'influences des sites actifs, ce qui leur permet de diffuser rapidement.

Référence:

[3.1] B.C. Thanoo, M.C. Sunny and A. Jayakrishnan, Controlled release of oral drugs from crosslinked polyvinyl alcohol microspheres, Pharm. Pharmacol, 45 (1993) 16-20

[3.2] C.T. Reinhart and N.A. Peppas, Solute diffusion in swollen membranes. Part II. Influence of crosslinking on diffusive properties, J. Membrane Sci., 18 (1984) 227-240

[3.3] R.M. Korsmeyer and N.A. Peppas, Effect of the morphology of hydrophilic polymeric matrices on the diffusion and release of water soluble drugs, J. Memb. Sci. 9 (1981) 211-227

[3.4] A. Yanauchi, Y. Matsuzawa, Y. Hara, M. Saishin, K. Nishioka, S. Nakao and S. Kamiya, The use of polyvinyl alcohol hydrogels as drug carriers, Polym. Prepr., 20 (1979) 575-576

[3.5] M.L. Brannon and N.A. Peppas, Part III. Characterization of and diffusion in asymmetric membranes, J. Membrane Sci. 32 (1987) 126-138

[3.6] H.N. Chang, Reverse osmosis separation of inorganic salts using polyvinylalcohol membranes, Desalination, 42 (1982) 63-78

[3.7] Y. Wang, Desalination by the use of dynamically formed PVA membranes, Desalination, 46 (1983) 335-342

[3.8] H.E.A. Brüschke, State-of-art of pervaporation, Proceeding of third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Nancy, France, Sep. 19-22, (1988), R.Bakish (Ed), Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, (1988) p.2-11

[3.9] H. Wesslein, A. Heintz and R.N. Lichtenthaler, Pervaporation of liquid mixtures through PVA membranes I. Study of water containing binary systems with complete and partial miscibility, J. Membrane Sci. 51 (1990) 169-179

[3.10] R. Nobrega, A.C. Habert, M.E.F. Garcia, R.J. Esposito and C.P. Borges, Separation of ethanol/water mixtures by pervaporation through polyvinylalcohol membranes, Proceeding of third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Nancy, France, Sep. 19-22, (1988), R.Bakish (Ed), Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, p. 326-327

[3.11] R. Gref, Q.T. Nguyen, P. Schaetzel and J. Néel, Transport properties of poly(vinyl alcohol) membranes of different degrees of crystallinity I. Pervaporation results. J. appl. Polym. Sci., 49 (1993) 209-218

[3.12] C.W. Bunn, Crystal structure of polyvinyl alcohol, Nature 161 (1948) 929-930

[3.13] Y. Nishio, T. Haratani and T. Takahashi, Miscibility and orientation behavior of poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl pyrrolidone) blends, J. polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 28 (1990) 355-376

[3.14] H.A. Dieu, Etudes des solutions d'alcool polyvinylique, J. Polym. Sci., XII (1954) 417-438

[3.15] J.F. Kenney, G.W. Willcockson, Structure-property relationships of poly(vinyl alcohol) III. Relationships between stereoregularity, crystallinity and water resistance in poly(vinyl alcohol), J. Polym. Sci. Part A-I, 4 (1966) 679-698

[3.16] K. Tsuboi and T. Mochizuki, Single crystals of poly(vinyl alcohol), J. Polym. Sci. B1, (1963) 531-534

[3.17] J.F. Kenney and V.F. Holland, crystallization and dissolution temperatures of poly(vinyl alcohol) crystal lamellae, J. Polym. Sci. Part A-1, 4 (1966) 699-706

[3.18] K. monobe and H. Fujiwara, Single crystals of poly(vinyl alcohol), C.A. 62 (1965) 6576 (Kobunshi Kagaku), 21 (1964) 179-185

[3.19] D.W. Van Krevelen, dans "Properties of polymers: their estimation and correlation with chemical structure", Elsevier Sci. Pub. Company, (1976) p.26

[3.20] J.M. Haudin, Chapitre XI, Caractérisation de la cristallinité des polymères, Volume 8. Structure des polymères et méthodes d'études, dans "Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires", Ed par G.F.P., 1991, Strasbourg, p. 387-432

[3.21] K. Toyoshima, Properties of polyvinyl alcohol film, dans "Polyvinyl alcohol, properties and applications", ed. by C.A. Finch, John Wiley & Sons, Londre, 1973, p.339-390

[3.22] R. Gref, Chapitre IV. Propriétés physiques des membranes semi-cristallines en alcool polyvinylique, dans "Fractionnement par pervaporation de mélanges liquides hydro-organiques partiellement miscibles", Thèse doctorat de l'INPL (1992)

[3.23] Y. Nishio, T. Haratami, T. Takahashi and R.St.J. Manley, Cellulose/poly(vinyl alcohol) blends: an estimation of thermodynamic polymer-polymer interaction by melting point depression analysis, Macromolecules 22 (1989) 2547-2549

[3.24] N.A. Peppas and E.W. Herill, Differential scanning calorimetry of crystallized PVA hydrogels, J. Appl. Polym. Sci., 20 (1976) 1457-1465

[3.25] C.A. Finch, Stereochemistry of polyvinyl alcohol, dans "Polyvinyl alcohol, properties and applications", ed. by C.A. Finch, John Wiley & Sons, Londre, (1973), p. 203-227

[3.26] K. Toyoshima, Properties of polyvinyl alcohol films, dans "Polyvinyl alcohol, properties and applications", ed. by C.A. Finch, John Wiley & Sons, Londre, (1973), p. 339-389

[3.27] H. Tadokoro, K. Kôrai, S. Seki and I. Nitta, On the crystalline band in the infrared absorption spectrum of polyvinyl alcohol, J. Polym. Sci., 24 (1957) 379-382

[3.28] S. Krimm, C.Y. Liang and G.B.B.M. Sutherland, Infrared spectrum of high polymers. V. Poly(vinyl alcohol), J. Polym. Sci., 22 (1956) 227-247

[3.29] P.J. Makarewicz and G.L. Wilkes, Diffusion studies of poly(ethylene terephtalate) crystallized by non-reactive liquids, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 16 (1978) 1927-1944

[3.30] P.J. Makarewicz and G.L. Wilkes, Mechanical property studies of poly(ethylene terephtalate) crystallized by non-reactive liquids, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 16 (1978) 1945-1957

[3.31] H. Jameel, H.D. Noether and L. Rebenfeld, The effects of orientation and crystallinity on the solvent-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate). II. Physical structure and morphology, J. appl. Polym. Sci., 27 (1982) 773-793

[3.32] V. Vittoria, R. Russo and F. de Candia, Solvent-induced crystallization of syndiotactic polystyrene in different liquids-sorption and diffusion phenomena, Polymer, 32 (18) 1991) 3371-3375

[3.33] Q.T. Nguyen, J. Mitera and R. Clément, Determination of diffusion coefficient of liquids through membranes by the differential permeation technique, Proceeding of the second annual national meeting of the north American membrane society, Syracuse, N.Y. (1988) 237

[3.34] P.J. Flory, Principles of polymer chemistry, Cornell University Press, Ithaca N.Y. 1953

[3.35] R.K.Tubbs, and T.K. Wu, Thermal properties of polyvinyl alcohol, dans "Polyvinyl alcohol, properties and applications", ed. by C.A. Finch, John Wiley & Sons, Londre, 1973, p.167-181

[3.36] K. Toyoshima, General properties of polyvinyl alcohol in relation to its applications, dans "Polyvinyl alcohol, properties and applications", ed. by C.A. Finch, John Wiley & Sons, Londre, 1973, p.17-65

[3.37] L. Perrin, Chapitre VII. Sorption et diffusion dans des films PVA semicristallins, dans "Etude de la diffusion et de l'équilibre de sorption de corps purs dans des polymères", Thèse doctorat de l'INPL (1992)

[3.38] F. Franks and J. Desnoyers, Alcohol-water mixtures revisited, dans "Water science reviews 1, Ed. par F. Franks, Cambridge University Press, Cambridge, (1985), p. 173-232

[3.39] A.H. Roux and J.E. Desnoyers, Association models for alcohol-water mixtures, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 98 (5,6) (1987) 435-451

[3.40] K. Iwasaki and T. Fujiyama, Light-scattering study of clathrate hydrate formation in binary mixtures of tert-butyl alcohol and water. 2. Temperature effect, J. Phys. Chem., 83 (1979) 463-468

Chapitre IV

MODIFICATION DES MEMBRANES EN PVA PAR FORMATION D'ALLIAGE

Chapitre IV

Modification des Membranes en PVA par Formation d'Alliage

4.1. Introduction

L'alcool polyvinylique s'est révélé être l'un des meilleurs matériaux pour déshydrater les solvants organiques par pervaporation. Il a donc connu un développement industriel important [4.1]. A cause de sa faible perméabilité, le choix du PVA comme matériau sélectif impose l'utilisation d'une grande surface de membrane pour une production donnée[4.2]. Beaucoup de recherches ont donc été entreprises dans le but d'améliorer les performances des polymères. Parmi les méthodes d'obtention de nouveaux matériaux la mise en oeuvre d'alliages s'avère être l'un des moyens simples et efficaces pour obtenir des films performants.

Les propriétés d'un alliage formé à partir de deux constituants polymères dépendent principalement de la nature et de la miscibilité réciproque des deux partenaires macromoléculaires. Lorsque ceux-ci sont parfaitement compatibles, certaines propriétés de l'alliage obtenu, comme sa température de transition vitreuse, sa densité et certaines caractéristiques mécaniques varient linéairement en fonction de la composition de l'alliage. Par contre, les propriétés d'un alliage, dont les composants sont partiellement compatibles, dépendent fortement des morphologies des deux constituants macromoléculaires. Il est aisé de formuler un alliage ayant une propriété requise, on peut donc songer à mettre à profit cette facilité pour élaborer de nouveaux matériaux destinés à la production de membranes permsélectives.

Dans ce chapitre nous étudierons un alliage de deux polymères, c'est-à-dire l'alcool polyvinylique (PVA) et la poly(vinylpyrrolidone)(PVP). Nous nous intéresserons particulièrement à leur compatibilité, leurs interactions intermoléculaires, la variation du taux de cristallinité du PVA induite par l'alliage, ceci afin de mieux comprendre la relation existant entre la composition et la structure de l'alliage d'une part et les propriétés de pervaporation d'autre part. Nous étudierons également dans ce chapitre les propriétés du copolymère poly(alcool vinylique-co-acétate de vinyle). Le caractère accepteur de liaisons hydrogène de l'unité acétate de vinyle rend ce copolymère comparable avec l'alliage poly(vinyl pyrrolidone)-alcool polyvinylique.

4.1.1. Alliages de polymères

Un alliage est un mélange de deux ou plusieurs polymères obtenu par une méthode physique (fusion, solution ou émulsion) ou chimique (polymérisation dans un polymère préalablement gonflé), dans lequel il n'existe en principe pas de liaison chimique entre ses divers constituants. Il ne s'agit donc en fait que d'un arrangement statistique ou structuré des chaînes macromoléculaires. Les contacts segments-segments entre les deux espèces sont plus ou moins étroits selon la qualité du mélange, leur nature et leurs propriétés thermodynamiques. Un alliage peut être constitué par des polymères parfaitement miscibles en toutes proportions ou partiellement miscibles.

Par analogie avec les solutions, un alliage peut être considéré comme une solution d'un polymère dans un autre. Sur le plan thermodynamique deux polymères ne sont réellement miscibles que si la valeur de leur enthalpie libre de mélange ΔG_m est négative, c'est-à-dire

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \leq 0 \qquad (4.1)$$

Le gain entropique est faible dans un mélange de polymères à cause du nombre élevé de conformations adoptées par les polymères. A moins que des interactions spécifiques entre deux polymères soient présentes, la chaleur de mélange des polymères est souvent positive. Comme conséquence, ΔG_m est rarement négative, c'est-à-dire que dans la plupart des cas un mélange de polymères est loin d'être miscible.

Pour prédire la miscibilité de deux polymères, on applique souvent le modèle de Flory-Huggins [4.3-4.4]. Considérons un alliage qui consiste en deux polymères A et B dont les nombres de moles sont respectivement n_A et n_B. Si chaque molécule comprend x_A et x_B segments ayant une fraction volumique identique V_S, alors l'entropie et l'enthalpie du mélange peuvent être calculées par les équations suivantes:

$$\Delta S_m = - R\,(n_A\,Ln\,\phi_A + n_B\,Ln\,\phi_B) \qquad (4.2)$$

$$\Delta H_m = RT\,\chi_{AB}\,x_A\,n_A\,\phi_B \qquad (4.3)$$

soit

$$\Delta Gm = RT\,(n_A\,Ln\,\phi_A + n_B\,Ln\,\phi_B + \chi_{AB}\,x_A\,n_A\,\phi_B) \qquad (4.4)$$

où ϕ_A et ϕ_B sont respectivement les fractions volumiques de A et B dans le mélange; χ_{AB} étant lui, le paramètre d'interaction entre les deux polymères.

Puisque $\phi_A = \frac{x_A\,n_A\,V_S}{V}$, $\phi_B = \frac{x_B\,n_B\,V_S}{V}$

alors $$\Delta Gm = \frac{RTV}{V_S}\left(\frac{\phi_A}{x_A}Ln\,\phi_A + \frac{\phi_B}{x_B}Ln\,\phi_B + \chi_{AB}\,\phi_A\,\phi_B\right) \qquad (4.5)$$

On peut considérer la valeur de χ_{AB} comme étant reliée à l'énergie mise en jeu au cours du mélange. Si les interactions entre les deux polymères sont fortes, χ_{AB} est petit, donc ΔG_m pourrait être négative, et les deux polymères miscibles. Par contre lorsque χ_{AB} est grand, $\Delta G_m>0$, on observe alors une séparation de phases (Fig. 4.1). On définit des valeurs critiques de ϕ^c et χ^c_{AB}, en dessous desquelles les deux polymères sont miscibles:

$$\phi^c = \frac{x_B^{1/2}}{x_A^{1/2} + x_B^{1/2}} \tag{4.6}$$

$$\chi_{AB}^c = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{x_A^{1/2}} + \frac{1}{x_B^{1/2}}\right)^2 \tag{4.7}$$

On constate que χ_{AB}^c dépend de x_A et x_B, donc des masses molaires des polymères, or celles-ci sont toujours très grandes, ce qui implique que χ_{AB}^c doit être très petit. D'ailleurs pour la plupart des polymères, χ_{AB} est souvent beaucoup plus élevé que χ_{AB}^c. Seuls les polymères ayant des interactions spécifiques entre eux (par exemple, des polymères portant des groupes ioniques de signes opposés ou des groupes entre lesquels s'exercent des liaisons hydrogène) pourront être miscibles.

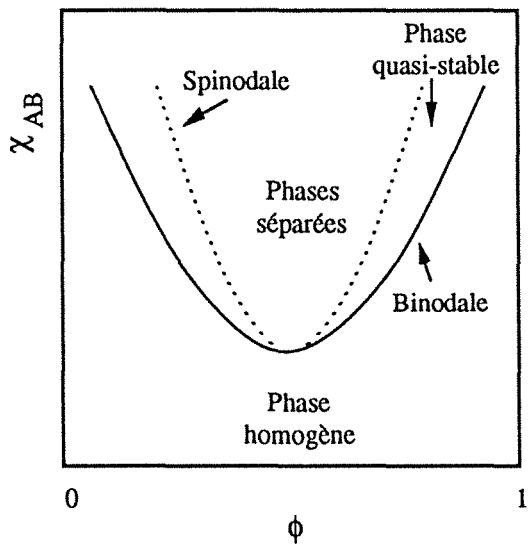


Figure 4.1:
Présentation schématique des influence de χ_{AB} et ϕ sur la miscibilité des deux polymères.

4.1.2. Application des alliages dans la pervaporation

Il est difficile de trouver un homopolymère qui soit très performant à l'égard d'une séparation d'un mélange gazeux ou liquide. Fréquemment une sélectivité élevée s'accompagne d'une médiocre perméabilité et inversement. Cependant, à l'aide d'un alliage, il semble possible d'élaborer un matériau nouveau ayant des propriétés optimisées.

Lors d'études de séparation gazeuse lorsqu'on ajoute un élastomère dans un polymère plastique, la perméabilité aux gaz du matériau obtenu, est sujette à augmentation [4.5-4.7]. Dans le cas où les deux polymères ne sont pas miscibles, certains remèdes ont été apportés: par exemple, Lerma et coll. [4.6] ont utilisé l'oligo (diméthylsiloxane) au lieu de son polymère PDMS (poly diméthyl siloxane) pour éviter cette immiscibilité. Shur et coll. [4.5] ont préparé un copolymère en PVC/poly(acrylonitrile) pour améliorer la compatibilité du PVC avec le polybutadiène. Shah et coll. [4.8] ont étudié l'influence de la morphologie d'un alliage

polybutadiène (PB)/polystyrène (PS) sur la perméation gazeuse et trouvé un changement brutal de diffusivité lorsque PB devient une phase continue, soit pour une fraction volumique de PB de 0,18.

L'étude sur les mélanges de polymères est très intense dans le domaine de la déshydratation d'un liquide organique par pervaporation. Les membranes destinées à cette application sont en général de type hydrophiles et possèdent des groupes actifs, développant de fortes interactions entre eux, de type dipôle-dipôle ou liaison hydrogène. Nguyen [4.9] a étudié la miscibilité de dizaines de polymères utilisés comme additifs à quatre polymères principaux, l'acétate de cellulose (CA), l'alcool polyvinylique (PVA), le polyacrylonitrile (PAN) et la poly(sulfone) (PSf), qui sont tous souvent employés comme membrane en microfiltration, en osmose inverse et en pervaporation. Il a présenté une liste très étendue de polymères comprenant pour la plupart des groupes donneur ou accepteur de liaisons hydrogène. Selon leurs propriétés de perméation, il les a classifiés en trois groupes. Dans le premier, le polymère principal est "inerte" vis-à-vis de la solution à traiter (ex. PAN) et la perméation dépend de la nature du polymère additif. Dans le deuxième, le polymère principal est en général très sélectif face au constituant à éliminer (ex. PVA ou CA) et les polymères additifs jouent le rôle de plastifiant, et donc la perméation est gouvernée par la variation de structure du polymère principal. Enfin dans le troisième, on introduit un polymère, ayant une très importante affinité avec le composé à extraire, dans un polymère déjà doué de propriétés séparatives (ex. un alliage de poly [styrène diéthyl phosphonate] dans le CA pour la séparation d'un mélange benzène/cyclohexane [4.10]). Dans ce dernier cas, les deux constituants contribuent aux performances de perméation. Les alliages de PVA pourraient être classés dans le deuxième groupe.

La modification du PVA par différents polymères additifs hydrophiles a été largement étudiée par Elyassini et coll. [4.11-4.12]. Il fut à cette occasion démontré que parmi les polymères étudiés, le poly(éthylène glycol) (PEG) avait les meilleures performances relatives, les propriétés de perméation dépendant de la composition de l'alliage et de la masse molaire du PEG. Avec l'augmentation de teneur en PEG dans l'alliage, la perméabilité du PVA s'améliore, cependant la sélectivité diminue. L'accroissement de la masse molaire est défavorable à la sélectivité, alors qu'il existe, pour le flux de perméation un maximum vers M_n = 10000. La mauvaise performance obtenus avec le PEG de hautes masses molaires est attribuée selon ces auteurs, à une séparation de phases. Ces résultats montrent que la plupart des modifications tentées en vue d'accroître la perméabilité du PVA ont provoqué simultanément une perte de sélectivité.

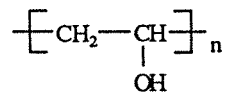
Pour une raison de stabilité dans des solutions aqueuses à traiter, l'alliage que nous appellerons "idéal" (c'est-à-dire sans liaison chimique entre les deux polymères) n'est pas idéal sur le plan application. Pour cette raison, l'étude actuelle se focalise de préférence sur la fabrication d'alliages" (d'un point de vue élargi) ayant des structures plus stables, obtenus soit par réticulation (en formant des liaisons chimiques entre deux polymères), soit par préparation

de réseaux polymères interpénétrés [4.13]. On distingue notamment les alliages de Nylon-6/PAA (acide polyacrylique) réticulé par $Al(NO_3)_3$ [4.14.-4.15], de PVA/PAA réticulé thermiquement [4.16-4.17], de PVA-chitosan réticulé par un polyacide [4.18-4.20] et de PVA/cyclodextrine réticulé par le glutaraldéhyde [4.21], etc... Ces membranes présentent non seulement une bonne résistance dans la solution aqueuse à haute température mais aussi d'admirables performances pour la déshydratation de solvants organiques en pervaporation. Dans toutes ces études, on remarque que la variation des propriétés des membranes est fonction de la composition de l'alliage. Cette méthode souple, qui offre la possibilité de changer la structure d'une membrane, nous permet d'étudier de façon systématique les relations entre cette structure et les propriétés de perméation des films en questions.

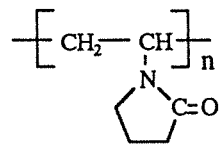
4.2. Etudes sur l'alliage alcool polyvinylique (PVA) - poly(vinyl pyrrolidone) (PVP).

L'alliage PVA-PVP consiste en deux polymères hydrophiles ayant les structures chimiques suivantes:

Alcool polyvinylique:



Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone):



Les échantillons obtenus sous forme membranaire par évaporation du solvant d'un collodion aqueux contenant un mélange PVA-PVP de composition donnée à 60°C pendant 8 heures, sont transparents et homogènes.

4.2.1. Compatibilité de l'alliage

Lorsqu'on travaille avec un alliage, on se demande tout d'abord s'il présente une séparation de phase. Bien que l'examen des collodions et les membranes obtenues ne laisse découvrir ni précipitation ni opacité, nous avons jugé utile d'étudier cette compatibilité par divers moyens plus précis: DSC, densimétrie et FTIR dans toute l'échelle de composition de l'alliage, ceci dans le but de mieux répondre à cette question.

4.2.1.1. Etude par DSC

La variation des températures de transition vitreuse (Tg) des deux polymères constitutifs de l'alliage est souvent utilisée pour étudier le phénomène de séparation de phase. La figure 4.2a montre les résultats de DSC. On constate qu'une seule température de transition vitreuse est observable pour chaque mélange quelle que soit sa composition. De plus la variation de cette Tg en fonction de la teneur en PVP dans l'alliage est pratiquement linéaire (Fig. 4.3). Ceci indique qu'une compatibilité parfaite existe entre PVA et PVP. Nos résultats confirment et

complètent ceux obtenus par Eguiazabal et coll. [4.22], qui eux, ont trouvé une miscibilité totale entre PVP-PVA, ce dernier polymère contenant entre 1 et 30% en masse de groupes acétyle.

Le PVA est un polymère semi-cristallin et la PVP un polymère complètement amorphe. Dans les thermogrammes de DSC, relatifs à leurs alliages on trouve un pic endothermique vers 500K correspondant à la fusion de la phase cristalline du PVA (Fig. 4.2). Ceci signifie selon notre connaissance que les zones cristallines ne sont pas compatibles avec la PVP. Avec l'augmentation de la teneur en PVP dans l'alliage, la température de fusion T_f diminue tout d'abord très lentement, puis de façon plus marquée à partir d'une teneur en PVP supérieure à 30% en masse et enfin, pour les teneurs supérieures à 50%, elle s'est plus visible sur le thermogramme (Figs. 4.2 et 4.3).

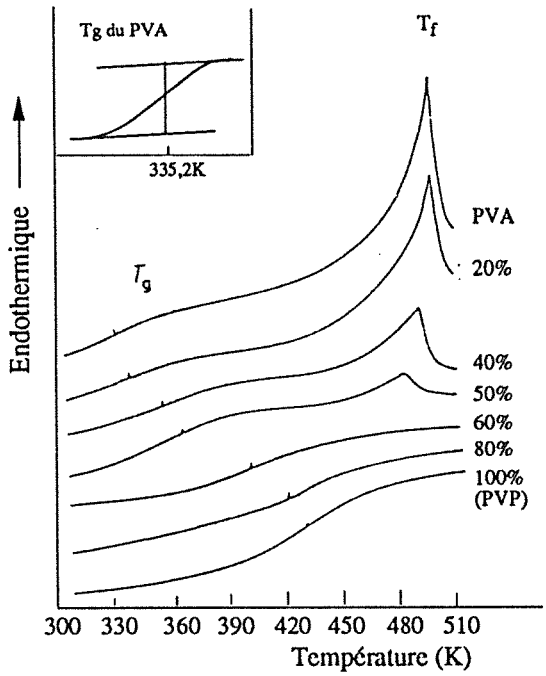


Figure 4.2: Thermogramme DSC de l'alliage PVA-PVP de différentes compositions.
Vitesse de chauffage: 10°C/min

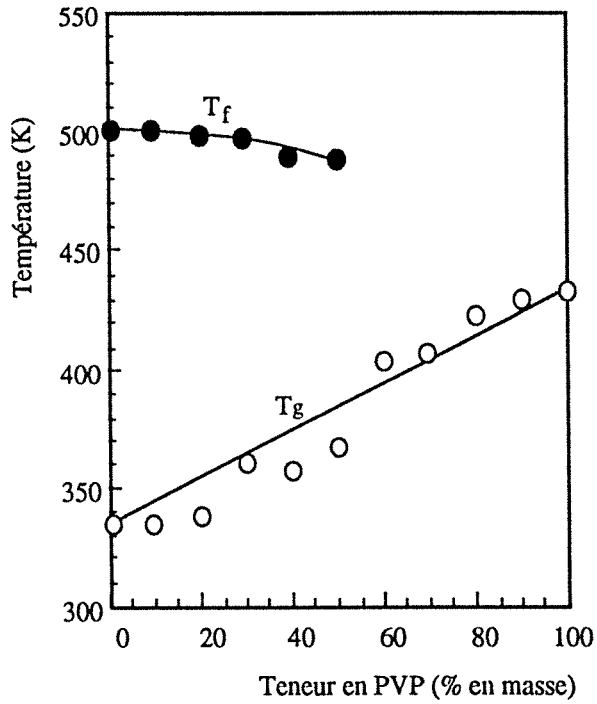


Figure 4.3: Variation de la température de fusion T_f et de la température de transition vitreuse T_g de l'alliage en fonction de la teneur en PVP

On constate aussi (Tab. 4.1) une diminution du point de fusion avec la teneur en PVP dans le mélange. Cette diminution du point de fusion est en général attribuée une réduction de potentiel chimique due à l'enthalpie de mélange négative [4.23]. On peut donc estimer le paramètre d'interaction B selon l'équation suivante:

$$T_f = T_{fl}^0 + B \left(\frac{V_1}{\Delta H_{fl}}\right) T_{fl}^0 \phi_2^{\,2} \qquad (4.8)$$

où l'indice 1 et 2 représentent respectivement le composant 1 (PVA) et le composant 2 (PVP). T_{f1}^0 est la température de fusion du PVA (500K), T_f celle du mélange, B le paramètre d'interaction, $\Delta H_{f1}/V_1$ la chaleur de fusion par unité volumique de motif unitaire à l'état 100% cristallin, soit ΔH_{f1} = 6,2 kJ/mol [3.24], V_1 = 32,7 cm^3/mol [3.21], et ϕ_2 la fraction volumique du composant non-cristallisable (PVP).

Tableau 4.1: Températures de transition vitreuse T_g et de fusion T_f , chaleur de fusion H_f et taux de cristallinité f_c d'un l'alliage PVA-PVP de différentes compositions

Teneur en PVP (% en masse)	T_g (K)	T_f (K)	H_f (J/g)	f_c (%)
0	335,2	500,0	60,6	39
10	335,5	500,4	40,1	26
20	337,4	497,8	38,5	25
30	359,5	497,2	35,1	22
40	357,4	488,7	29,3	19
50	367,0	480,1	5,0	3,2
60	403,6	-	-	-
70	407,0	-	-	-
80	423,5	-	-	-
90	450,6	-	-	-
100	433,3	-	-	-

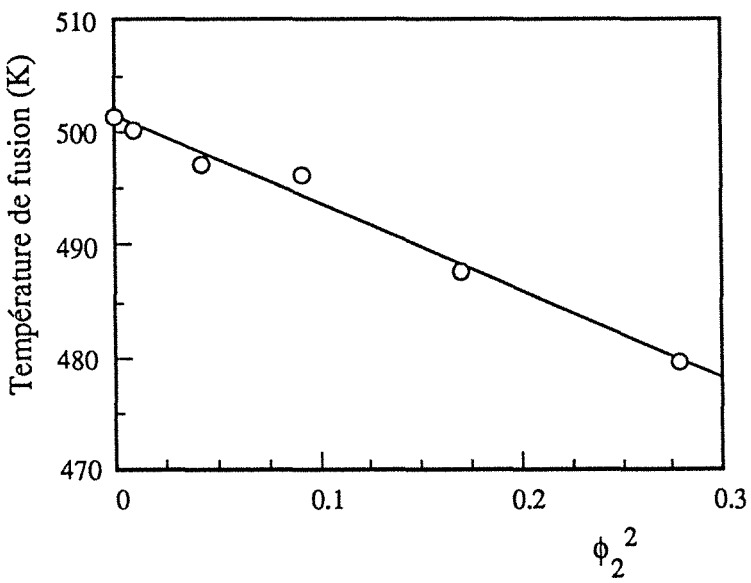


Figure 4.4:
Point de fusion en fonction du carré de la fraction volumique du composant non-cristallisable ϕ_2^2 (PVP)
Alliage PVA-PVP

Selon la dépendance linéaire entre T_f et ϕ_2^2 du PVP (Fig. 4.4), on peut donc calculer le paramètre d'interaction B, soit -31,8J/cm^3. Cette valeur est beaucoup plus négative (c'est-à-dire

que les interactions sont plus fortes entre les deux polymères en question) que celles qui sont mesurées avec des alliages de poly(hydroxyéther de bisphénol-A) avec divers polyesters [4.24].

En supposant une chaleur de fusion des cristallites de PVA indépendante de la teneur en PVP, la valeur de la chaleur de fusion estimée par unité de masse d'échantillon permet de calculer le taux de cristallinité du PVA dans l'alliage (Tab. 4.1). La diminution de la cristallinité avec la teneur en PVP montre que le PVA cristallise plus difficilement dans l'alliage que dans son état pur. Etant donné qu'aucune liaison chimique entre l'alcool et la vinyl pyrrolidone n'existe, la réduction du taux de cristallinité du PVA est probablement la conséquence de l'établissement d'interactions par liaisons hydrogène entre ces deux polymères. Nous discuterons cette hypothèse ultérieurement, mais nous pouvons d'ores et déjà affirmer, sur la base des résultats de DSC, que le PVA et la PVP sont compatibles en toutes proportions, ceci probablement à cause d'une enthalpie de mélange négative.

4.2.1.2. Densité

La variation des masses volumiques d'un alliage miscible en fonction de sa composition est, selon Aptel et Cabasso [4.25] ainsi que Suzuki et coll.[4.26], pratiquement linéaire. Cependant, celle de l'alliage PVA-PVP présente un décalage remarquable par rapport aux valeurs linéaires calculées selon les densités des constituants purs (Fig. 4.5, ligne pleine). Ce fait ne signifie pas pour autant que ces deux polymères ne sont pas totalement compatibles. Selon les résultats obtenus par DSC, une diminution importante de cristallinité du PVA a lieu dans l'alliage, (Tab. 4.1), ceci laisse supposer l'existence d'une relation entre le changement de cristallinité du PVA et ce décalage de densité.

Pour tenir compte de la cristallinité, il est à noter que les deux polymères, dont l'un est semi-cristallin, ne sont miscibles que dans leurs zones amorphes. Il faut donc utiliser la masse volumique des zones amorphes du PVA dans le calcul, soit 1,267 g/cm^3 [3.21]. On constate, en ce faisant, que les points expérimentaux représentant les densités alliages contenant plus de 50% en masse de PVP sont correctement alignés (droite en trait pointillé) (Fig. 4.5). D'après les résultats de DSC, il n'existe plus de cristallites au-dessus de cette composition en PVP. On peut donc conclure que la PVP est parfaitement miscible avec les parties amorphes du PVA.

En considérant l'additivité de volumes des deux constituants polymères, on peut déduire la masse volumique du PVA dans l'alliage selon l'équation suivante:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{f_{w1}}{\rho_1} + \frac{1 - f_{w1}}{\rho_2} \qquad (4.9)$$

où f_{w1} est la fraction massique du PVA dans l'alliage, ρ, ρ_1, ρ_2 sont respectivement les masses volumiques de l'alliage, du PVA et de la PVP (ρ_2 = 1.222 g/cm^3).

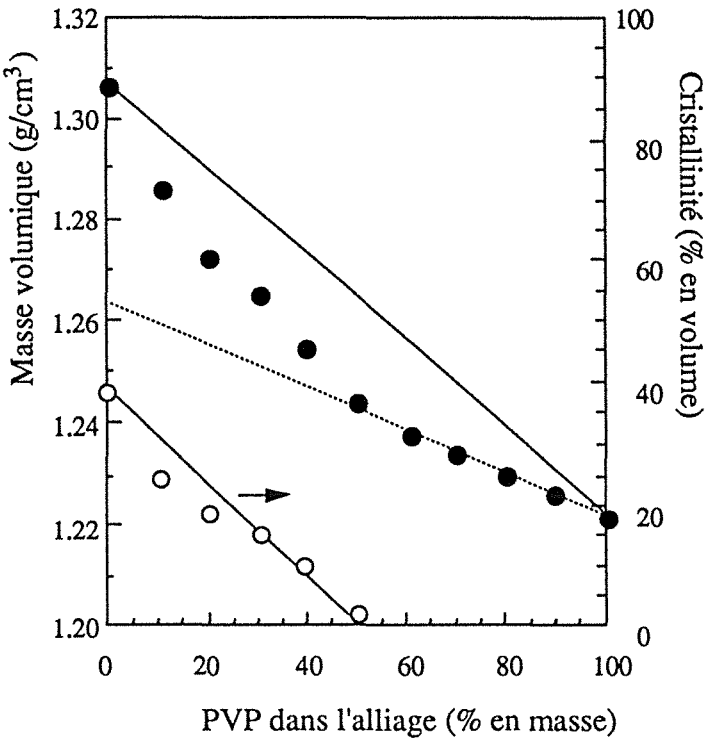


Figure 4.5:
Variation de la masse volumique de l'alliage PVA-PVP en fonction de la teneur en PVP à 30°C.
Trait plein: calculé selon les masses volumiques des deux polymères d'origine
Trait pointillé: calculé selon la masse volumique de la PVP et celle du PVA amorphe

Tableau 4.2: Masses volumiques de l'alliage PVA-PVP de différentes compositions mesurées à 30°C et déduction de celle du PVA calculée selon l'équation 4.9 ainsi que sa cristallinité correspondante.

Teneur en PVP (% en masse)	Densité de l'alliage (g/cm^3)	Densité du PVA (g/cm^3)	f_c (%)
0	1,306	1,306	49
10	1,270	1,294	35
20	1,272	1,285	22
30	1,265	1,284	15
40	1,255	1,278	2
50	1,244	1,268	0
60	1,238	1,262	0
70	1,233	1,259	0
80	1,229	1,256	0
90	1,225	1,257	0
100	1,222	-	-

La valeur ρ_1 obtenue à partir des mesures de ρ pour différentes fractions massiques de PVA, f_{w1} est ensuite utilisée pour calculer le taux de cristallinité du PVA dans l'alliage selon l'équation (3.4). Les résultats sont représentés dans le tableau 4.2. On constate que la variation de cristallinité du PVA en fonction de sa teneur dans l'alliage est similaire à celle qui est obtenue par DSC (Tab. 4.1). Les différences en valeurs numériques semblent dues aux différences existant entre les deux techniques mais également à "l'histoire thermique" de l'échantillon.

La disparition des cristaux constitue une preuve supplémentaire qu'il existe de fortes interactions entre les deux polymères constitutifs de l'alliage, car l'absence des zones cristallines propres au PVA dans l'alliage signifie que les interactions entre PVP et PVA sont suffisamment fortes pour empêcher l'évolution de la structure du PVA vers une structure organisée réputée stable, la structure cristalline. A ce titre, il est intéressant de noter qu'un mélange contenant du PVA, le mélange PVA-chitosan, comporte encore des zones cristallines de PVA [4.27] bien que les polymères sont compatibles dans les zones amorphes (Tg unique) [4.20]. La différence en degré de compatibilité entre ces deux familles de mélanges de polymères (PVA-PVP et PVA-chitosan) entraîne donc une différence dans la structure finale des matériaux: phase unique pour le mélange PVA-PVP, une phase cristalline de PVA en présence d'une phase homogène des deux polymères mélangés pour le mélange PVA-chitosan. Cette dernière situation peut provenir soit des interactions spécifiques moins fortes entre les deux composants polymères, soit des empêchements stériques pour que des interactions orientées de type liaisons hydrogène puissent se développer efficacement. Il nous parait donc important de connaître les interactions qui se développent dans le mélange de polymère PVA-PVP. Nous avons étudié ces interactions par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Ces résultats sont présentés dans le prochain paragraphe.

4.2.1.3. FTIR

Les bandes infrarouge caractéristiques du PVA et de la PVP sont les suivantes:

3260 cm^{-1}	élongation O-H du PVA
1142 cm^{-1}	élongation C-O du PVA
1080 cm^{-1}	élongation C-C-C relatif à la cristallinité du PVA [3.27]
1664 cm^{-1}	élongation C=O de la PVP
1280 cm^{-1}	élongation C-N de la PVP

La distinction claire de ces pics (Fig. 4.6) nous permet de mettre en évidence sans ambiguïté l'influence des interactions entre les deux polymères en se basant sur les positions des bandes et sur leurs intensités.

L'intensité du pic à 1142 cm^{-1} relatif à la cristallinité du PVA diminue avec la teneur en PVP dans l'alliage. Ce pic disparaît vers 50% en masse de PVP (Fig. 4.7). Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par DSC et densimétrie. La position de ce pic caractéristique restant identique jusqu'à sa totale disparition signifie que la structure cristalline du PVA ne subit

aucune modification due à son partenaire, bien que son volume diminue progressivement au fur et à mesure que la teneur en PVP dans l'alliage augmente.

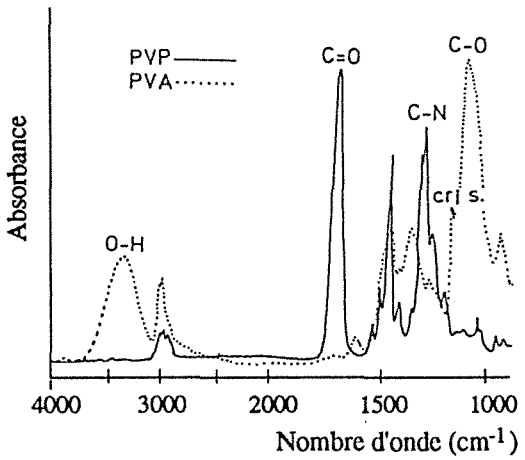


Figure 4.6: Bandes caractéristiques infrarouges du PVA pur (trait plein) et de la PVP (trait pointillé)

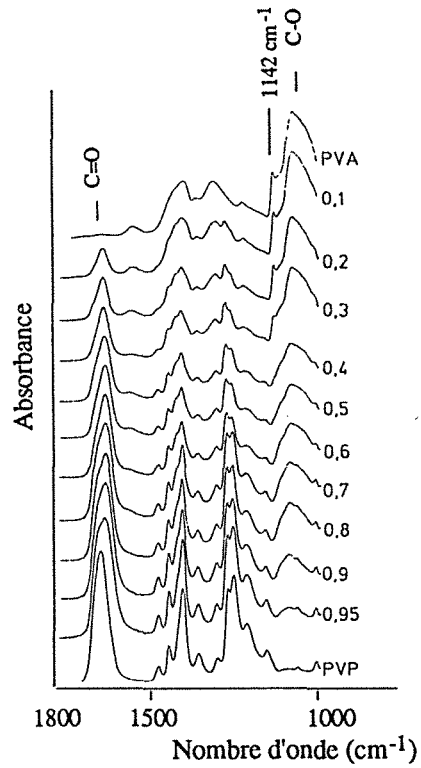


Figure 4.7: Influence de la teneur en PVP sur les spectres IR de PVA-PVP (zones 1000-1800 cm^{-1}). La fraction massique du PVP est indiquée

Selon Eguiazabal et coll. [4.22], il existerait de fortes interactions de type liaisons hydrogène dans l'alliage PVA-PVP. Ce serait pour cette raison que les deux polymères, dont l'un est un accepteur de proton (PVP) et l'autre un donneur (PVA), sont miscibles en toutes proportions. Afin de vérifier cette hypothèse, nous nous sommes intéressé aux déplacements des fréquences de vibration, en spectroscopie infrarouge, des bandes caractéristiques des groupes développant des liaisons hydrogène, c'est-à-dire les C=O de la PVP et les O-H et C-O du PVA .

Le déplacement des bandes carbonyles vers les faibles fréquences met en évidence la formation de liaisons hydrogène [4.29]. Or, puisque dans la PVP il n'y a pas de groupe donneur de proton, il est évident que ce déplacement est provoqué par une interaction intermoléculaire avec le PVA. Cette fréquence de vibration diminue d'autant plus que la teneur en PVP augmente. En fait elle diminue régulièrement au début, puis se stabilise lorsque la teneur est proche de 50% en masse de PVP (Fig. 4.8). Le groupe carbonyle possède deux doublets libres, il peut donc se combiner avec un ou deux protons. On peut d'ailleurs observer un dédoublement ou un détriplement du pic de C=O se situant à une fréquence voisine de 1650

- 1660 cm^{-1} [4.29]. Cependant, la résolution des spectres d'échantillons solides n'étant pas suffisante, on ne peut donc voir qu'une enveloppe contenant ces pics dont le sommet dépend de l'intensité respective de ceux-ci. Le déplacement maximum (11 cm^{-1}) de ce pic carbonyle tend à montrer qu'il ne se forme pour l'essentiel une seule liaison hydrogène.

La bande de vibration observé vers 1100 cm^{-1}, correspondant à l'élongation de la liaison C-O du PVA se déplace régulièrement vers les hautes fréquences lorsque la teneur en PVP augmente dans l'alliage (Fig. 4.8, Tab. 4.3). Etant donné que les groupes C-O-H jouent en même temps les rôles de donneur et d'accepteur de proton, il est difficile d'expliquer les raisons de ce décalage. Afin d'apprécier la capacité d'accepteur de proton de l'oxygène dans ce groupe, nous avons respectivement enregistré les spectres du poly(oxyéthylène), polymère accepteur de proton, à l'état sec et hydraté . On peut constater que la bande C-O à l'état hydraté se déplace vers les faibles fréquences (de 1113 cm^{-1} à 1107 cm^{-1}). Ce résultat pourrait sembler en contradiction avec ceux obtenus avec le système PVA-PVP. Pourtant, si on émet l'hypothèse que la fonction d'accepteur de proton de C-O du PVA soit petit à petit remplacée par celle de C=O de la PVP dans l'alliage, la fréquence de la bande de C-O "libéré" augmentera forcément.

Selon les variations des fréquences des bandes de C=O et C-O il semble que les interactions PVP-PVA deviennent plus fortes lorsque la teneur en PVP augmente dans l'alliage.

Tableau 4.3: Fréquences des vibrations d'élongation des groupes C=O, C-O et O-H de l'alliage PVA-PVP ayant différentes compositions

Teneur en PVP (% en masse)	ν_S (C=O) cm^{-1}	ν_S (C-O) cm^{-1}	ν_S (O-H) cm^{-1}
0	-	1 082	3 260
10	1 660	1 084	3 260
20	1 657	1 085	3 270
30	1 654	1 086	3 260
40	1 652	1 088	3 330
50	1 651	1 089	3 330
60	1 651	1 091	3 335
70	1 650	1 093	3 330
80	1 650	1 094	3 330
90	1 649	1 096	3 416
100	1 664	-	-

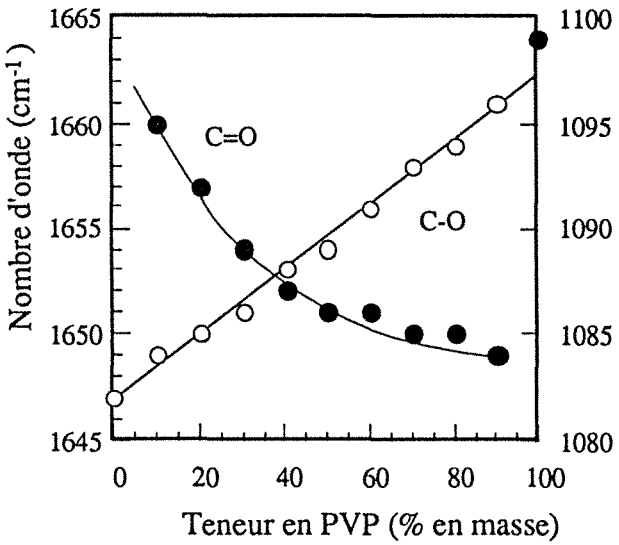


Figure 4.8: Déplacement des bandes de vibration d'élongation des groupes C=O de la PVP et C-O du PVA en fonction de la teneur en PVP dans l'alliage

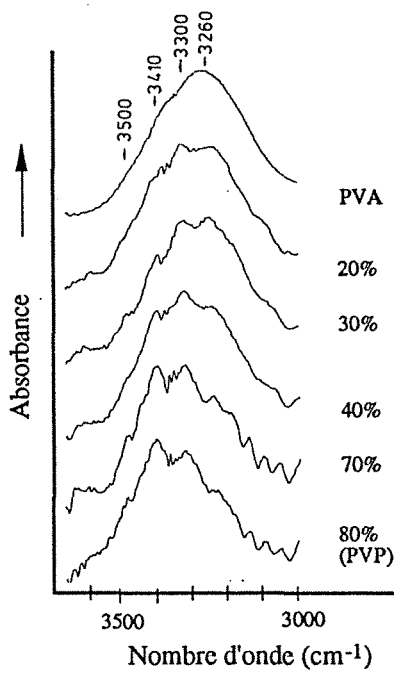


Figure 4.9: Spectres IR de l'alliage PVA-PVP contenant différentes teneurs en PVP dans les zones 3000-3600 cm^{-1}

La bande de vibration d'élongation des groupes hydroxyle du PVA entre 3000-3600 cm^{-1} est un large massif. Si l'on se focalise sur le maximum de ce massif, on constate qu'il se déplace vers les hautes fréquences quand la teneur en PVP augmente (Fig. 4.9, Tab. 4.3). Or, cette bande est très sensible aux liaisons hydrogène, nous avons donc jugé nécessaire d'analyser avec soin les spectres amplifiés. En dépit de l'importance du bruit de fond dans cette zone, nous pouvons observer trois bandes à 3260, 3330 et 3410 cm^{-1} (Fig. 4.9), représentant trois différents états d'association des groupes hydroxyles, qui constituent le massif.

La bande de fréquence la plus faible (3260 cm^{-1}) pourrait être attribuée aux groupes hydroxyles associés par liaisons hydrogène "multiples" dans une phase bien organisée (Fig. 4.10a), car l'intensité relative de cette bande diminue lorsque la teneur en PVP dans l'alliage augmente, ce qui est cohérent avec la variation du taux de cristallinité du PVA dans l'alliage. Cependant cette bande continue d'exister lorsque les zones cristallines dans l'alliage ne sont plus détectables par DSC ou par d'autres techniques. Ceci signifierait qu'il existe toujours des microzones de PVA organisées dans un alliage très riche en PVP, alors qu'aucune cristallinité n'est détectée à l'échelle macroscopique (en DSC par exemple).

Le déplacement de ce pic par rapport à celui d'un alcool secondaire non lié est fort important, soit 370 cm^{-1} (de 3630 cm^{-1} à 3260 cm^{-1}) [4.30]. Cependant un polymère semblable, le phénol polyvinylique (PVPh), possédant un même groupe hydroxyle dans sa structure, ne connaît qu'un déplacement de 155 cm^{-1} (de 3525 cm^{-1} à 3370 cm^{-1}) par rapport à l'éthylphénol libre [4.31]. Le PVPh est un polymère totalement amorphe. Bien qu'il présente des propriétés acides, le déplacement de son pic hydroxyle est moins prononcé que dans le cas

du PVA. Ceci montre combien l'arrangement régulier des chaînes dans les zones cristallines a un important effet sur les interactions par liaisons hydrogène. Cette fréquence est également plus faible que celle correspondant à des agrégats d'eau (vers 3400 cm^{-1}), ceci explique la relative difficulté rencontrée pour dissoudre dans l'eau un PVA de taux de cristallinité important.

Si la bande à 3260 cm^{-1} est assignée aux groupes hydroxyles présents dans les zones organisées, les deux autres bandes pourraient donc être attribuées aux hydroxyles situés dans les zones amorphes. Similaires à ceux du phénol, les groupes hydroxyles du PVA possèdent un proton et un atome d'oxygène, il jouent donc en même temps les rôles de donneur et d'accepteur de proton. Selon l'étude de spectroscopie infrarouge élaborée par Hall et coll. [4.32] sur une solution de phénol dans le CCl_4, on peut distinguer quatre bandes de vibration d'élongation du OH du phénol correspondant à quatre différentes implications dans des liaisons hydrogène, soient a) monomère; b) accepteur seul; c) donneur seul et d) accepteur et donneur en même temps.

a) monomère	b) Accepteur	c) donneur	d) donneur et accepteur
Ar – O – H	Ar – O – H	Ar – O – H··	Ar – O – H ··
3611 cm^{-1}	3599 cm^{-1}	3481 cm^{-1}	3393 cm^{-1}

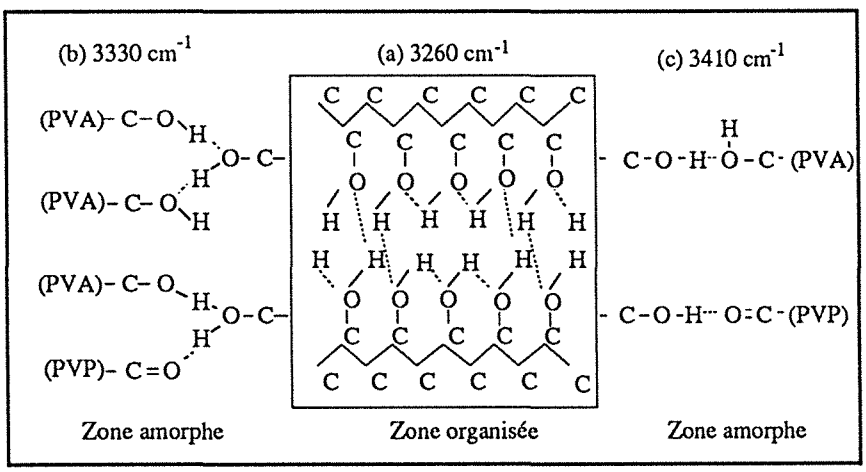


Figure 4.10:
Représentation schématique de différents structures de liaisons hydrogène dans l'alliage:
(a)Liaisons hydrogène multiples dans les zones organisées
(b) Double liaison hydrogène
(c) Simple liaison hydrogène

Les cas a) et b) n'existent qu'en milieu solution hydrophobe très diluée(CCl_4, par exemple), les cas c) et d) sont donc en fait les plus fréquents; il s'agit alors respectivement de liaisons hydrogène simples et doubles sur un même groupe hydroxyle. En se basant sur ce fait, nous attribuons le pic à 3330 cm^{-1} aux hydroxyles qui se trouvent à l'état (d) en formant deux liaisons hydrogène (Fig. 4.10b) et le pic à 3410 cm^{-1} aux hydroxyles à l'état (c) c'est-à-dire formant une seule liaison hydrogène avec un accepteur de proton (Fig. 4.10c). En présence de la PVP dans l'alliage, certaines liaisons hydrogène hydroxyle-hydroxyle sont remplacées par des liaisons hydroxyle-carbonyle. Cependant, bien que ce dernier type de liaison soit le plus fort, donc la fréquence d'élongation de O-H correspondante la plus faible, nous ne parvenons

pas à distinguer les deux types de liaisons hydrogène à cause de la largeur des bandes en question et du bruit de fond dans ces zones de spectres.

Vue la bonne reproductibilité observée à l'égard des positions de ces bandes, nous avons calculé les densités optiques relatives de ces trois bandes par rapport à la somme totale afin d'évaluer relativement leur variation en fonction de la composition de l'alliage (Fig. 4.9 et 4.11). Ce mode de calcul a été adapté car nous ne disposons pas de logiciel de simulation qui nous permettent de procéder autrement.

La variation de ν/ν_{total} en fonction de la teneur en PVP dans l'alliage est représentée sur la figure 4.11. On constate une diminution progressive de la bande à 3260 cm^{-1} et une augmentation symétrique de celle à 3410 cm^{-1} avec l'augmentation de la teneur en PVP. Ceci confirme d'une autre manière la forte interaction entre PVA et PVP. A partir des études de structures et d'interactions dans les mélanges de différentes proportions en PVA et PVP, on peut schématiser le processus de formation de ces mélanges solides par évaporation du solvant du collodion. Avec l'évaporation du solvant, la concentration augmente et les chaînes polymères se rapprochent les unes des autres. Le départ des molécules de solvant (eau), qui se trouvaient intercalées entre les chaînes de polymère, provoque l'établissement des interactions polymères-polymères. D'après nos résultats, des liaisons hydrogène se forment de préférence entre les hydroxyles du PVA et les carbonyles de la PVP, ceci probablement à cause du caractère fortement basique, au sens de Lewis, du groupe carbonyle comparé à celui du groupe alcoxy C-O-. Ces interactions entre deux polymères différents doivent considérablement réduire les possibilités d'arrangement des chaînes de PVA en des configuration favorables à l'établissement de liaisons hydrogène multiples, et limitent donc la cristallinité de ce polymère.

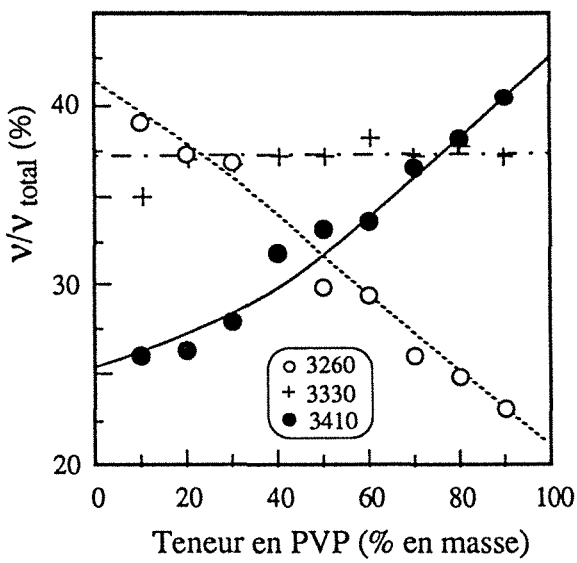


Figure 4.11:
Intensité relative des bande à 3260, 3330, et 3410 cm^{-1} en fonction de la teneur en PVP dans l'alliage

La variation de l'intensité de la bande à 3330 cm^{-1} en fonction de la teneur en PVP est faible, la raison n'en est pas encore très claire. Cette variation est relative à la formation de deux liaisons hydrogène sur un même groupe hydroxyle, c'est-à-dire qu'il est nécessaire que les deux groupes concernés se trouvent à des positions correctes pour que ces liaisons puissent se

développer. Ceci est déterminé par la mobilité des groupes en question au moment où les dernières molécules d'eau disparaissent. Cette probabilité change peu pour un système donné.

Les études sur l'influence des masses moléculaires des deux constituants (PVA: 115 000 et 14 000, PVP 10 000, 40 000, 160 000, 360 000) montrent des résultats semblables (voir annexes) [4.33-4.34], ce qui confirme que les fortes interactions consécutives à la formation de liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles du PVA et les groupes carbonyles de la PVP sont responsables de la bonne miscibilité des deux polymères dans les phases amorphes, et induisent la disparition de la cristallinité du PVA.

4.2.2. Propriétés de perméation

Les natures et structures des alliages de polymère influent sur les propriétés de perméation de celui-ci, c'est-à-dire sur les propriétés de diffusion et de sorption. Cependant, avant d'étudier ces propriétés, il est important de s'assurer que les changements éventuellement observés ne soient pas dus à l'extraction d'un des composants des alliages.

4.2.2.1. Stabilité en solution aqueuse

En pervaporation, une face de la membrane est directement mise en contact avec la charge liquide qui la gonfle et peut même parfois la dissoudre. Il convient donc de sélectionner des alliages PVA-PVP capables de résister aux mélanges eau-éthanol à traiter. La figure 4.12 permet d'apprécier la "sensibilité" des alliages PVA-PVP vis-à-vis du mélange eau-éthanol contenant 10% en masse d'eau.

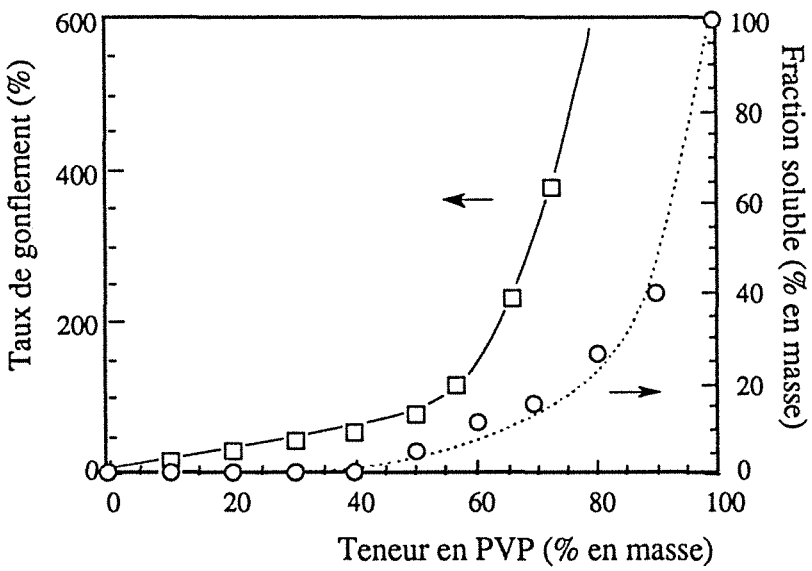


Figure 4.12:

Fraction soluble et taux de gonflement des échantillons en alliage PVA-PVP dans un mélange eau-éthanol à 10% d'eau en masse à 60°C

Les essais, réalisés à 60°C sont poursuivis pendant 24 heures jusqu'à l'équilibre de sorption. On compare la masse initiale de la prise d'essai (m_0) à celle de l'échantillon gonflé (m) et également à la masse résiduelle (m') recueillie après séchage sous vide pendant 4 heures à 60°C. On en déduit la fraction soluble F_S et le taux de gonflement G lorsqu'une partie de composé polymère est dissout dans la solution test:

$$F_s = \frac{m_0 - m'}{m_0} \quad (4.10)$$

$$G = \frac{m - m'}{m'} \quad (4.11)$$

On admet que seule la PVP quitte l'alliage, et la perte de PVP $\Delta m = m_0 - m'$, la nouvelle teneur en PVP est alors:

$$c' = \frac{m_b - \Delta m}{m_0 - \Delta m} = \frac{c_0 m_0 + m' - m_0}{m'} = \frac{m' - (1-c_0)m_0}{m'} \quad (4.12)$$

où c_0 est la teneur massique en PVP dans l'alliage initial.

Sur cette figure on a rapporté les valeurs des rapports F_s et G pour des alliages de plus en plus riches en poly(vinyle pyrrolidone). L'extraction de la PVP de la membrane, dans les conditions test, est pratiquement nulle quand l'alliage contient moins de 40% en poids de PVP; et dans cette zone de composition le gonflement est proportionnel à la teneur en PVP. Au-dessus de ce seuil, la fraction soluble augmente rapidement avec la teneur en PVP et le gonflement croît de façon exponentielle (Fig. 4.12). L'accroissement du gonflement avec la teneur en PVP pourrait être attribué à la grande affinité de la PVP pour l'éthanol relativement au PVA, car l'éthanol est un bon solvant pour la PVP, pas pour le PVA.

Il ne peut y avoir d'amélioration que par rapport à un état de référence. La résistance à l'extraction de la PVP dans l'alliage est due d'une part à l'enchevêtrement des chaînes des deux polymères dont l'un n'est pas soluble dans l'éthanol, et d'autre part aux fortes interactions par liaisons hydrogène qui s'établissent entre le deux constituants macromoléculaires de l'alliage. Cependant, nos résultats montrent que l'enchevêtrement des chaînes et les liaisons hydrogène entre deux polymères ne sont pas suffisants pour donner aux alliages une bonne résistance au solvant, lorsque la teneur en PVP dans l'alliage est supérieure à 40% en poids. Un autre facteur doit intervenir: la cristallinité du PVA. Les cristallites imperméables jouent un rôle similaire à celui qu'assurent les jonctions covalentes dans une structure réticulée. Ces cristallites limitent le gonflement de l'alliage, diminuant ainsi l'extraction par le solvant.

4.2.2.2. Performances en pervaporation

Les mêmes films ont été ensuite utilisés comme membranes de pervaporation pour traiter, à 60°C, un mélange eau-éthanol contenant 5 % en masse d'eau. Les résultats de ces expériences rassemblés sur la figure 4.13, représentent la teneur en eau C' dans le pervaporat et le flux J de perméation à différentes teneurs en PVP.

On constate que la sélectivité des membranes en alliage (représentée par la teneur en eau C' du perméat) décroît alors que le flux de perméation J s'élève quand le matériau membranaire est de plus en plus riche en poly(vinyl pyrrolidone). Cette dernière est bien plus perméable que le PVA mais est aussi moins sélective. On observe aussi que les deux grandeurs étudiées (C' et J) sont loin de varier de façon linéaire quand on augmente la proportion de PVP dans le film examiné. Dans les deux cas une transition assez brutale se manifeste quand la teneur en PVP dépasse 40%. Cette valeur correspond très exactement au seuil au delà duquel nous avions

constaté la disparition de toute cristallinité dans cette série d'alliages de polymères (voir § 4.2.1).

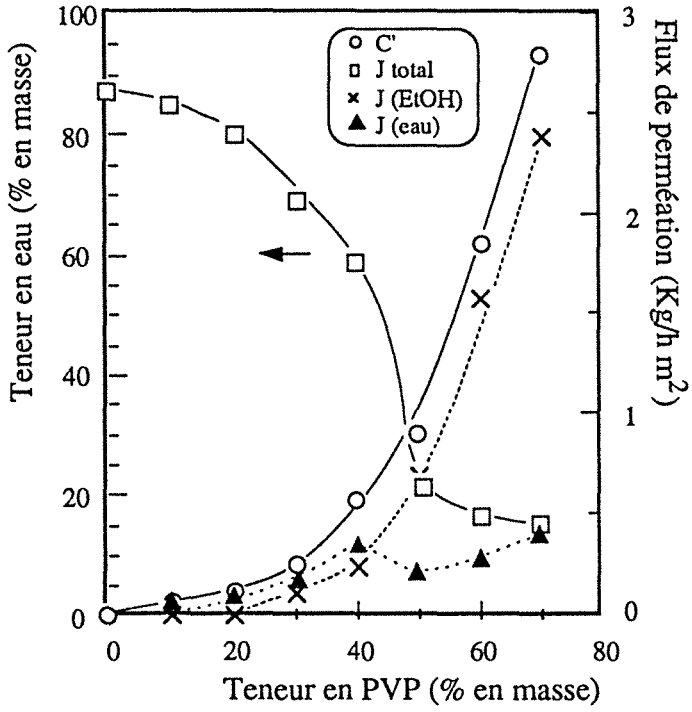


Figure 4.13:
Variation du flux de perméation et de la teneur en eau dans le perméat en fonction de la composition de l'alliage, testée dans une solution d'éthanol à 95 % en masse à 30°C. épaisseur des membranes 30µm

Il est donc clair que la cristallinité de ce type de matériaux est liée de façon assez étroite à leur sélectivité quand ils sont utilisés comme barrières en pervaporation. Elle intervient non seulement en leur conférant une meilleure résistance vis-à-vis du mélange traité mais aussi en limitant leur gonflement, rendant ainsi plus sélectif l'équilibre de partage au niveau de l'interface amont. Ces avantages sont obtenus au prix d'une réduction du flux de perméation due au plus faible gonflement et à l'imperméabilité des domaines cristallins, ce qui signifie que le choix du matériau mixte le mieux adapté pour assurer le fractionnement étudié résulte obligatoirement d'un compromis. Il convient en effet d'ajuster la proportion de poly(vinyl pyrrolidone) de façon à optimiser flux et sélectivité qui déterminent les performances du système que la membrane est destinée à équiper.

Un examen plus approfondi de la figure 4.13. montre que les membranes contenant 10 à 20% de PVP délivrent des flux de pervaporat qui sont de 4 à 7 fois supérieurs à ceux qui traverseraient un film de PVA pur alors que leur sélectivité n'est que faiblement abaissée (C'=0,85 et 0,80 au lieu de 0,86) par rapport à celle du polyalcool. L'introduction d'une faible quantité de PVP est donc manifestement bénéfique pour les performances de la membrane.

Pratiquement, cet alliage n'est pas utilisable pour la séparation du mélange eau-éthanol à cause de sa sélectivité limitée. Cependant il est intéressant d'examiner les performances de ces membranes dans la déshydratation des mélanges eau-tétrahydrofuranne (THF) [4.35]. La figure 4.14 représente les flux de perméation et la teneur en eau dans le perméat en fonction de la teneur en eau dans la charge eau-THF à travers des membranes en alliage PVA-PVP. Bien que les alliages contenant plus de 50% en masse de PVP présentent une faible diminution de

sélectivité lorsque la charge contient plus de 20% d'eau, les flux de perméation des alliages de différentes compositions sont tous plus élevés que celui de l'homopolymère PVA.

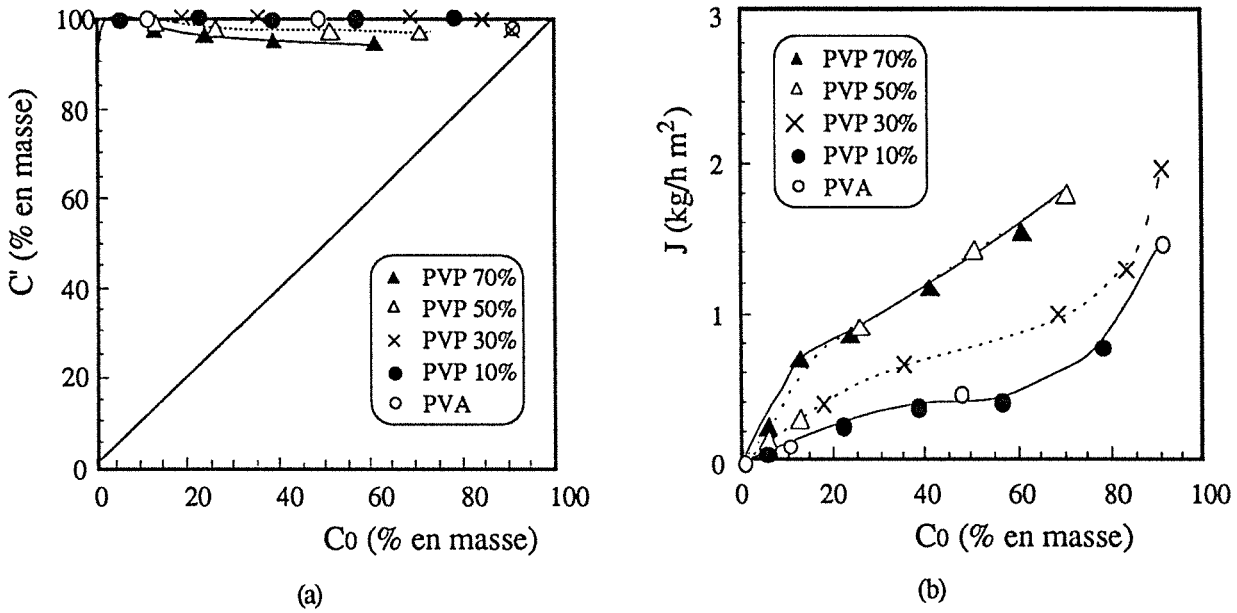


Figure 4.14: Teneur en eau dans le perméat (a) et flux de perméation (b) en fonction de la teneur en eau dans un mélange eau-THF en pervaporation à 30°C. Epaisseur de la membrane: 30µm

La meilleure sélectivité d'extraction de l'eau manifestée par des membranes en alliage PVA-PVP face à un mélange eau-THF relativement à un mélange eau-éthanol pourrait être expliqué par la faible affinité que présente la PVP pour le THF. En effet, ces deux derniers étant accepteur de protons, ils ne peuvent développer d'interactions fortes entre eux. Par contre, entre la PVP et l'éthanol la possibilité de formation de liaisons hydrogène provoque une perte de sélectivité des alliages vis-à-vis des mélanges eau-éthanol.

4.2.2.3. Etudes en perméation différentielle

Le flux de perméation et la sélectivité du mélange eau-éthanol contenant 10% d'eau en poids à travers des membranes ayant différentes teneurs en PVP sont mesurés en régime permanent, à l'aide d'une méthode de perméation différentielle. Les résultats représentés sur la figure 4.15, sont pratiquement semblables à ceux qui sont obtenus par pervaporation "classique" (Fig. 4.13). Ceci signifie qu'il n'y a pas de différence essentielle entre les pervaporations effectuées par pompage sous pression réduite et par balayage d'un courant de gaz inerte. Nous pouvons alors nous servir de cette méthode pour obtenir certains paramètres de perméation afin d'expliquer les résultats de pervaporation.

La diffusivité de l'eau et de l'éthanol est obtenue par la même méthode. Un bon accord entre la courbe de simulation calculée selon l'équation (7.5, chapitre VII) et les points expérimentaux nous permet de conclure que le régime transitoire de diffusion pourrait être décrit par cette équation (Fig 4.16).

Le comportement de diffusion de l'eau et de l'éthanol en régime transitoire change progressivement avec la teneur en PVP dans les membranes: plus importante est la teneur en PVP, plus rapide est la diffusion (Fig. 4.17). Au-dessus de 40% en PVP, on remarque un changement brutal des coefficients de diffusion. Ce phénomène, rencontré à plusieurs reprise, est dû à un changement dans la structure semi-cristalline des matériaux en question.

Dans le chapitre 3, nous avons discuté l'influence de la cristallinité sur la diffusivité du solvant en invoquant une raison de tortuosité imposée par les zones cristallines. Cet effet explique de façon satisfaisante les cas où la membrane subit peu de gonflement comme lors de la séparation gazeuse. Cependant, en pervaporation, il faut tenir compte également de l'effet de gonflement.

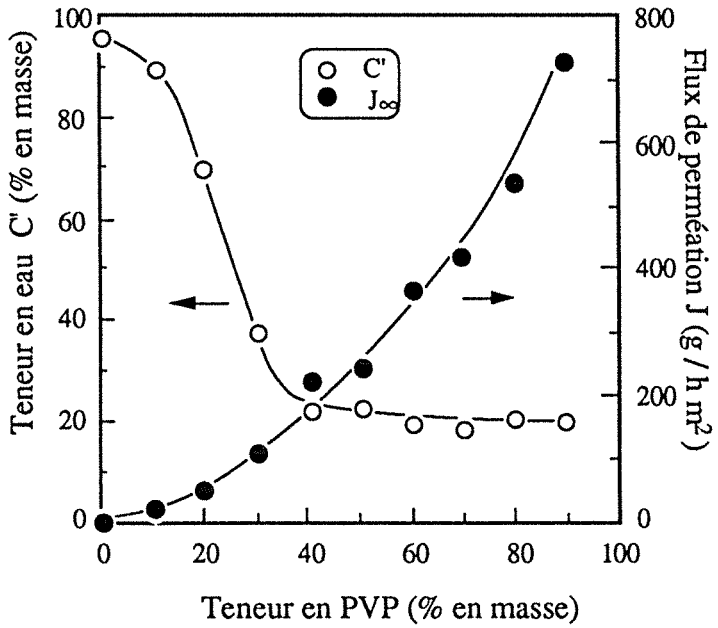


Figure 4.15:
Variation du flux de perméation et de la sélectivité mesurés à l'état stationnaire en fonction de la teneur en PVP.
Pervaporation par balayage de gaz du mélange eau-éthanol (10:90 en masse) à travers les membranes en alliage à 30°C.
Epaisseur de la membrane: 30 µm.
Débit de gaz vecteur: 25 ml/min.

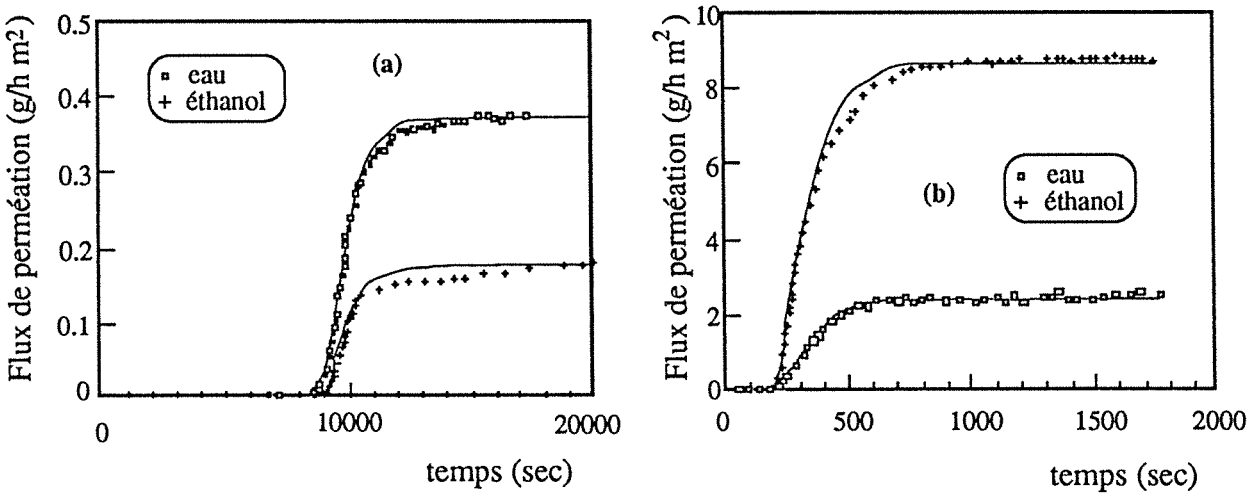


Figure 4.16: Variation des flux transitoires de l'eau et de l'éthanol d'un mélange (10:90) en fonction du temps à travers une membrane en PVA-PVP contenant (a) 20% et (b) 40% de PVP à 30°C. Epaisseur des membranes: 30µm

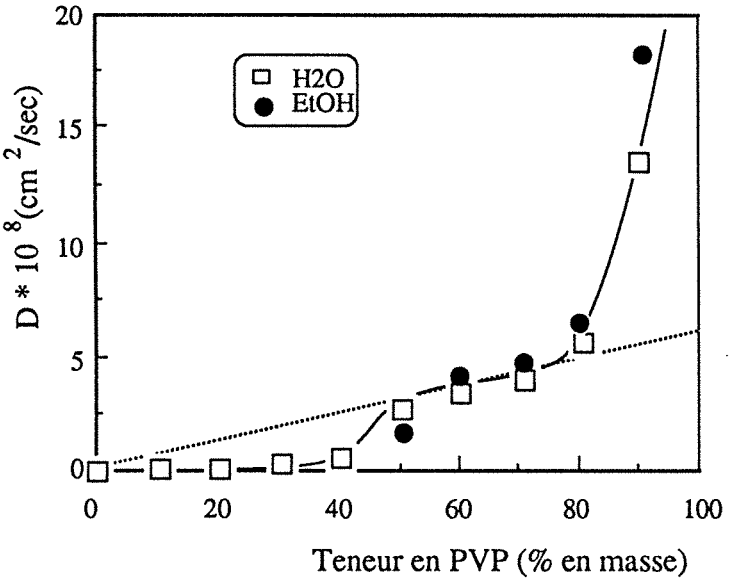


Figure 4.17:
Variation des coefficients de diffusion de l'eau et de l'éthanol en fonction de la teneur en PVP dans l'alliage, mesurée dans une solution d'éthanol à 90% en masse à 50°C
Epaisseur des membranes: 30µm
Débit de gaz vecteur: 25 ml/min

Bien entendu, l'augmentation du volume d'un polymère par gonflement correspond à une diminution de tortuosité, en se basant sur le fait que les zones cristallines ne subissent aucun changement volumique par les solvants utilisés. Par ailleurs, lorsque le gonflement est trop important, un changement d'état d'association des solvants sur les sites actifs du polymère aura lieu. On observe alors, une variation de coefficient de diffusion de plusieurs ordres de grandeur, comme nous l'avons montrée dans le chapitre 3.

La perméabilité P constitue une mesure de la capacité de transfert d'un solvant sous une pression unitaire de vapeur de ce solvant, à travers un film d'épaisseur et de surface unitaires selon l'équation suivante:

$$P = \frac{J\ l}{A\ \Delta p} \qquad (4.12)$$

où J est le flux de perméation, l l'épaisseur du film, A sa surface et Δp la pression vapeur partielle du solvant concerné dans la charge.

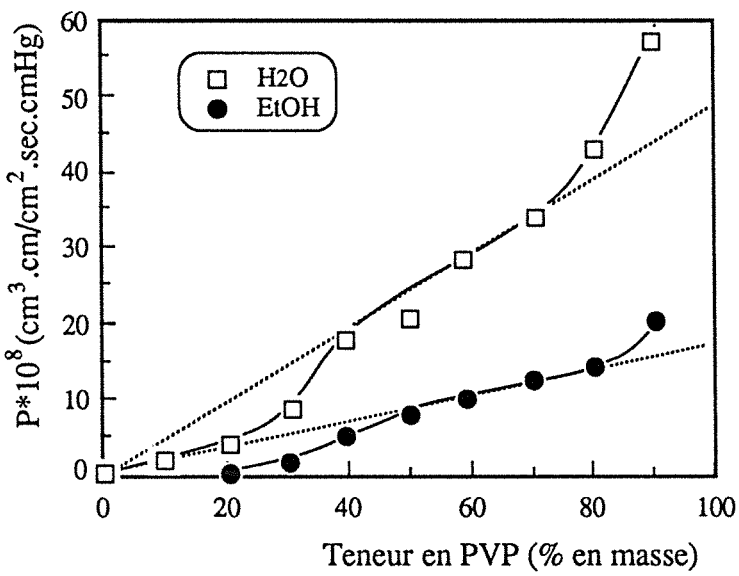


Figure 4.18:
Variation de la perméabilité de l'eau et de l'éthanol en fonction de la teneur en PVP dans l'alliage. Mesures réalisées dans une solution d'éthanol à 90% en masse à 50°C.
Epaisseur des membranes: 30µm
Débit de gaz vecteur: 25 ml/min

La variation de perméabilité de l'eau et de l'éthanol en fonction de la teneur en PVP dans l'alliage (Fig. 4.18) ressemble fortement à celle concernant la diffusivité. Cela signifie que la cristallinité du matériau barrière semble exercer la même influence sur ces deux paramètres. Quand la teneur en PVP dépasse 40% en poids la diffusivité et la perméabilité augmentent fortement. Ceci nous rappelle l'allure de la variation de densité observée dans les zones amorphes, c'est-à-dire que lorsque la cristallinité disparaît, la perméabilité et la diffusivité des constituants sont proportionnelles à la teneur en PVP.

4.2.2.4. Sélectivité de sorption

La sélectivité du transport par pervaporation est la résultante de deux processus. Le premier est la sorption préférentielle qui se produit à l'interface amont qui sépare la membrane gonflée de la charge liquide qui lui fait face. Le second est l'inégale mobilité des deux pénétrants à l'intérieur de la membrane elle-même. Dans un film hydrophile comme ceux que l'on peut former à partir de PVA, les coefficients de diffusion et de solubilité de l'eau sont plus élevés que ceux qui caractérisent l'éthanol. Dans les alliages pauvres en PVP, les coefficients de diffusion de l'éthanol sont proches de ceux de l'eau, par contre ils augmentent dans le cas de membranes riches en PVP (Fig. 4.19). L'éthanol diffuse donc plus rapidement dans la PVP que l'eau. Il en résulte, que sur le plan diffusionnel, l'addition de PVP est défavorable à la sélectivité à l'eau.

Cependant si l'on s'intéresse à la sélectivité du partage amont en la comparant à celle de la pervaporation, on observe que les alliages absorbent préférentiellement l'eau et que la vitesse de transfert de cette dernière est plus grande que celle de l'éthanol, quelle que soit la composition de l'alliage PVA-PVP. La différence est particulièrement nette dans le cas de films dont la teneur en PVP est faible (Fig. 4.19). Les allures des courbes de sélectivité de solubilité et de pervaporation sont semblables, ce qui démontre que la sélectivité de solubilité joue un rôle décisif dans l'alliage PVA-PVP.

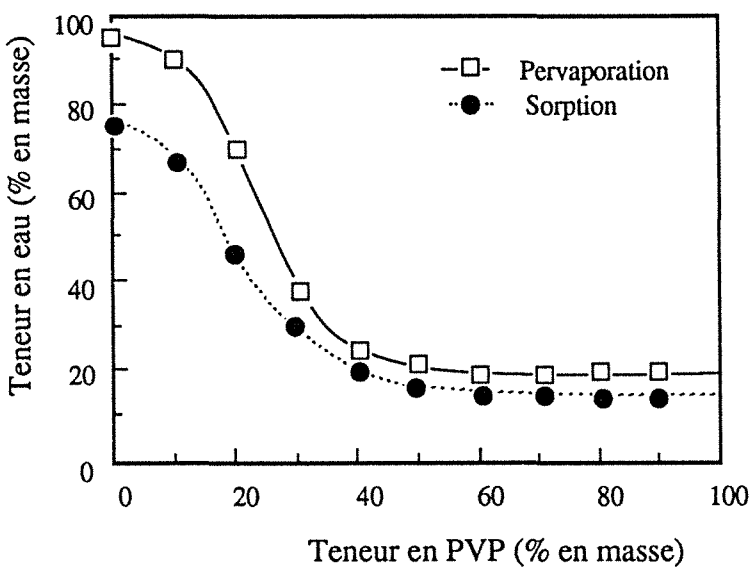


Figure 4.19:
Variation des sélectivités de sorption et de pervaporation (représentées par la teneur en eau dans la membrane ou dans le perméat respectivement) en fonction de la teneur massique en PVP dans l'alliage à 50°C. Cas du mélange eau-éthanol à 10% d'eau

4.2.2.5. Relation entre les propriétés de perméation et les interactions solvant-polymère

La sélectivité d'une membrane dépend des interactions qui peuvent s'établir entre le polymère et les produits à séparer, ainsi que de la structure de ce polymère. Pour un système polaire du type PVA-PVP /eau/éthanol, il existe des interactions qui sont toutes du même type compte tenu de la nature des groupes fonctionnels mis en jeu; à savoir l'établissement de liaisons hydrogène entre les différents groupes hydroxyles. Le PVA est l'un des matériaux les plus sélectifs à l'eau parmi les polymères hydrophiles, non seulement parce qu'il contient beaucoup de groupes hydroxyle le long de ses chaînes, mais aussi parce que ces groupes sont régulièrement répartis et que le gonflement des chaînes est faible dans les solutions à traiter. L'interaction des groupes hydroxyle avec l'eau entraîne un abaissement de la fréquence d'élongation de ses vibrateurs et se manifeste donc dans le spectre infrarouge des membranes exposées à l'eau. La présence de ces groupes hydroxyle n'est toutefois pas la seule cause de l'affinité du matériau pour l'eau. En effet, quand le film gonfle au contact de la charge, un processus désigné sous le nom de "couplage" intervient. Le composant organique qui est relativement inerte vis-à-vis de la membrane est entraîné par le mouvement de l'eau et accompagne cette dernière à travers la barrière permsélective. Dans notre cas, l'addition de PVP dans l'alliage perturbe la régularité du PVA et abaisse la cristallinité des films étudiés. Cette diminution de cristallinité se traduit par un important gonflement de ces films lorsqu'ils sont mis en contact avec les solutions à traiter, ce qui diminue d'autant leur sélectivité. Comme nous l'avons indiqué précédemment il convient donc d'optimiser la quantité de PVP introduite dans l'alliage afin de conserver , à l'alliage, une cristallinité suffisante.

La perméation du liquide à travers des membranes dépend non seulement de la structure du polymère mais aussi de celle du perméat dans le polymère. Il faut savoir qu'il est très difficile d'interpréter des thermogrammes DSC de mélanges de solvants. puisqu'il est très difficile d'attribuer les variations enthalpiques globales à des structures d'agrégats dans lesquelles la composition respective des solvants peut varier, nous nous sommes donc cantonné à l'étude d'un système eau-alliage afin de simplifier la situation.

Dans le chapitre 2, nous avons discuté des trois états d'associations de l'eau dans un polymère hydrophile, et montré que la quantité d'eau liée non-cristallisable dépend de la nature des groupes hydrophiles du polymère. Par ailleurs, le point de fusion de l'eau liée cristallisable varie selon la nature du polymère et la quantité d'eau absorbée. Nous avons donc préféré nous focaliser sur ces deux types d'eau. Puisque la température de fusion de l'eau faiblement liée cristallisable varie avec la teneur en eau dans un polymère, nous avons fixée cette dernière à 40±2% en masse (teneur en eau supérieure à celle correspondant uniquement à l'eau non-cristallisable), afin de pouvoir comparer les résultats issus d'une série de matériaux ayant des propriétés progressivement changées. Les thermogrammes DSC présentés sur la figure 4.20

montrent un changement progressif de la position et de la forme des pics endothermiques d'eau absorbée.

La quantité d'eau non-cristallisable est calculée en faisant la différence entre la masse totale d'eau absorbée et la masse d'eau cristallisable. Cette dernière est évaluée en se référant à la chaleur associée aux pics endothermiques correspondants:

$$\Delta H(T) = \Delta H_0(273K) - \int_T^{273} \Delta C_P \, dT \qquad (4.13)$$

en prenant $\Delta H_0(273K) = 333,5$ J/g et $\Delta C_p = 2,09$ J/gK (voir § 2.1.2)

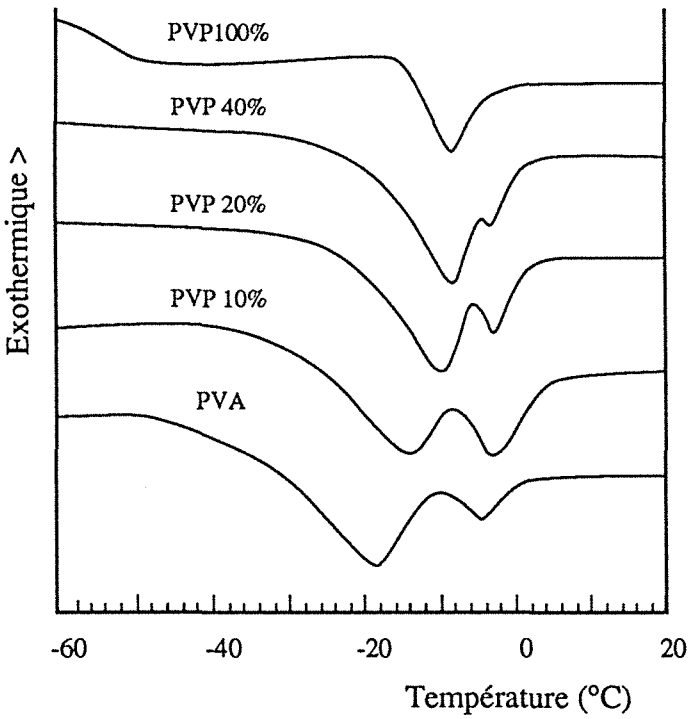


Figure 4.20:
Thermogramme DSC de l'eau absorbée dans les échantillons en alliage PVA-PVP de différentes compositions.
Vitesse de chauffage: 10°C /min
Teneur massique en eau dans la membrane: 40±2%

La figure 4.21 présente les variations du rapport n_{wnc}/n_p (nombre de moles d'eau non-cristallisable/nombre de moles de motifs unitaires) et de la température de fusion de l'eau faiblement liée cristallisable T_f en fonction de la teneur en PVP dans l'alliage. Le rapport n_{wnc}/n_p représente le nombre moyen de molécules d'eau non-cristallisable liées directement à chaque site hydrophile (OH pour PVA et C=O pour PVP). Ce rapport caractérise donc la fonctionnalité moyenne des groupes actifs qui pourraient former des liaisons hydrogène. Précisons que dans le calcul de ce rapport nous avons été amené à calculer la masse molaire moyenne de l'unité représentative du mélange de polymères considéré. La masse molaire moyenne est déduite de la fraction molaire des composants selon l'équation (4.14):

$$\overline{M_a} = M_{VA}\, x_{VA} + M_{VP}\,(1 - x_{VA}) \qquad (4.14)$$

où x_{VA} est la fraction molaire d'unité d'alcool vinylique, M_{VA} et M_{VP} sont respectivement la masse molaire de l'alcool vinylique et de la vinyl pyrrolidone

L'unité représentative d'un alliage donné est donc une unité fictive contenant une fraction d'unité d'alcool et une fraction d'unité pyrrolidone. Avec cette définition à l'esprit, on

peut interpréter l'augmentation linéaire du rapport défini plus haut avec la teneur en PVP (Fig. 4.21) par un nombre plus élevé de molécules d'eau liées aux sites de PVP. En effet, dans le cas du PVA, chaque site hydroxyle contient un atome accepteur de proton et un atome donneur de proton, il pourrait donc se former deux liaisons hydrogène. Cependant d'après les résultats exposés au chapitre 2, ce site ne fixe environ qu'une molécule d'eau, c'est-à-dire qu'il concerne probablement une liaison hydrogène intramoléculaire. En ce qui concerne la PVP, la figure 4.21 indique qu'à chaque site carboxylique s'associent 4 molécules d'eau. Or, le groupe carbonyle est bifonctionnel et ne possède qu'un caractère accepteur de proton. L'augmentation du nombre de moles d'eau associées pourrait donc être attribuée à une plus forte interaction entre le carbonyle et l'eau. Grâce à de fortes interactions, des molécules d'eau peuvent s'interposer en deuxième couche d'hydratation, ceci pourrait être la raison pour laquelle le nombre de molécules d'eau non-cristallisable par rapport au nombre de sites soit deux fois plus élevé que la capacité d'association du groupe carbonyle.

Le rapport n_{wnc}/n_p augmente de façon pratiquement linéaire avec la concentration en PVP. Un changement de pente se situe vers 40% en PVP, due à l'absence de cristallinité dans les composés de teneurs supérieures. L'allure de la courbe ressemble beaucoup à celle représentant le gonflement et le flux de perméation en pervaporation (Fig. 4.12 et 4.15). Cela nous amène à penser que ce rapport est cohérent avec la sorption et le flux de perméation de la membrane: plus élevé est ce rapport, plus importante est la perméation de la membrane. Les molécules d'eau non-cristallisable s'associent fortement aux sites actifs du polymère. Le rapport n_{wnc}/n_p représente donc la capacité de capture d'eau par le polymère. L'enthalpie de mélange pour ces molécules liées est normalement plus négative que celle de l'eau cristallisable. Ce résultat correspond à celui obtenu par Hatakeyama et coll. [4.36]. Cependant, ces auteurs ont montré que la sélectivité des membranes en polypropylène microporeux greffé acide acrylique-acrylate d'hydroxyéthyle s'améliore lorsque la teneur en eau non-cristallisable augmente. Ceci est en contradiction avec nos résultats, mais peut s'expliquer car leur membranes sont supportées par un film hydrophobe limitant le gonflement, tandis que nos membranes sont denses. Sans support, ces membranes peuvent avoir un gonflement très important qui conduit à un couplages de diffusion. Dans le cas général, nous pensons qu'il est plus raisonnable de supposer que ce rapport représente la capacité de sorption et est déterminant pour le flux de perméation en pervaporation.

Par ailleurs, on remarque que la courbe de T_f en fonction de la teneur en PVP ressemble à celle de C'/C_0 en pervaporation. T_f augmente progressivement lorsque la teneur en PVP passe de 0 à 40% en masse, puis reste pratiquement constante (Fig 4.21). Cette observation, qui concorde exactement avec la variation de sélectivité des membranes (Fig. 4.15), nous fait penser qu'il existe une relation entre la valeur de T_f et la sélectivité de la membrane.

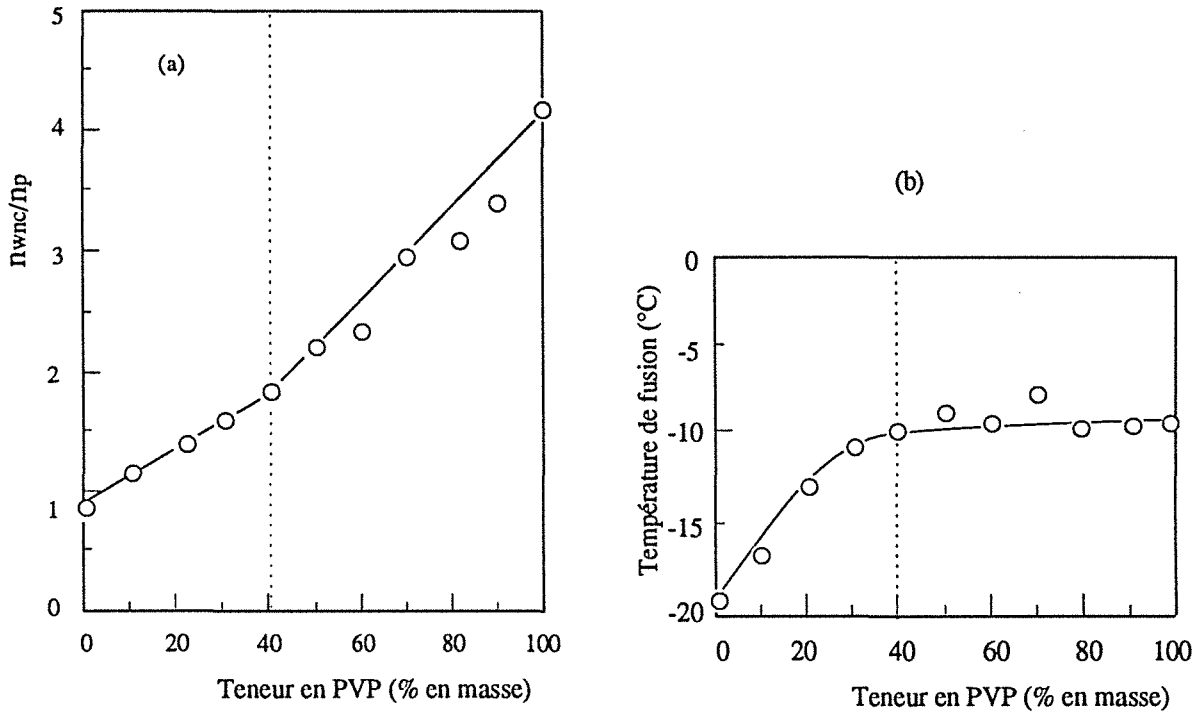


Figure 4.21: Variation du rapport molaire de l'eau non-cristallisable sur motif unitaire (a) et de la température de fusion de l'eau liée cristallisable dans l'alliage PVA-PVP (b) en fonction du % PVP en masse dans l'alliage.

Teneur en eau dans l'alliage: 40±2%.

La raison pour laquelle le point de fusion de l'eau faiblement liée dans un polymère hydrophile diminue n'est par très claire. On ne peut en effet la prévoir ni par la Loi de Raoult ni par l'effet de confinement. Cependant il est certain que ce type d'eau subit l'attraction des sites actifs du polymère, autrement dit, la valeur du point de fusion de l'eau T_f dépend de la nature et la structure du polymère. Lorsque l'interaction eau-site est forte, ou lorsque la rigidité du réseau polymère limite l'espace interchaîne créé, la cristallisation de l'eau est difficile, et le point de cristallisation (ou de fusion) est bas. L'association des chaînes en zones plus ou moins denses peut affecter l'état d'association de l'eau et donc les propriétés des membranes. En effet, bien que le PVA et la PVP soient tous deux très hydrophiles, la PVP absorbe plus d'eau que le PVA dans les même conditions. Cependant elle est beaucoup mois sélective à l'eau que ce dernier. Une des raisons essentielle qui explique ce comportement est le fait que le PVA est semi-cristallin, et donc gonfle très peu dans la solution étudiée.

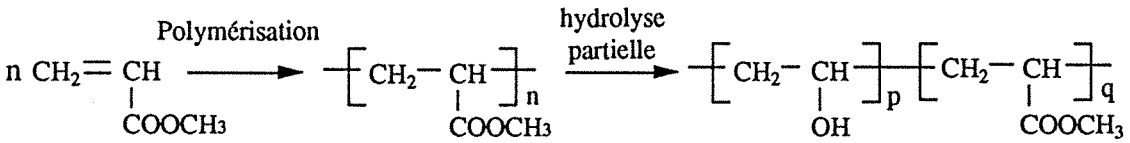
Les relations existant entre les propriétés de pervaporation et le point de fusion de l'eau absorbée n'ont retenus que peu d'attention, ceci probablement à cause du fait que ce point de fusion varie avec la nature du polymère considéré et avec la quantité d'eau qui y est absorbée. La connaissance de la quantité précise d'eau fixée dans les échantillons étudiés est donc indispensable. C'est seulement dans ce cas qu'on pourrait prévoir qualitativement la sélectivité

d'une membrane d'une famille de polymères par simple mesure du point de fusion de l'eau liée cristallisable absorbée.

4.3. Etudes sur les membranes en PVA de différents taux d'hydrolyse (copolymère PVA-VAc)

Par extension du concept d'alliage, un copolymère pourrait être considéré comme un alliage. Par ailleurs, pour des raisons de ressemblance des propriétés de ce type de copolymère avec celles de l'alliage PVA-PVP, nous examinons ensemble ces matériaux dans ce chapitre.

Il est bien connu que l'alcool polyvinylique ne peut pas être préparé par simple polymérisation de son monomère, car l'alcool vinylique est très instable, se transformant spontanément en éthanal. Industriellement, le PVA est donc fabriqué par l'hydrolyse, de l'acétate de polyvinyle préparé au préalable par polymérisation de l'acétate de vinyle:



Acétate de vinyle — Acétate de polyvinyle — Poly(alcool vinylique-acétate de vinyle)

Lorsque l'hydrolyse est partielle, on obtient donc un copolymère de poly(alcool vinylique-acétate de vinyle) (PVA-VAc). Habituellement, on l'appelle PVA en indiquant son taux d'hydrolyse. Par exemple, un copolymère contenant 12% d'acétate de vinyle est nommé PVA hydrolysé à 88%.

Selon les monomères de départ (les dérivés de l'acétate de vinyle, les esters d'acide aliphatique ou aromatique de vinyle etc.), les condition de polymérisation (température et type de catalyseur) et les conditions d'hydrolyse (réactifs et solvant), on obtient des produits différents: par leur masse molaire, leur taux d'hydrolyse, leur stéréorégularité et la distribution des unités d'acétate de vinyle. Il faut savoir qu'il est très difficile de se procurer, sur le marché, des PVA ayant tout cet éventail de propriétés variables à souhait, c'est pour cette raison que nous nous sommes cantonnés à l'étude de produits ayant uniquement différents taux d'hydrolyse, produits commerciaux de surcroît.

4.3.1. Propriétés des PVA ayant différents taux d'hydrolyse

4.3.1.1. Cristallinité

Les propriétés caractéristiques des échantillons utilisés dans cet étude sont représentés dans le tableau 4.4. On n'observe qu'une seule Tg dans le thermogramme de DSC pour tous les échantillons préparés dans les même conditions (séchés sous vide à 60°C pendent 24 heures)

(Tab. 4.5). La valeur de Tg diminue lorsque la teneur en acétate augmente, en accord avec la faible valeur de Tg de l'acétate de polyvinyle.

Tableau 4.4 : Propriétés des alcool polyvinyliques dans cette étude

Polymère (nom abrégé)	Teneur en acétyle* (% en mole)	masse moléculaire
PVA100	<0.02	86 000
PVA95	4 - 5	95 000
PVA88	12	96 000

* Mesuré par RMN selon le rapport de l'aire du pic CH_3 sur celui du pic CH

Tableau 4.5: Température de transition vitreuse T_g, de fusion T_f et taux de cristallinité des échantillon en PVA ayant différents taux d'hydrolyse.

Polymère	T_g (°C)	T_f (°C)	f_c (%)
PVA100	68	223,2	40,8
PVA95	66	199,7	23,3
PVA88	63	176,5	7,3

La haute cristallinité du PVA100 est due d'une part aux fortes interactions intra- ou inter- moléculaires entre ses groupes hydroxyles et d'autre part à la petite taille de ces derniers. L'introduction de groupes acétate qui sont plus hydrophobes que les hydroxyles peut réduire fortement les interactions par liaisons hydrogène. La taille relativement volumineuse de ces groupes détruit partiellement la symétrie des motifs unitaires. Par conséquent la cristallisation du copolymère devient difficile et les cristaux formés comprennent de nombreux défauts. En effet, on constate en DSC un abaissement du point de fusion associé à une diminution de l'enthalpie de la transition de phases correspondante, ainsi qu'un élargissement du pic de fusion (Fig. 4.22). Selon Tubbs et coll. [4.37] la variation de T_f dépend de la longueur des séquences non hydrolysées; lorsqu'elle dépasse 16 carbones, l'abaissement de T_f n'est que de quelques degrés. Par contre un copolymère à distribution aléatoire connaît une réduction de T_f très importante. Nos résultats qui se situent entre ces deux cas précis, signifient que les séquences d'acétate de vinyle sont de longueurs inférieures à 16 carbones. La diminution du taux de cristallinité d'échantillons de taux d'hydrolyse faibles est détectée également par spectroscopie infrarouge en suivant la diminution du pic à 1142 cm^{-1} (Fig. 4.23). Les valeurs des taux de cristallinité mesurées pas DSC semblent systématiquement plus élevées que celles obtenues par IR ou par densimétrie; ceci est du à l'effet thermique subi par l'échantillon pendant l'analyse de DSC. En effet, dans cette technique, pour une raison de reproductibilité on utilise généralement les données de deuxième balayage, c'est-à-dire les données obtenues avec un échantillon ayant subi un traitement thermique au cours du premier balayage.

L'élargissement du pic de fusion est en général attribué à la présence de défauts dans les cristaux, qui ne sont plus de structure identique. Ces derniers fondent donc dans un domaine plus étendu. C'est notamment le cas du PVA partiellement hydrolysé (Fig. 4.22).

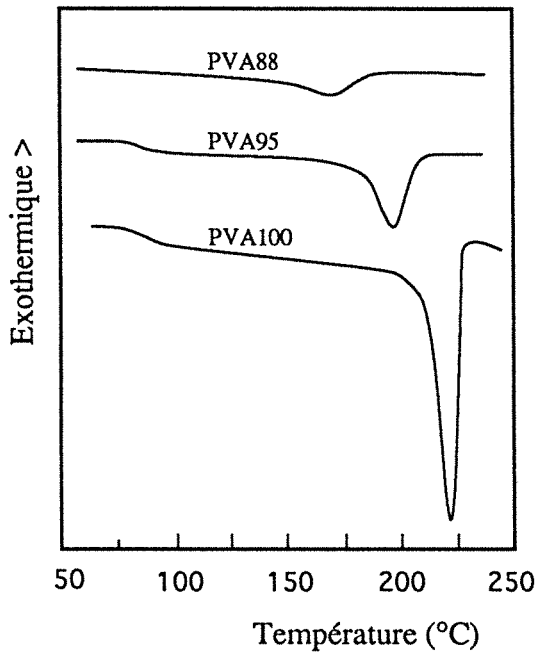


Figure 4.22:
Thermogrammes DSC d'échantillons en PVA ayant différents taux d'hydrolyse
Vitesse de chauffage : 10°C/min.

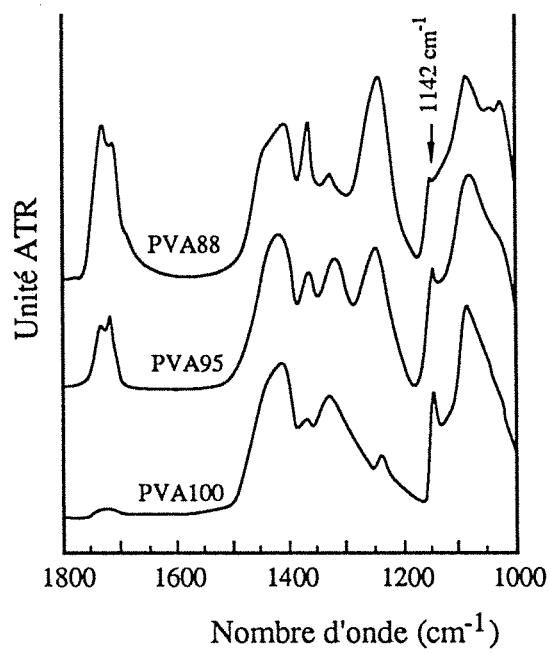


Figure 4.23:
Influence de la teneur en acétate sur des spectres IR (zone 1000-1800 cm^{-1}) du PVA à 120°C.

Le traitement thermique, favorisant les arrangements de chaînes, pourrait améliorer la cristallinité du copolymère (voir 3.1.3). La figure 4.24 et le tableau 4.6 montrent la variation de cristallinité d'échantillons de différents taux d'hydrolyse recuits pendant 30 minutes respectivement à 60, 120, 140 et 170°C. Une relation linéaire entre le taux de cristallinité et la température de recuit est notée pour les trois échantillons testés. Cependant l'influence de la température de recuit n'est pas identique. En effet, les pentes des trois droites obtenues suivent

l'ordre: PVA100>PVA95>PVA88. Ce phénomène correspond bien entendu aux interactions intramoléculaires. Afin d'éviter une trop forte cristallinité, il est vivement déconseillé de chauffer les échantillons en PVA à haute température surtout en ce qui concerne le PVA100.

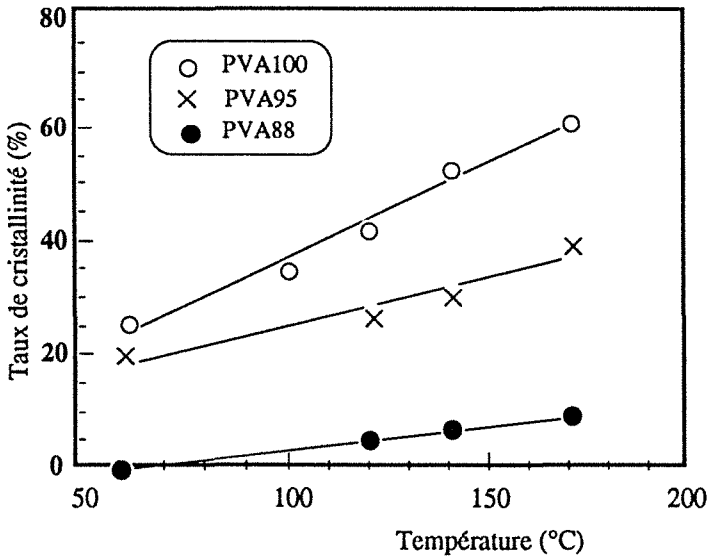


Figure 4.24: Variation de cristallinité d'alcool polyvinylique de différents taux d'hydrolyse en fonction de la température de recuit

Tableau 4.6: Influence de la température de recuit sur la cristallinité des échantillons en PVA de différents taux d'hydrolyse

t(°C)	PVA100	PVA95	PVA88
60	25,9	19,6	0
120	41,8	26,4	5,2
140	52,6	30,0	7,9
170	61,6	39,2	9,9

4.3.1.2. Solubilité

L'introduction d'acétate de vinyle dans les chaînes du PVA modifie en même temps l'hydrophilie et la structure supramoléculaire de ce dernier; ceci pourrait avoir un impact sur les propriétés de sorption et de perméation. Tout comme dans le cas d'un alliage PVA-PVP, une diminution de cristallinité produira une réduction de sélectivité et un accroissement de solubilité et du flux de perméation, ce que nous verrons dans des expériences ultérieures.

La solubilité du PVA dans l'eau dépend fortement de la teneur en acétate dans le polymère. En effet le PVA complètement hydrolysé ne se dissout que dans l'eau à une température proche de l'ébullition, alors que le PVA88 est très soluble dans l'eau à température ambiante. Nous avons mesuré à 40°C le gonflement des membranes en PVA, comportant différents taux d'hydrolyse, dans des mélanges eau-éthanol. On constate que les membranes en PVA partiellement hydrolysé sont sujettes à un gonflement énorme dans la solution concernée et y présentent une très faible stabilité et résistance. Les membranes en PVA88 en particulier, se dissout complètement dans une solution eau-éthanol contenant 40% d'eau (Fig. 4.25).

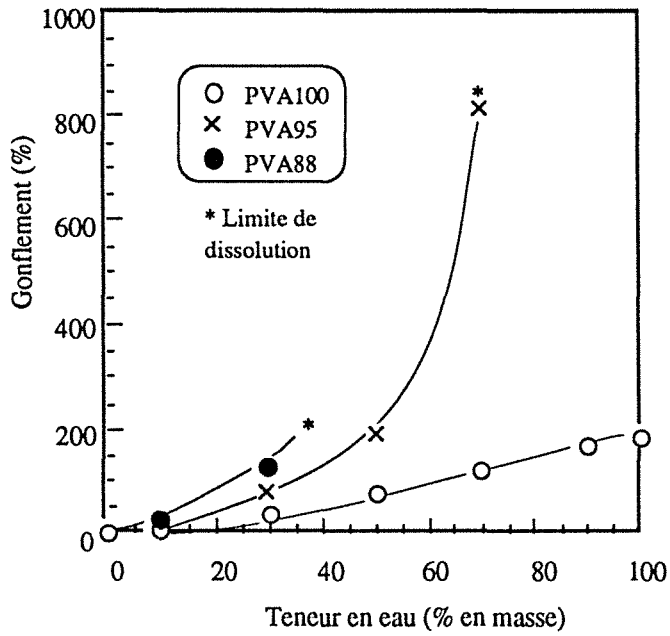


Figure 4.25 :
Gonflement des membranes en PVA de divers taux d'hydrolyse dans des mélanges eau-éthanol à 40°C.

4.3.1.3. Performances de pervaporation

Les tests de ces membranes en pervaporation face à différentes solutions eau-alcool font apparaître une tendance à une diminution de sélectivité et à une augmentation de flux de perméation lorsque le taux d'hydrolyse diminue (Tab. 4.7). Il apparaît que les membranes de faible taux d'hydrolyse ne conviennent pas au fractionnement de mélanges eau-éthanol à cause de leur faible sélectivité. Par contre la membranes de PVA95 présente une sélectivité semblable à celle de PVA100 avec un débit de perméation deux à trois fois supérieur lorsqu'il s'agit de la séparation de mélanges eau-propanol-2 ou eau-butanol-1 (Tab. 4.7). Par comparaison au mélange eau-éthanol, ces deux mélanges sont plus faciles à séparer et exigeant donc un pouvoir séparateur moins élevé. Dans ces cas, les membranes de PVA de moindres taux d'hydrolyse et de taux de cristallinité modérés apparaissent comme étant les plus performantes. Il nous reste cependant à résoudre le problème de stabilité des membranes dans les solutions à traiter; des traitements chimiques que nous présenterons dans le chapitre suivant ont été élaborés dans ce but.

Pour une amplitude équivalente du niveau de traitement thermique, le taux résultant de cristallinité du PVA dépend du taux d'hydrolyse de ce dernier. L'échantillon ayant un taux d'hydrolyse plus élevé voit son taux de cristallinité augmenter de façon plus importante avec la température de traitement. Il en résulte une importante diminution du flux de perméat (Tab. 4.8).

Tableau 4.7: Séparation d'un mélange eau-alcool par les membranes en PVA de taux d'hydrolyse divers contenant 70°C. Epaisseur de la membrane: 30µm.

Membrane	90% EtOH/H_2O		90% PrOH-2/H_2O		90% BuOH-1/H_2O	
	C' (% en masse)	J (g/h m^2)	C' (% en masse)	J (g/h m^2)	C' (% en masse)	J (g/h m^2)
PVA100	90,5	73	98,8	74	100	164
PVA95	85,0	267	98,4	208	99,2	353
PVA88	57,6	1333	84,6	772	91,4	848

Tableau 4.8: Influence de la température de traitement sur les performances des membranes en PVA pour le fractionnement d'un mélange eau-propanol-2 à 10% massique d'eau à 60°C. Epaisseur des membranes: 30µm

Membrane	Traité à 60°C pendant 2 heures (1)			Traité à 170°C pendant 30 min (2)			Rapport
	f_c (%)	C' (%)	J (g/h m^2)	f_c (%)	C' (%)	J (g/h m^2)	J_1/J_2
PVA100	25,9	98,8	74	61,6	100	0,2	370
PVA95	19,6	98,4	208	39,2	100	45	4,6
PVA88	0	84,6	772	9,9	91,6	107	7,2

4.3.2. Corrélation des propriétés de pervaporation avec l'état d'association de l'eau dans la membrane

L'étude de l'alliage PVA-PVP a montré que d'une part, les membranes ayant le rapport n_{wnc}/n_p les plus élevés développent le flux de perméation les plus importants et d'autre part, que celles présentant les plus basses températures de fusion de l'eau liée cristallisable, à une teneur en eau absorbée donnée, manifestent les sélectivités à l'eau les plus élevées. La figure 4.26 montre la variation du point de fusion de l'eau dans des membranes de différents taux d'hydrolyse pour une teneur globale en eau fixée à 40% en masse, et le tableau 4.9 résume diverses propriétés de ces membranes.

Dans ce système, la variation des valeurs de n_{wnc}/n_p entre les différents échantillons est trop petite pour expliquer la grande différence observée entre les flux de perméation, bien que ces variations soient cohérentes entre elles. Cependant la variation de T_f, beaucoup plus nette, se trouve parfaitement en accord avec la variation de la sélectivité des échantillons étudiés.

Tableau 4.9: Corrélations entre les propriétés de l'eau absorbée dans des échantillons de PVA présentant différents taux d'hydrolyse et les propriétés en pervaporation pour la séparation, à 60°C, de ces même échantillon face à un mélange eau-éthanol titrant 10% massique en eau

Membrane	Propriétés de l'eau absorbé		Propriétés de pervaporation	
	n_{wnc}/n_p	T_f (°C)	C' (%)	J (g/h m^2)
PVA100	0,9	-18,6	90,5	73
PVA95	1,0	-14,2	85,0	267
PVA88	1,1	-7,6	57,6	1333

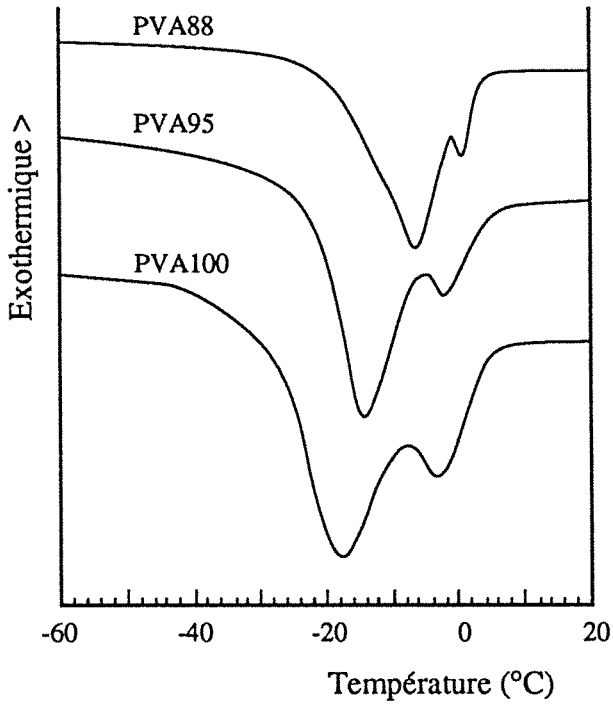


Figure 4.26:
Thermogramme DSC de l'eau absorbée dans du PVA présentant différents taux d'hydrolyse.
Teneur en eau dans la membrane 40±2% en masse.
Vitesse de chauffage: 10 °C/min.

4.4. Conclusion

Notre étude montre que l'alliage PVA-PVP est parfaitement miscible, en toute proportion, dans les phases amorphes. Les fortes interactions par liaisons hydrogène entre les groupes carbonyle de la PVP et les groupes hydroxyle du PVA constituent la raison principale de cette miscibilité. Au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en PVP dans l'alliage, la cristallinité du PVA diminue rapidement; vers 40% en masse de PVP les cristallites disparaissent complètement. Nous avons déterminé l'influence spécifique de cette cristallinité sur les propriétés de perméation des membranes: lorsque la cristallinité diminue, le point de fusion de l'eau liée cristallisable augmente. Nous avons montré qu'il existe une relation qualitative entre le point de fusion de ce type d'eau et la sélectivité de pervaporation: plus il est

élevé, plus la sélectivité à l'eau de la membrane est faible. Cette relation qualitative s'applique aussi au copolymère d'alcool polyvinylique et d'acétate de vinyle. Les propriétés de gonflement des membranes d'alliage ou de copolymères sont reliées au taux de cristallinité de manière analogue à celles des membranes en PVA pur à cristallinité contrôlée (chapitre 3).

En ce qui concerne la perméabilité des membranes, il est apparu que plus le paramètre représentant le nombre de molécules d'eau non cristallisable par motif représentatif de la structure chimique de l'alliage est élevé, plus la sorption et la perméabilité de la membrane augmentent. Des relations qualitatives ont donc été établies, pour la première fois, entre la structure du matériau permsélectif, l'état d'association de l'eau absorbée dans celui-ci, et les performances en pervaporation de la membrane. Ces relations pourraient être utilisées pour effectuer des prédictions qualitatives de performances dans le cas des membranes hydrophiles.

L'étude montre également qu'il est possible de modifier la perméabilité de membranes en PVA en y incorporant un autre polymère hydrophile compatible avec le PVA. La conclusion de nos travaux est que l'introduction de PVP est bénéfique dans la mesure où la quantité ajoutée est suffisamment faible pour ne pas réduire trop fortement la cristallinité du polyalcool.

Référence:

[4.1] G.F. Tusel, H.E.A. Brüschke, Use of pervaporation systems in the chemical industry, Desalination, 53 (1985) 327-338

[4.2] T. Asada, Pervaporation membrane plant, industrial experience and plant design in japan, dans "Pervaporation membrane separation processes", Ed. par R.Y.M. Huang, Elsevier Sci. Pub. B.V., Amsterdam, 1991, p. 491-507

[4.3] P.J. Flory, Principles of polymer chemistry, Cornell University Press, 1953

[4.4] B. Sébille, Solubilité des polymères, dans "Chimie macromoléculaire II", Ed. par G. Champetier, R. Buvet, J. Néel and P. Sigwalt, Hermann, Paris, 1972, p. 65-162

[4.5] Y.J. Shur and B. Randy, Gas permeation of polymer blends. II. poly(vinyl chloride) /acrylonitrile-butadiene copolymer (NBR) blends, J. Appl. Polym. Sci., 19(8) (1975) 2143-2155

[4.6] M.S. Lerma, K. Iwamoto and M. Seno, Structures and gas permeabilities of poly(vinyl chloride)/oligo(dimethylsiloxane) blend membranes, J. Appl. Polym. Sci., 33 (1987) 625-639

[4.7] J.Y. Lai and G.J. Wu, TPX/siloxane blend membrane for oxygen enrichment, J. Appl. Polym. Sci., 34 (1987) 559-569

[4.8] N. Shah, J.E. Sax and J.M. Ottino, Influence of morphology on the transport properties of polystyrene/polybutadiene blends. 2. Modelling results, Polymer, 26 (1985) 1239-1246

[4.9] Q.T. Nguyen, Polymer blending concept for the preparation of permselective membranes (for pervaporation), dans "Synthetic polymeric membranes", Ed. Par B. Sedlacek, J. Kahovec, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1987, p.479-494

[4.10] I. Cabasso, Organic liquid mixtures separation by permselectrive polymer membranes. 1. Selection and characteristics of dense isotropic membranes employed in the pervaporation process, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22 (1983) 313-319

[4.11] J. Elyassini, Déshydratation des mélanges eau-éthanol par pervaporation à travers des membranes à base d'alcool polyvinylique, Thèse doctorat de l'INPL (1987)

[4.12] J. Elyassini, Q.T. Nguyen and J. Néel, Preparation and study of poly(vinyl alcohol) - poly(ethylene glycol) blend films in dehydration of ethanol by pervaporation, dans "Synthetic polymeric membranes", Ed. Par B. Sedlacek, J. Kahovec, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1987, p. 507-514

[4.13] E.J. Jeon and S.C. Kim, Computer simulation for the pervaporation process of water/ethanol mixture through interpenetrating polymer network (IPN) membranes, J. Memb. Sci., 70 (1992) 193-205

[4.14] Y.F. Xu and R.Y.M. Huang, Pervaporation separation of ethanol-water mixtures using ionically crosslinked blended polyacrylic acid (PAA)-Nylon 6 membranes, J. Appl. Polym. Sci., 36 (1988) 1121-1128

[4.15] R.Y.M. Huang, A. Moreira, R. Notarfonzo and Y.F. Xu, Pervaporation separation of acetic acid-water mixtures using modified membranes. I. Blended polyacrylic acid (PAA)-Nylon 6 membranes, J. Appl. Polym. Sci., 36 (1988) 1121-1128

[4.16] J.W. Rhim, M.Y. Sohn and K.H. Lee, Pervaporation separation of binary organic-aqueous liquid mixtures using PVA-PAA crosslinked membranes, Proceeding of sixth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Ottawa, 27-30 sept. 1992, Ed. par R.Bakish , Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, p. 242-251

[4.17] J.W. Rhim, M.Y. Sohn, H.J. Loo and K.H. Lee, pervaporation separation of binary organic-aqueous liquid mixtures using crosslinked PVA membranes. I. Characterization of the reaction between PVA and PAA, J. Appl. Polym. Sci., 50 (1993) 679-684

[4.18] Y.M. Lee, S.Y. Nam and J.H. Kim, Pervaporation of water-ethanol through poly(vinyl alcohol)/chitosan blend membrane, Polymer Bulletin 29 (1992) 423-429

[4.19] L.G. Wu, C.L. Zhu and M. Liu, The study of the new pervaporation membrane, part I. Preparation and characteristics of the new membrane, Proceeding of sixth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Ottawa, 27-30 sept. 1992, Ed. par R.Bakish , Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, p. 438-444

[4.20] L.G. Wu, C.L. Zhu and M. Liu, The study of the new pervaporation membrane, part II. Performance test and analysis of the new membrane, Proceeding of sixth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Ottawa, 27-30 sept. 1992, Ed. par R.Bakish , Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, p. 445-450

[4.21] A. Yamsaki, T. Iwatsudo, T. Masuoka, K. Miroguchi, Pervaporation of ethanol/water through poly(vinyl alcohol)/cyclodextrin (PVA/CD) composite membrane, Proceeding of sixth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Ottawa, 27-30 sept. 1992, Ed. par R.Bakish , Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, p. 252-261

[4.22] J.I. Eguiazabal, J.J. Iruin, M. Cortazar, G.M. Guzman, Miscibility of mixtures from partially hydrolyzed polyvinyl acetate and poly (N-vinyl-2-pyrrolidone), Makromol. chem. 185 (1986) 2439-2444

[4.23] T. Nishi and T.T. Wang, Melting point depression and kinetic effects of cooling on crystallization in poly(vinylidene fluoride) - poly(methyl methacrylate) mixtures Macromolecules 8 (1975) 909-915

[4.24] J.E. Harris, S.H. Goh, D.R. Paul and J.W. Barlow, Miscible binary blends containing the polyhydroxy ether of bisphenol-A) and various aliphatic polyesters, J. Appl. Polym. Sci., 27 (1982) 839-855

[4.25] P. Aptel, and I. Cabasso, Novel polymer alloy membranes composed of poly(4-vinyl pyridine) and cellulose acetate. I. Asymmetric membranes, J. Appl. Polym. Sci., 25 (1980) 1969-1989

[4.26] F. Suzuki, K. Onozato, M. Narita and N. Takahashi, Pervaporation of water-alcohol mixture by cellulose nitrate - poly (methyl acrylate) blended membranes, Sen'i Gakkaishi 38 (1982) 296-303

[4.27] M.Miya, R. Iwamoto and S. Mima, FTIR study of intermolecular interactions in polymer blends, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 22 (1984) 1149-1151

[4.28] G. Socrates, Infrared characteristic group frequencies, John Wiley & Sons, Chichester, 1980

[4.29] S.N. Vinogradov and R.H. Linnell, Hydrogen bonding, Von Nostrand Reingold Company, New York, 1971, p. 75

[4.30] K. Nakanishi, P. H. Solomon, Infrared absorption spectroscopy, Holden-Day, San Francisco, 1977 p. 25

[4.31] E.J. Moskala, D.F. Varnell, M.M. Coleman, Concerning the miscibility of poly(vinyl phenol) blends, FTIR study, Polymer, 26 (1985) 228-234

[4.32] Hall and Wood, Origin of the structure of the OH stretching band of some phenol in solution, Spectrochim. Acta, 23A (1967) 2657

[4.33] Z.H. Ping, Q.T. Nguyen and J. Néel, Investigations of poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blends, 1. Compatibility, Makromol. Chem. 190 (1989) 437-448

[4.34] Z.H. Ping, Q.T. Nguyen and J. Néel, Investigations of poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blends, 2. Influence of the molecular weights of the polymer components on crystallization, Makromol. Chem. 191 (1990) 185-198

[4.35] P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefowicz, G. Morel and 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., 16 (1972) 1061-1076

[4.36] K. Chan, T. Hirotsu and T. Hatakeyama, DSC studies on bound water in polypropylene film plasma-grafted with 2-hydroxyethyl acrylate and acrylic acid or methacrylic acid, Eur. Polym. J., 28 (1992) 1021-1025

[4.37] R.K. Tubbs, H.K. Inskop and P.M. Subramanian, Relationships between structure and properties of polyvinyl alcohol and vinyl alcohol copolymers, dans "Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol", Ed. par C.A. Finch, Monograph N°. 30, Society of Chemical Industry, London, 1968, p 88

Chapitre V

MODIFICATION DES MEMBRANES EN PVA PAR RÉTICULATION

Chapitre V

Modification des Membranes en PVA par Réticulation

Contenant environ 39% en masse de groupes hydroxyles, l'alcool polyvinylique (PVA) est un polymère hautement hydrophile, son paramètre de solubilité est très élevé (entre 12-14). Il absorbe donc facilement l'humidité et se dissout complètement dans l'eau. La forte interaction due aux liaisons hydrogène eau-PVA est une des raisons qui rend compte de son excellente sélectivité à l'eau lors de déshydratations de solvants organiques par pervaporation. Cependant des problèmes de résistance et de stabilité se font sentir lorsqu'il est utilisé dans une solution aqueuse car il possède une capacité d'hydratation très forte, en particulier à haute température. L'augmentation de sa cristallinité par traitement thermique est une des solutions permettant d'améliorer considérablement sa résistance. Néanmoins un échantillon en PVA, recuit à 170°C pendant 30 minutes afin d'obtenir un taux de cristallinité élevé, se dissout tout de même dans un mélange eau-éthanol contenant plus de 80% d'eau en masse lorsque la température de ce dernier est maintenue supérieure à 60°C (voir 3.3.1).

Pour améliorer les performances des membranes, notamment le flux de perméation, on cherche souvent à réduire au maximum leur épaisseur, ce qui exige des propriétés mécaniques appropriées de la part du matériau employé. Parmi les différentes méthodes, destinées à améliorer la stabilité mécanique et la résistance à la dissolution des membranes, la réticulation apparaît comme une méthode intéressante. Il faut cependant savoir que celle-ci établit non seulement des liaisons chimiques intermoléculaires, conduisant ainsi à un réseau non soluble, mais modifie également la structure supramoléculaire du polymère utilisé. Dans ce chapitre nous présenterons différentes méthodes de réticulation du PVA, ainsi que leurs influences sur la structure et sur les performances des membranes obtenues.

5.1. Méthodes de réticulation du PVA

Des méthodes très diverses pourraient être utilisées pour réticuler le PVA: traitements thermiques, réactions chimiques, ou encore bombardements par des rayonnements à haute énergie.

5.1.1. Réticulation par traitement thermique

Le traitement thermique d'un film en l'alcool polyvinylique peut occasionner un effet de cristallisation, et un effet de réticulation. La réticulation peut se produire grâce à une déshydratation intermoléculaire de deux groupes hydroxyles, conduisant aussi à une liaison éther [5.1]. En dessous de 180°C cette réaction est difficile à réaliser. Pour la rendre effective on utilise des catalyseurs (acides ou bases minéraux). Le traitement thermique au-dessus de 180°C conduit en plus à une décomposition du polymère. Pour éviter une dégradation importante, on propose de traiter le polymère à 220°C pendant un temps très court (moins de 5 minutes) [5.1].

L'augmentation de la cristallinité et la dégradation du polymère sont néfastes aux performances des membranes; la réticulation du PVA par traitement thermique est donc très peu répandue.

5.1.2. Réticulation par rayonnement

La réticulation du PVA à l'état sec par des rayonnements s'accompagne toujours d'une dégradation des chaînes. Celle-ci pourrait être diminuée considérablement si l'on disperse dans l'échantillon soumis au bombardement un sensibilisateur tel que du N,N'-méthylène diacrylamide. La dose d'irradiation est à adapter à l'atmosphère environnant l'échantillon. En effet, l'énergie d'irradiation doit être abaissée lorsque le PVA se trouve dans l'air au lieu d'être dans l'azote (par exemple, la dose voire de 0,05 Mrad à 0,03 Mrad lorsqu'on passe de l'azote à l'air) [5.2].

Cette méthode est couramment employée pour préparer des hydrogels à partir de collodions aqueux. Les produits obtenus sont souvent destinés à un usage médical comme, par exemple, les lentilles de contact ou les supports chargés de médicaments relarguales [5.3-5.6].

En ce qui concerne la photoréticulation, deux types de réactions sont utilisées: la réticulation directe du PVA par le dichromate de potassium utilisé en tant qu'agent photo-réticulant, ou le greffage sur le PVA d'un groupe photosensible tel que le 1-méthyle-4-(p-formylstyryle) pyridinium méthosulfate suivit d'une photoréticulation de ce dernier [5.7].

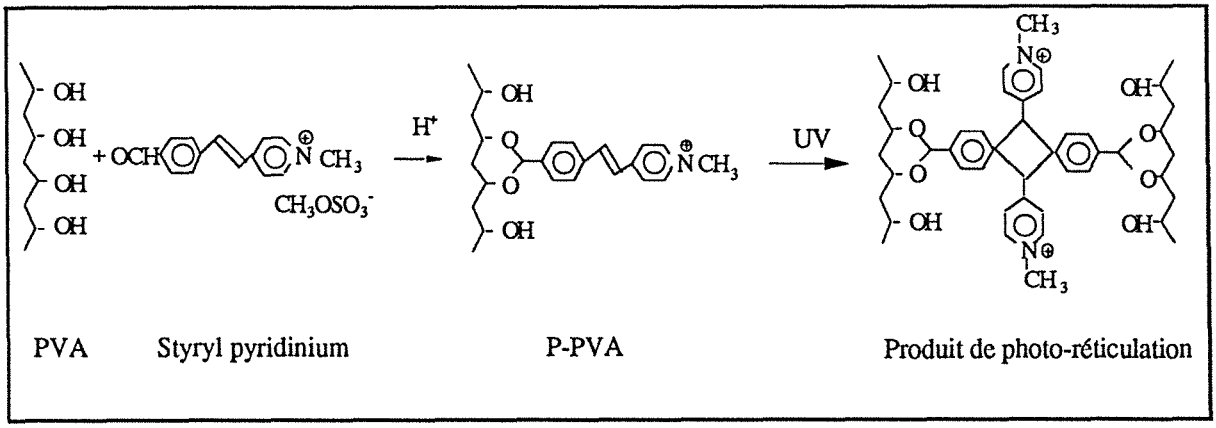


Figure 5.1: Représentation schématique des réactions de photo-réticulation du PVA par le styryl pyridinium

5.1.3. Réticulation chimique

L'alcool polyvinylique peut être considéré comme un polymère linéaire muni de groupes hydroxyles pendants qui se comportent comme des alcools secondaires. Parmi les nombreuses réactions chimiques envisageables sur des alcools, l'éthérification, l'estérification et l'acétalisation sont des réactions fréquemment employées pour réaliser la réticulation du PVA. Les composés réagissant facilement avec les alcools, comme les aldéhydes et les acides s'ils possèdent au moins une double fonctionnalité et s'ils sont solubles dans l'eau, peuvent donc servir de réticulants (Fig. 5.2) [5.8]. Cependant des réactions intramoléculaires qui se produisent simultanément à celles de réticulation, peuvent devenir, dans certains cas, très importantes. Smolders et coll. [5.9] ont étudié la variation de viscosité intrinsèque d'une solution de PVA après réticulation par le glutaraldéhyde, et ont trouvé qu'elle diminue lorsque la concentration de ce dernier augmente. Selon leur étude effectuée à l'aide de la GPC, il se forme au cours de la réaction des molécules de masses molaires différentes, ce qui prouve la coexistence de produits inter- et intra- moléculaire. Bien entendu la réaction intramoléculaire est indésirable pour une réticulation.

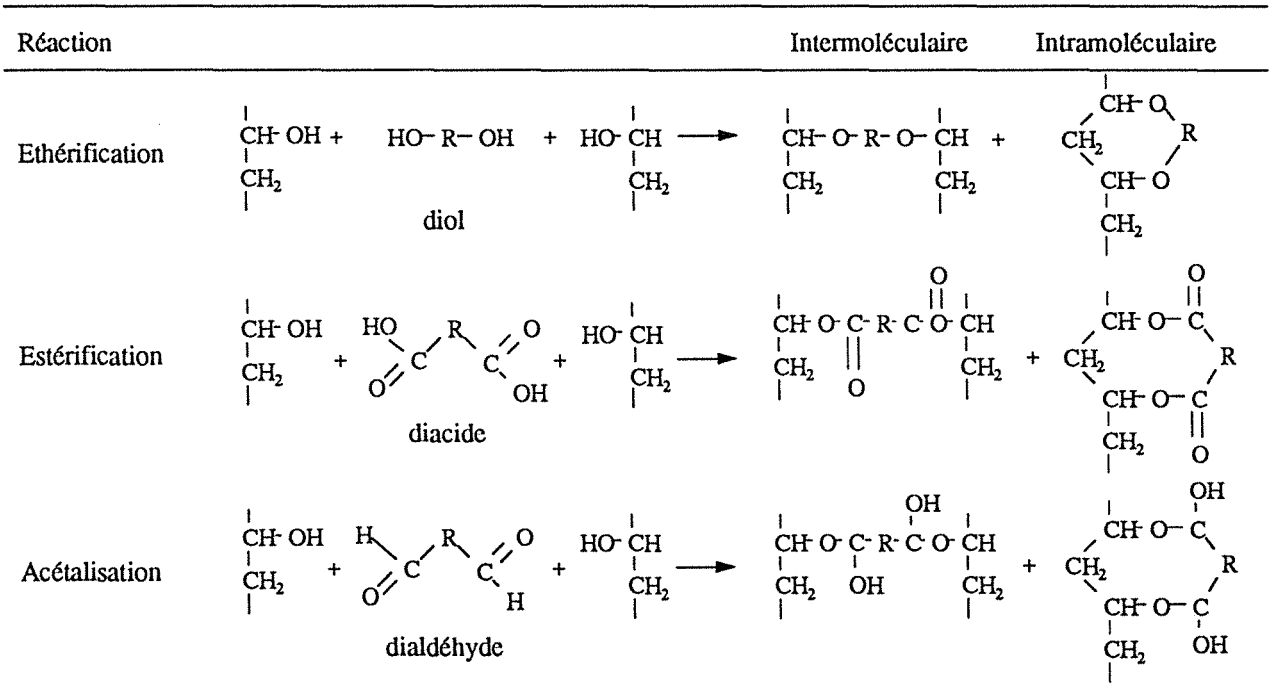


Figure 5.2: Représentation schématique des principales réactions de réticulation du PVA

Les alcools di- ou tri- fonctionnels tels que le glycol ou le glycérol pourraient réagir avec le PVA en formant des liaisons éthers stables entre les chaînes de polymères. Comme nous l'avons vu précédemment, ce type de réaction nécessite une température élevée (vers 180°C pour le PVA seul). Cependant, des alcools de petite taille sont plus mobiles et plus réactifs que les groupes hydroxyles attachés aux chaînes principales du PVA, donc les réactions d'éthérification avec des di- ou triols pourraient être réalisées à des températures moins élevées que celles qui sont conduites dans le cas du PVA seul.

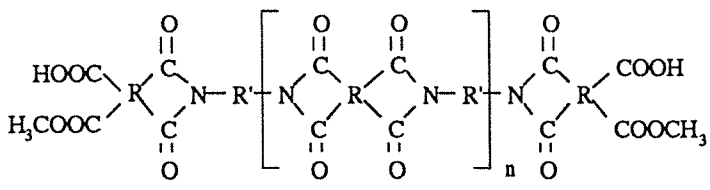
Le PVA réagit facilement avec les aldéhydes en présence d'un catalyseur acide [5.10]. En effet, les groupes hydroxyles du PVA réagissent avec l'aldéhyde en formant des acétals, ceci à la température ambiante. La réticulation peut donc être aisément effectuée soit en ajoutant préalablement le réticulant dans le collodion soit en disposant la membrane dans un bain contenant ce réticulant. Par exemple, Yamada et coll. [5.11] se sont servit d'une solution de glutaraldéhyde saturée par Na_2SO_4 en présence de H_2SO_4 utilise comme catalyseur. Certains auteurs ont remarqué que les membrane en PVA réticulées par des aldéhydes présentent un flux de perméation élevée, mais une sélectivité abaissée [5.12-5.13].

On peut également réticuler le PVA par l'épichlorohydrine en présence de soude utilisée comme catalyseur à température ambiante [5.14]. Cependant ce réactif n'étant pas soluble dans l'eau, la réaction doit être menée en milieu organique [5.15], ce qui provoque d'insurmontables difficultés lors de la fabrication de membranes.

La réaction du PVA avec l'acide maléique est une estérification. Elle est notamment utilisée pour préparer des membranes composites [5.12]. Cette réaction a lieu à une température supérieure à 150°C ce qui conduit à une forte augmentation de la cristallinité du PVA. La membrane obtenue présente une très bonne sélectivité à l'eau mais le flux transmembranaire est faible.

Excepté l'acide maléique, les polyacides tel que l'acide polyacrylique (PAA) de faible masse molaire sont également utilisés dans cet objectif. Rhim et coll. [5.16] ont fait réagir du PAA de masse molaire 2000 avec du PVA de Mn=50 000 à 90°C pendant 6 heures, et confirment par une étude effectuée en spectroscopie infrarouge la formation de ponts ester entre le polymère et l'oligomère. La compatibilité des produits, dans la gamme de 5 à 25% en masse de PAA dans le mélange, est prouvée par le fait qu'une seule Tg est décelable.

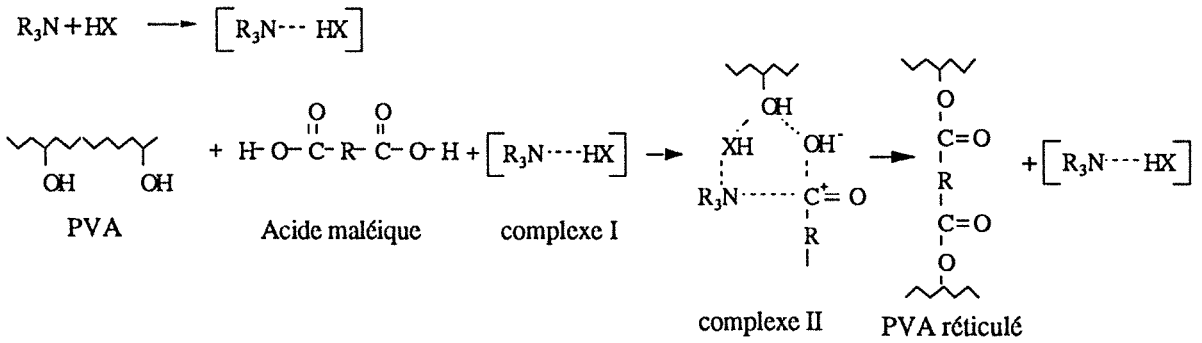
Des réticulants de formes diverses possédant des groupes terminaux acides ont été utilisés par Huang et coll. [5.17-5.18] afin d'introduire des groupes relativement actifs dans le PVA. Ils ont préparé, à partir d'un anhydride et d'une diamine, un acide amique qui contient dans sa structure des groupes précurseurs d'imide, qui se sont, d'après Yoshikawa et coll. [5.19] révélés très sélectifs à l'eau en pervaporation. Lorsqu'ils utilisent ce composé comme agent réticulant, ils introduisent simultanément ces groupes dans le PVA avec la réticulation.



Acide amique

A une température très élevée, la réaction d'estérification s'accompagne souvent d'une augmentation de la cristallinité du PVA et de réactions secondaires, telles que l'éthérification des groupes hydroxyles, l'oxydation de ces derniers et parfois la dégradation du polymère. Pour limiter ces effets indésirables, Huang et coll. [5.20] ont préparé un complexe (I) qui contient une amine et un composé donneur de proton de type HX. Ce premier complexe conduit à un

second (II) formé avec l'acide maléique, ce dernier réagissant finalement avec le PVA à température modérée.



5.1.4. Analyse du taux de réticulation

L'ampleur de la réticulation est souvent représentée par la masse molaire moyenne comprise entre les noeuds de réticulation M_c. Celle-ci pourrait être mesurée selon l'équation de Flory développée par Bray-Merril [5.21]:

$$\frac{1}{\overline{M_c}} = \frac{2}{\overline{M_n}} \frac{\upsilon / V_1 \left[Ln(1-\phi_{2s}) + \phi_{2s} + \chi \phi_{2s}^2 \right]}{\phi_{2r} \left[(\phi_{2s}/\phi_{2r})^{1/3} - (\phi_{2s}/2\phi_{2r}) \right]} \qquad (5.1)$$

où $\overline{M_n}$ représente la masse molaire moyenne en nombre du polymère non réticulé, υ le volume spécifique du polymère, V_1 le volume molaire du solvant, χ le paramètre d'interaction, $\phi_{2r} = V_p/V_r$ et $\phi_{2s} = V_p/V_s$ où V_p, V_r et V_s sont respectivement les volumes du polymère sec, relaxé et gelifié.

Cette méthode est souvent utilisée dans les hydrogels réticulés et les élastomères. Cependant il est difficile de mesurer exactement la modification de volume d'un film mince après gonflement. Le manque d'appareils de précision adaptés ne nous a pas permis de mesurer le paramètre M_c de nos produits; nous utiliserons donc un degré de réticulation calculé en tenant compte de la quantité de réticulants introduite dans le polymère.

5.2. Fabrication de membranes en PVA réticulées par des agents moléculaires et études de leurs propriétés générales

Dans le tableau 5.1. nous présentons les réticulants employés et les conditions de réticulation dans nos expériences. Dans tous ces études nous avons utilisé H_2SO_4 comme catalyseur.

Tableau 5.1: Agents et conditions de réticulation du PVA

Agents de réticulation (teneur entre 5-10% en mole + 1% H_2SO_4)	conditions de réticulation
Acide : Acide maléique (MA), Acide polyacrylique (PAA) Alcool: Glycol(GL) ou Glycérol (GLC)	> 140°C , 30 min
Aldéhyde : Glutaraldéhyde (GA)	> 60°C, 30 min

5.2.1. Stabilité dans l'eau des membranes en PVA réticulé

La réticulation établissant des liaisons chimiques interchaînes conduit à une structure de type réseau et à une stabilisation du polymère réticulé vis-à-vis des solutions à traiter, le rendant ainsi insoluble. La mesure de la solubilité permet donc d'apprécier l'efficacité d'un traitement de réticulation. Nous avons préparé une série de membranes en PVA, réticulées respectivement par l'acide maléique et le glutaraldéhyde, à une température donnée pendant 30 minutes. Les échantillons ainsi obtenus sont ensuite disposés dans l'eau à 90°C pendant 4 heures afin de mesurer leur solubilité. Les résultats rassemblés dans le tableau 5.2, montrent que tous les échantillons deviennent insoluble dans l'eau à 90°C lorsque la teneur massique en réticulant employé dépasse 3%.

La membrane en PVA partiellement hydrolysée est en général très soluble dans l'eau, même après un traitement thermique à haute température (170°C). Par contre, cette même membrane ne se dissout plus dans l'eau lorsqu'elle est réticulée par 10% d'acide maléique à 140°C (Tab. 5.2).

Tableau 5.2: Tests de solubilité, dans l'eau à 90°C pendant 4 heures, des membranes en PVA réticulées

Membranes	Agents de réticulation	Teneur en réticulant (%)	Partie soluble (%)
PVA100	-	-	100
	Acide maléique (140°C)	1	27,0
		3	4,7
		5	0
	Glutaraldéhyde (100°C)	1	57,9
		3	11,0
		5	2,5
PVA88 (traité à 170°C)	-	-	100
PVA88	Acide maléique (140°C)	10	0

Nous avons examiné une membrane en PVA réticulée par l'acide maléique à 5 % en masse par spectroscopie infrarouge après traitement dans un pervaporateur par de l'eau à 60°C pendant 4 heures. On constate que le pic situé à 1720 cm^{-1} attribué à la vibration d'élongation du groupe ester existe toujours (Fig. 5.4). Ceci démontre la présence de ponts de réticulations et explique la stabilité de la membrane dans l'eau.

Cependant, on s'aperçoit qu'une membrane réticulée par une faible concentration de réticulant reste partiellement soluble dans l'eau (Tab. 5.2). On peut expliquer cette observation par deux raisons. D'une part, la réticulation n'est pas quantitative, car elle se produit dans un milieu pratiquement solide dans lequel la réaction du second groupe du réticulant est difficile, et d'autre part, des réactions intramoléculaires ou des réactions secondaires peuvent se produire et limitent la réticulation. Ces deux phénomènes limitant la stabilisation de la membrane sont

malheureusement inévitables. Ils expliquent la dissolution partielle du polymère faiblement réticulé dans l'eau. Il faut donc employer une quantité de réticulants suffisante, permettant un établissement en nombre correct de liaisons interchaînes. Néanmoins, un taux de réticulation élevé nuira à la perméabilité des matériaux formés. Il faut donc trouver le meilleur compromis possible en fonction de l'objectifs défini.

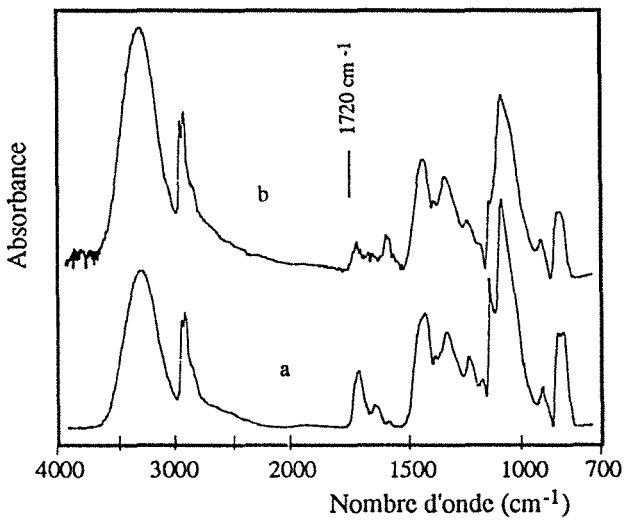


Figure 5.4.
Spectre infrarouge des membranes en PVA100 réticulé par l'acide maléique à 140°C pendent 30 minutes avant (a) et après (b) un test de pervaporation dans l'eau à 60°C pendant 4 heures

Si l'on compare les réactivités du glutaraldéhyde et de l'acide maléique, il est apparu que celle du second est supérieure à celle du premier. Selon Smolders et coll. [5.9] la réaction intramoléculaire est importante lorsqu'on utilise l'aldéhyde comme réticulant. Cependant, aucun argument n'a été avancé pour montrer qu'elle est moins développée dans le cas de l'acide maléique. Cela nous amène à penser que la température de réticulation est très importante, car la haute température nécessaire à la réticulation de l'acide maléique provoque, d'une part l'augmentation de la cristallinité et, d'autre part des réactions secondaires intramoléculaires entre les groupes hydroxyles du PVA. Ces deux effets limitent la solubilité du PVA.

Il faut cependant bien avoir à l'esprit que la pervaporation est intéressante uniquement lorsque la quantité de composé à extraire est faible, c'est-à-dire dans notre cas pour des solutions faiblement hydratées. Dans ce cas précis il est bien évident que des membranes peu réticulées peuvent présenter une stabilité suffisante pour réaliser la séparation envisagée.

5.2.2. Influence de la réticulation sur la cristallinité

Le taux de cristallinité joue un rôle déterminant sur les propriétés de perméation d'un film polymère semi-cristallin. Théoriquement, la réticulation augmente l'encombrement des chaînes et diminue ainsi la cristallinité du polymère. Néanmoins, les résultats obtenus avec diverses techniques d'études, nous prouvent le contraire lorsque l'on réticule par les diacides ou les diols; seul l'usage du glutaraldéhyde est conforme à la théorie. Ce phénomène peut facilement être mis en évidence par spectroscopie infrarouge (Fig. 5.5).

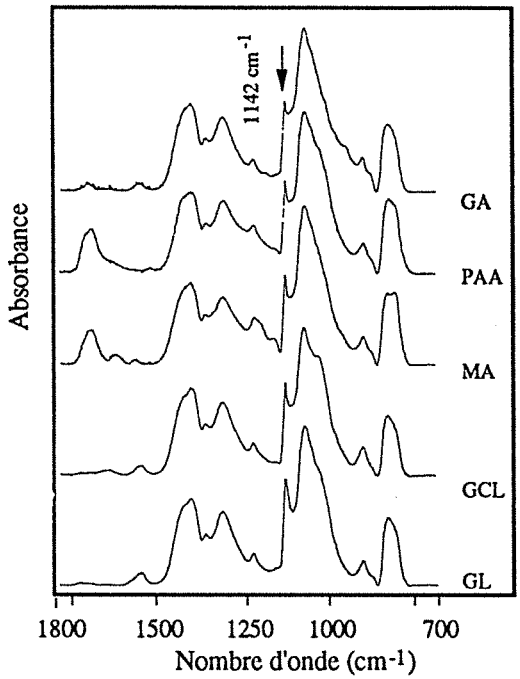


Figure 5.5:
Influence de la nature des réticulants sur la cristallinité du PVA étudiée par spectroscopie infrarouge.
Conditions de réticulation: voir Tableau 5.1
MA: Acide maléique
GA: Glutaraldéhyde
PAA: Acide polyacrylique
GLC: Glycérol
GL: Glycol

Les différentes influences de la réticulation peuvent être expliquées par une compétition entre la réticulation et la cristallisation. Lorsque la réticulation est plus rapide que la cristallisation elle diminue le taux de cristallinité (cas du glutaraldéhyde); par contre lorsque la cristallisation est plus véloce, l'effet de la réticulation disparaît. Peppas et coll. [5.22] ont étudié la cinétique de cristallisation de l'alcool polyvinylique entre 142-192°C, et trouvé que le temps de mi-cristallisation n'est que de l'ordre d'une minute, c'est-à-dire que la cristallisation du PVA est très rapide. Etant donné que la réticulation par un diacide à 140°C dans un film dense se produit plus lentement, la cristallisation doit l'emporter. Par contre, lorsqu'on utilise les aldéhydes comme réticulants, la réaction peut se réaliser à des températures beaucoup plus faibles, surtout lorsqu'on utilise un acide minéral comme catalyseur. A ces températures la cristallisation est lente, la réticulation s'effectue donc en premier, ce qui provoque une diminution du taux de cristallinité. Dans ce même article Peppas et coll. ont montré que les hydrogels du PVA (échantillons gonflés par l'eau et réticulés par le glutaraldéhyde) présentent un taux de cristallinité inférieur à 3%.

Concernant l'augmentation du taux de cristallinité, on peut l'expliquer par un effet de cristallisation induite par solvant (voir chapitre 3). En effet, les réticulants moléculaires peuvent jouer le rôle d'un plastifiant et favorisent ainsi l'arrangement régulier des chaînes en augmentant leur mobilité.

5.2.3. Propriété de perméation des membranes en PVA réticulé chimiquement

Du point de vue application, la réticulation du PVA est indispensable pour la pervaporation. On constate alors que la nature du réticulant et le taux de réticulation présentent des influences importante sur les performances des membranes.

Prenons l'alcool polyvinylique de taux d'hydrolyse 88% comme exemple, ce polymère non-réticulé ne présente aucun intérêt à cause de son instabilité dans les mélanges eau-alcool à traiter. Par ailleurs, le fort gonflement des membranes limite leur sélectivité (Tab. 5.3). Un traitement à haute température améliore la sélectivité de la membrane mais ne modifie pas suffisamment sa stabilité dans la solution à séparer. En effet, une membrane recuite à 170°C pendant 30 minutes se dissout tout de même dans une solution eau-éthanol contenant 30% d'eau à 40°C, alors que la même membrane réticulée par 10% de glutaraldéhyde ne se dissout plus dans l'eau (Fig. 5.6), De plus la sélectivité de cette dernière augmente significativement (Tab. 5.3). Ceci pourrait être expliqué par la limitation du gonflement provoquée par la réticulation.

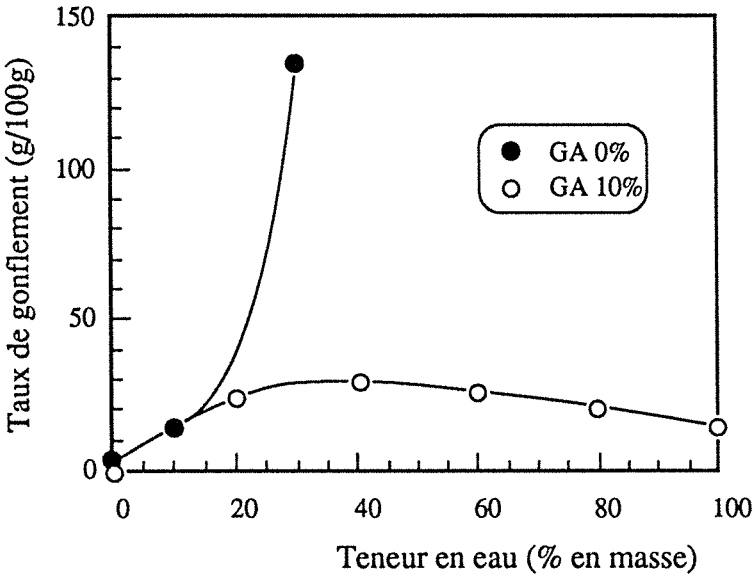


Figure 5.6:
Gonflement du PVA88 dans un mélange eau-éthanol à 40°C
(GA: Glutaraldéhyde)

Nous avons alors étudié les propriétés de perméation par une méthode dite de "perméation différentielle". Nous avons calculé le coefficient moyen de diffusion $\overline{D_i}$ de chaque solvant selon l'équation de Fick en mesurant pour une membrane donnée, la variation du flux de perméation en régime transitoire en fonction du temps, la perméabilité P_i étant obtenue par mesure du flux de perméation en régime stationnaire. Pour simplifier le calcul nous avons déterminé la valeur de la solubilité $\overline{S_i}$ du solvant dans la membrane selon l'équation $P_i = \overline{D_i}\ \overline{S_i}$ en supposant que le gradient de concentration varie de façon linéaire avec l'épaisseur membranaire. La sélectivité de perméabilité est donc décrite par l'équation suivante:

$$\frac{P_{eau}}{P_{PrOH\text{-}2}} = \frac{D_{eau}}{D_{PrOH\text{-}2}} \frac{S_{eau}}{S_{PrOH\text{-}2}} \qquad (5.2)$$

les termes $\frac{D_{eau}}{D_{PrOH\text{-}2}}$ et $\frac{S_{eau}}{S_{PrOH\text{-}2}}$ représentant respectivement les contributions de diffusion et de solubilité. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 5.4.

Table 5.3: Séparation du mélange eau-propanol-2 à 60°C à travers des membranes en PVA88. Composition de la charge: 12% d'eau; Epaisseur de la membrane: 30µm

MA = Acide maléique, GA = Glutaraldéhyde

Conditions de traitement		Teneur en eau dans le perméat (% en masse)	Flux de perméation (g / h m^2)
non réticulé,	60°C	79	236
non réticulé,	170°C	91	107
5 mol% de MA,	140°C	80	250
10 mol% de MA,	100°C	84	250
10 mol% de MA,	140°C	86	265
20 mol% de MA,	140°C	90	90
5 mol% de GA,	120°C	88	200
10 mol% de GA,	100°C	95	161

Tableau 5.4: Propriétés de perméation d'un mélange eau(i)-propanol-2(j) à travers des membranes en PVA88 à 30°C

Membrane	$\bar{D} * 10^{10}$ (cm^2/sec)			$\bar{S}$ (cm^3(STP)/cm^3 cmHg)			$\bar{P} * 10^8$ (cm^3 (STP)cm/cm^2 sec cmHg)		
	eau	PrOH-2	$\bar{D}_i/\bar{D}_j$	eau	PrOH-2	$\bar{S}_i/\bar{S}_j$	eau	PrOH-2	$\bar{P}_i/\bar{P}_j$
non réticulé 60°C	173,0	154,0	1,12	25,4	5,37	4,7	44,00	8,27	5,3
non réticulé 170°C	36,4	32,7	1,11	28,2	1,42	20,0	10,30	0,46	22,2
10% de GA 100°C	15,0	13,3	1,13	29,3	1,23	23,8	4,38	0,16	26,8
20% de MA 140°C	8,8	8,4	1,07	31,8	2,19	14,6	2,80	0,18	15,6

On constate que la sélectivité de diffusion (D_i/D_j) varie peu, alors que la sélectivité de solubilité augmente, remarquablement, après traitements thermiques ou chimiques. Ceci met en évidence d'une part l'influence décisive de la solubilité des solvants sur la sélectivité d'une membrane, et d'autre part l'influence de la structure du polymère. On peut donc améliorer la sélectivité d'une membrane à l'aide de la réticulation.

Par ailleurs on remarque que les solubilités moyennes des solvants dans des membranes en PVA88 traitées par diverses méthodes, sont similaires tandis que leurs diffusivités sont très différentes. Ceci nous amène à penser que la perméabilité de la membrane ainsi que le flux de perméation dépendent considérablement de la diffusivité des solvants à travers la membrane. Pour des membranes préparées à partir d'un matériau commun, ces différents paramètres dépendent donc de la structure et de la morphologie de ce matériau. Le traitement thermique augmente la régularité et la densité des chaînes, alors que la réticulation restreint l'ampleur des

mouvements des chaînes en les bloquant à différents endroits. Par conséquent, la mobilité des solvants dans ce polymère diminue, comme le montre d'ailleurs le coefficient de diffusion.

La cause de l'obtention d'une sélectivité quasi-constante pour les échantillons en PVA88 traités différemment n'est pas très claire. Nous l'expliquons de la manière suivante: la diffusivité d'un solvant alcoolique pur à travers une membrane dense hydrophile est en général très faible. Elle augmente remarquablement lorsqu'il existe une trace d'eau dans la membrane, c'est-à-dire que la présence de l'eau favorise le passage de l'alcool à travers la membrane. Ceci peut s'expliquer de deux manières distinctes, d'une part l'eau a un effet plastifiant sur la barrière permsélective ou d'autre part l'interaction eau-alcool est d'une telle force, que l'alcool se voit entraîné par l'eau, les coefficients de diffusions respectifs des deux composés en migration devenant analogues.

Les polymères hydrophiles sont sélectifs à l'eau parce qu'ils développent des interactions hydrogène avec elle. La force d'attraction mise en jeu est inversement proportionnelle au carré de la distance séparant des deux sites interagissant, selon la mécanique classique. Dans le chapitre 2 nous avons discuté de l'effet de confinement du polymère, et montré que la quantité d'eau cristallisable dépend de la distance entre les noeuds de fixation des chaînes, puisque cette dernière diminue lorsque le taux de réticulation augmente, la réticulation limite la quantité de solvant absorbé. Si cette distance ne dépasse pas un certain rayon imposé par le site actif, la sélectivité reste élevée. Dans le cas contraire, un couplage entre les deux perméats se produit, conduisant à une baisse de sélectivité. L'influence de la réticulation sur la sélectivité d'une membrane pourrait donc être attribuée à la modification de la structure réseau du polymère, car la réticulation ne modifie pas la nature du polymère (S'il y a modification, le polymère sera plutôt moins hydrophile). L'influence de la réticulation peut se déceler lors d'une étude de DSC. En effet, un thermogramme d'un échantillon en PVA réticulé par le glutaraldéhyde montre que le point de fusion de l'eau faiblement liée se déplace vers une température inférieure à 0°C (Fig. 5.7). Cette abaissement est une preuve directe des effets dus aux fortes interactions existantes entre les sites et au confinement par réticulation.

L'effet de la réticulation sur les performances des membranes en PVA diversement hydrolysé sur les résultats de pervaporation d'un mélange eau-propanol-2 a également été étudiée (Fig. 5.8). On observe sur cette figure un net changement dans le comportement de l'eau cristallisable dans les membranes ayant subi une réticulation: un pic endothermique important apparaît (pic T_{f2}). La présence de ce pic relatif à l'eau faiblement liée permet d'expliquer l'amélioration de la sélectivité due à la réticulation. En effet, cette dernière restreint la taille des agrégats, ce qui renforce les interactions entre les sites hydrophiles et l'eau; l'abaissement du point de fusion (T_{f2}) en est la preuve. Il semble que cette influence est faible lorsque le taux d'hydrolyse d'un échantillon est élevé, car les échantillons totalement hydrolysés présentent toujours un taux de cristallinité important, surtout lorsqu'on les traite à haute température. Les cristallites imperméable sont souvent considérées comme des points de

réticulation physique. On ne voit donc pas de grandes modifications sur les performances d'une membrane lorsque la réticulation chimique est faible.

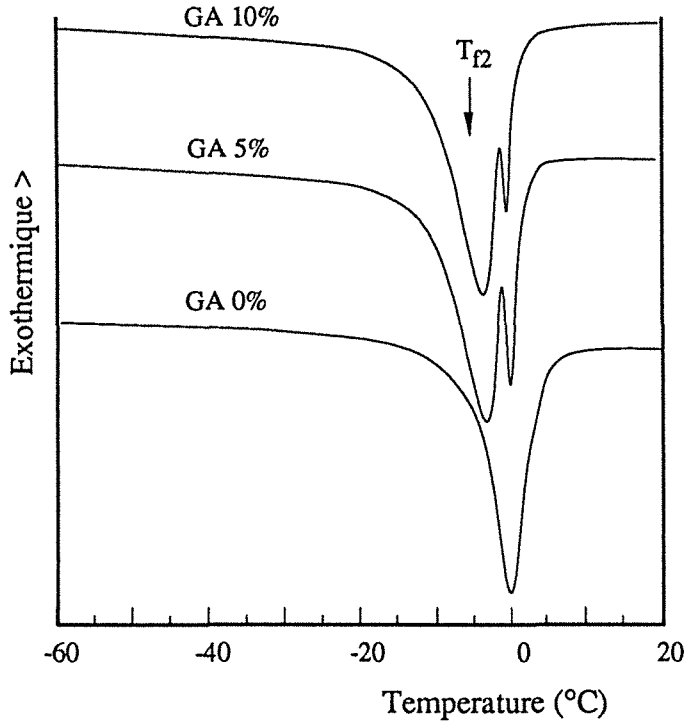


Figure 5.7:
Thermogrammes de l'eau absorbée dans des membranes en PVA88 réticulées par le glutaraldéhyde à différentes teneurs (pourcentages massiques indiqués sur les courbes).
Teneur massique en eau dans le film: 50%

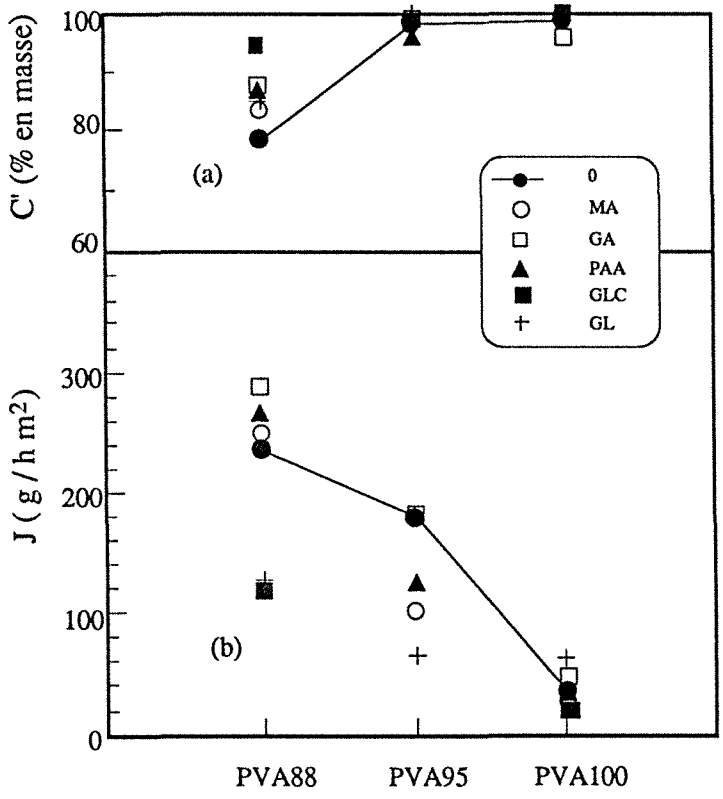


Figure 5.8:
Variations de la teneur en eau dans le perméat (a) et du flux de perméation (b) en fonction du taux d'hydrolyse du PVA et la nature des agents réticulants.
Epaisseur de la membrane: 30µm
Composition de la charge: eau-propanol-2 (12:88 en masse)
Température de l'opération: 60°C
MA: Acide maléique
GA: Glutaraldéhyde
PAA: Acide polyacrylique
GLC: Glycérol
GL: Glycol

Nous présentons ci-après l'effet positif de la réticulation sur la sélectivité d'une membrane. Cependant, il faut indiquer que c'est la nature du polymère (hydrophilie) qui joue en général un rôle déterminant sur la sélectivité. Nous avons testé une membrane en PVA88 réticulée par 10% de glutaraldéhyde, en déshydratation d'un mélange contenant 95% d'éthanol par pervaporation et trouvé que cette membrane est peu sélective à l'eau (environ 70% en masse d'eau dans le perméat), bien qu'elle soit plus performante que la même membrane non-réticulée. Par contre, lors de la déshydratation d'alcools plus lourds que l'éthanol ces mêmes membranes réticulées présentent des flux de perméation plus grands à sélectivités équivalentes, qu'une membrane en PVA totalement hydrolysé (Fig. 5.8),. Les membranes en PVA faiblement hydrolysé et réticulée, peuvent donc avantageusement remplacer les membranes en PVA totalement hydrolysée dans la déshydratation des alcools lourds.

5.2.4. Membranes composites réticulées en PVA

5.2.4.1. Influences du support de la membrane et de la nature de la couche active en PVA

La perméation de solvants à travers une membrane dense est souvent très faible car les forces de friction solvant-polymère sont importantes au sein du matériau. Une des solutions pour améliorer cette perméation est de réduire l'épaisseur des membranes. Pour des raisons de résistances mécaniques, une membrane épaisse avec une couche active de quelques micromètres doit être supportée, on obtient ainsi ce qu'on appelle des membranes composites. Un exemple de membranes composites est celui de la membrane tricouche, en PVA/polyacrylonitrile (PAN) microporeux/polyester non-tissé, fabriquée par GFT [5.10] et employée industriellement dans la déshydratation des solutions alcooliques. Plusieurs auteurs ont étudié la fonction du support en PAN microporeux et l'influence de la taille des pores [5.23-5.24]. Ils ont proposé des modèles de résistances au transfert pour tenir compte de l'influence des supports microporeux sur les flux de perméation. Cependant, très peu d'études se sont focalisées sur la contribution de ces supports à la sélectivité.

Les études que nous avons effectuées démontrent que le fait d'incorporer le PVA sous forme de film mince sur un support PAN microporeux a permis d'obtenir un bon flux de perméation, mais également une sélectivité améliorée (Tab. 5.5). L'augmentation du flux provient incontestablement de la diminution de son épaisseur. Par contre, cette dernière ne peut être à l'origine de l'amélioration de la sélectivité. Pour mettre en évidence l'influence du support sur les propriétés de gonflement, nous avons préparé deux membranes en PVA88 réticulées par du glutaraldéhyde dont une est supportée par un film dense en PVC. Puis le film libre et le film supporté sont trempés dans l'eau. Au bout de quelques minutes on constate que la membrane non supportée gonfle dans les trois dimensions de l'espace, sa surface doublant, tandis que la membrane supportée conserve une surface constante; seule son épaisseur est modifiée (Fig.

5.9). Ceci signifie que le support limite le gonflement dans le plan de la membrane. Une membrane mince supportée peut donc avoir une perméabilité plus faible qu'une membrane non-supportée plus gonflée dans la solution à traiter. On peut donc attribuer l'amélioration de la sélectivité des membranes composites à la limitation de leur gonflement due à la présence d'un support inerte.

Tableau 5.5: Performances en pervaporation des membranes denses ou composites en PVA réticulé à 100°C par 5% de glutaraldéhyde vis-à-vis de la déshydratation d'alcools contenant 10% en masse d'eau, Température de l'opération 60°C, Epaisseur des membranes: 30 µm pour les membranes denses et 1-3 µm pour les membranes composites

Membrane	eau-éthanol		eau-propanol-2		eau-butanol-1	
	C' (%)	J (g/h m^2)	C' (%)	J (g/h m^2)	C' (%)	J (g/h m^2)
PVA100	90,5	73	98,8	74	100	164
Composite	99,6	640	100	714	-	-
PVA95	85	267	97,0	170	99,2	353
Composite	96,3	749	99,5	1003	100	2900
PVA88	57,6	1333	79,0	236,4	91,4	848
Composite	-	-	97,5	1493	-	-

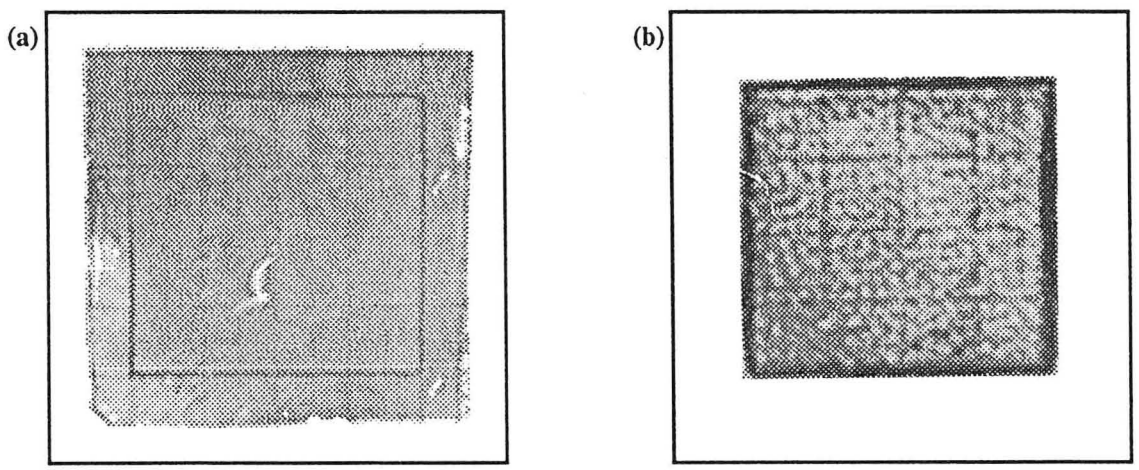


Figure 5.9: Gonflement dans l'eau d'une membrane non-supportée (a) et supportée (b) en PVA88 réticulé par 5% de glutaraldéhyde. Dimension initiale: 4 * 4 cm^2

Les membranes composites nous offrent la possibilité de préparer des membranes très performantes. Nous allons présenter d'ailleurs dans les paragraphes qui suivent deux exemples de membranes composites dont les couches actives en PVA sont réticulées respectivement par du glutaraldéhyde et de l'acide chlorhydrique. Un film en polyacrylonitrile microporeux supporté par un non-tissé en polyester est préparé par une méthode d'inversion de phase [5.25]. Les propriétés caractéristiques de ces membranes microporeuses sont représentées dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6: Propriétés caractéristiques des membranes microporeuse en PAN

Epaisseur	130 µm
Flux d'eau sous 0,1 MPa	> 3,5 (ml/h cm^2)
Taux de Rétention (0,1 MPa, Mn = 66 000)	> 99%

5.2.4.2. Membranes composites en PVA réticulées par le glutaraldéhyde, utilisées dans la déshydratation d'un alcool

Une membrane composite en PVA totalement hydrolysé ayant une masse moléculaire $\overline{M_n}$ = 86 000 est réticulée à 120°C pendant 30 minutes par 5% en masse de glutaraldéhyde. La microscopie électronique à balayage du matériau obtenu montre que la couche active en PVA a une épaisseur de 1 à 3µm. Le taux de cristallinité, mesuré par spectroscopie infrarouge, est inférieur (33%) à celui d'échantillons en PVA non-réticulés (41,8%) traités dans les mêmes conditions de température. Ces membranes ont été testées par la suite sur la séparation d'une solution eau-éthanol. Elles présentent d'excellentes performances dans toute la gamme de concentration de la charge (Fig. 5.10a), même si la teneur en eau est inférieure à 5% en masse(Fig. 5.10b). Elles sont donc adaptées aux cas où la teneur en eau dans les solvants organiques à déshydrater est faible.

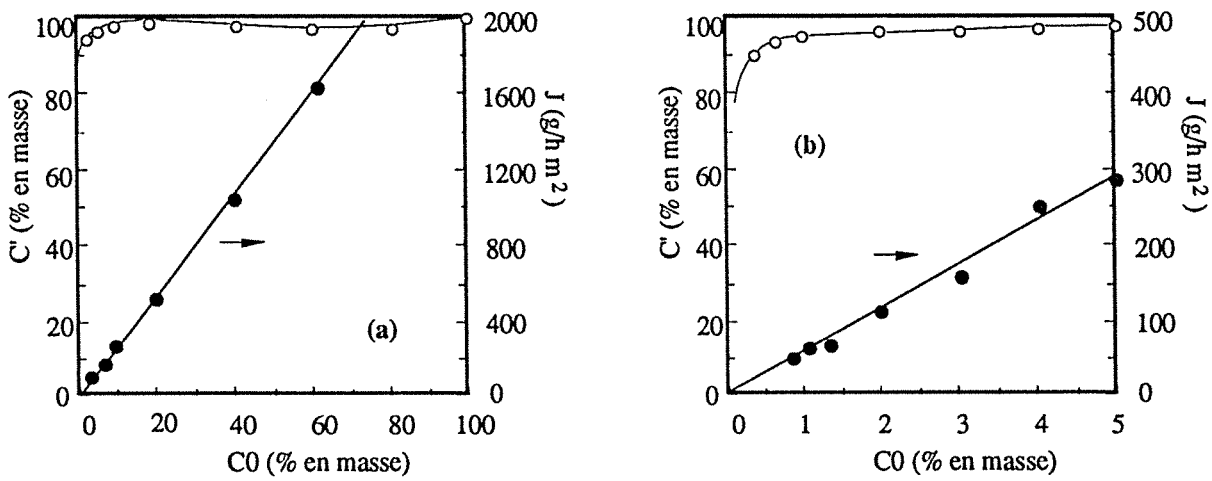


Figure 5.10: Fractionnement à 75°C d'un mélange eau-éthanol à travers une membrane composite en PVA réticulé par 5 % de glutaraldéhyde.

Domaine de teneur massique en eau: 0 - 100% (a) et 0 - 5 % (b)

L'augmentation de la température de pervaporation améliore remarquablement le flux et la sélectivité de la membrane. Les flux varient selon une relation de type Arrhenius avec la température; en employant cette relation, nous avons obtenu les énergies d'activation apparentes de perméation de l'eau et de l'éthanol, soit respectivement 71,15 kJ/mol et 12,5 kJ/mol.

5.2.4.3. Membranes composites en PVA réticulé pour la déshydratation d'un acide organique

La réticulation rend le PVA stable en solution aqueuse. Cependant les liaisons chimiques intermoléculaires formées ne sont pas toujours stables dans un milieu agressif. Les liaisons ester ou acétal sont en effet souvent dégradées par une solution basique ou acide. Nous avons donc développé une nouvelle méthode de réticulation afin d'obtenir des membranes en PVA stables dans un milieu agressif, par exemple le mélange ternaire: eau - acide acétique - acide monochloroacétique (82,8:16:1.2).

La réticulation est effectuée en phase gazeuse. Une membrane composite en PVA est introduite dans un réacteur hermétiquement clos où est disposé un récipient contenant 1 ml d'acide chlorhydrique concentré. Ce réacteur est ensuite chauffé dans une étuve à 150°C pendant 2 heures. La membrane ainsi obtenue présente une couleur brune et ne se dissout pas dans le mélange ternaire indiqué ci-dessus.

Puis la membrane est testée dans une opération discontinue ("batch") d'épuisement d'eau dans un pervaporateur à 70°C, afin d'obtenir une solution contenant moins de 0,2% d'eau. La capacité de production J_t (en kg/h m^2) et le rendement R (en %) sont respectivement calculés selon la durée t de l'expérience et les masses de la charge m_0 et du perméat m_p:

$$J_t = 500 \frac{m_0 - m_p}{t} \qquad (5.3)$$

$$R = \frac{99800}{988} \left(1 - \frac{m_p}{m_0}\right) \qquad (5.4)$$

Les résultats sont représentés dans le tableau 5.7. On constate que les performances de cette membrane sont élevées, tout comme sa stabilité dans le mélange test. Il est à noter qu'une membrane en PVA totalement hydrolysé est soluble dans ce mélange ternaire; même une membrane réticulée par divers agents (§ 5.2) est attaquée, certes plus lentement, au point de devenir non sélective au bout de quelques heures de contact. Alors que les membranes réticulées sous l'action du HCl conservent leurs propriétés initiales après plus d'un mois de fonctionnement. Cette membrane est également très performante pour la déshydratation des mélanges eau-éthanol et eau-acide acétique (Tab. 5.8).

Tableau 5.7: Fractionnement du mélange tertiaire eau-acide acétique-acide monochloroacétique à travers une membrane composite en PVA réticulé par l'acide chlorhydrique à 70°C

Durée du test (jours)	m_0 (g)	m_p (g)	J_t (kg/h m^2)	C' (%)	$t^{(*)}$ (h)	R (%)
1	110	1,50	2,71	73,4	20	99,6
21	110	1,29	2,17	85,5	25	99,8
36	110	1,34	1,81	88,4	30	99,7

(*) durée d'échantillonnage

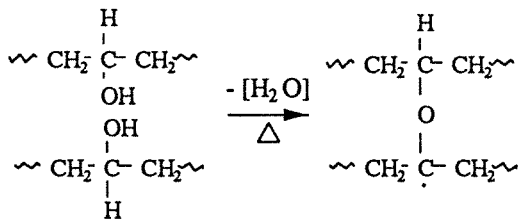
Tableau 5.8: Fractionnement du mélange eau-éthanol et eau-acide acétique à travers une membrane composite en PVA réticulé par l'acide chlorhydrique à 60°C

Teneur en eau	Mélange eau-éthanol		Mélange eau-acide acétique	
(%)	C' (% en masse)	J (kg/h m^2)	C' (% en masse)	J (kg/h m^2)
5	99	0,16	100	0,15
10	100	0,32	100	0,28
15	100	0,47	100	0,36
20	100	0,56	100	0,45
30	99	0,68	100	0,56
50	99,8	0,85	100	0,96
80	99,8	1,30	100	1,10
100	99,8	1,32	100	1,10

Une étude fondamentale a été effectuée par spectroscopie infrarouge afin de comprendre le mécanisme de réticulation. Les spectres des échantillons en PVA non réticulé et réticulé par HCl sont présentés sur la figure 5.11.

On remarque des modifications importantes:

1) La diminution de l'intensité de la bande OH à 3340 cm^{-1} et l'accroissement de celle de la bande C-O à 1096 cm^{-1} mettent en évidence l'éthérification des groupes hydroxyles du PVA.



2) L'apparition de la bande C=O à 1700 cm^{-1} est la preuve de l'existence d'une réaction d'auto-oxydation des fonctions de ce polymère en présence d'air à haute température. Selon Kreitser et coll. [5.26], la réaction d'auto-oxydation du PVA se passe selon le schéma suivant (Fig. 5.12).

Il est à noter que l'auto-oxydation peut conduire à une scission de chaînes, donc à une dégradation des propriétés mécaniques du polymère. Pour cette raison la température ne doit pas dépasser 160°C.

3) L'apparition des bandes à 1600 cm^{-1} et à 1640 cm^{-1} est probablement due à l'existence de cycles éthyléniques ou de doubles liaisons acycliques dans les membranes réticulées. La formation des doubles liaisons est le résultat d'une déshydratation de deux groupes OH adjacent, tandis que la formation de cycles éthyléniques est due à une réaction d'addition de type Diels-Alder proposée par Duncalf [5.26], réaction décrite sur la figure 5.13. La formation de liaisons chimiques C-C explique donc la stabilité de la membrane dans une solution très agressive.

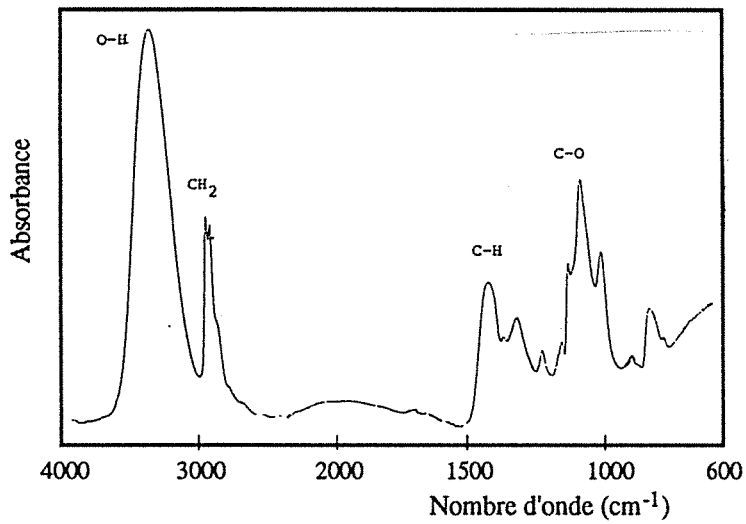


Figure 5.11a:
Spectre IR de la membrane en PVA non réticulé

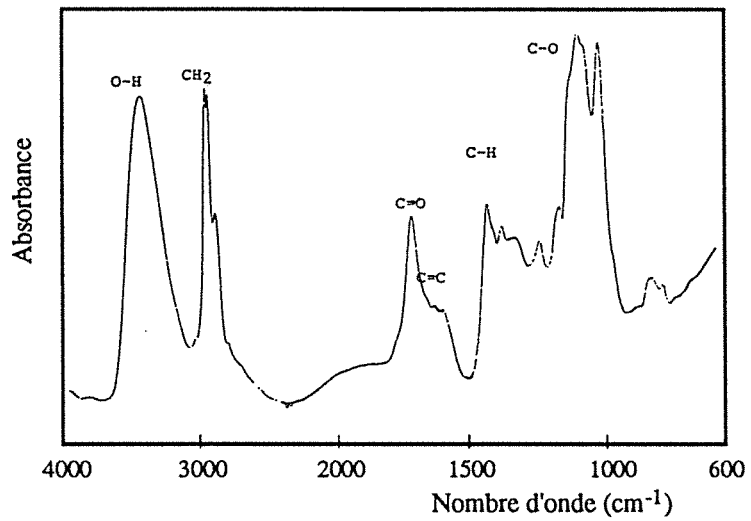


Figure 5.11b:
Spectre IR de la membrane en PVA après la réticulation

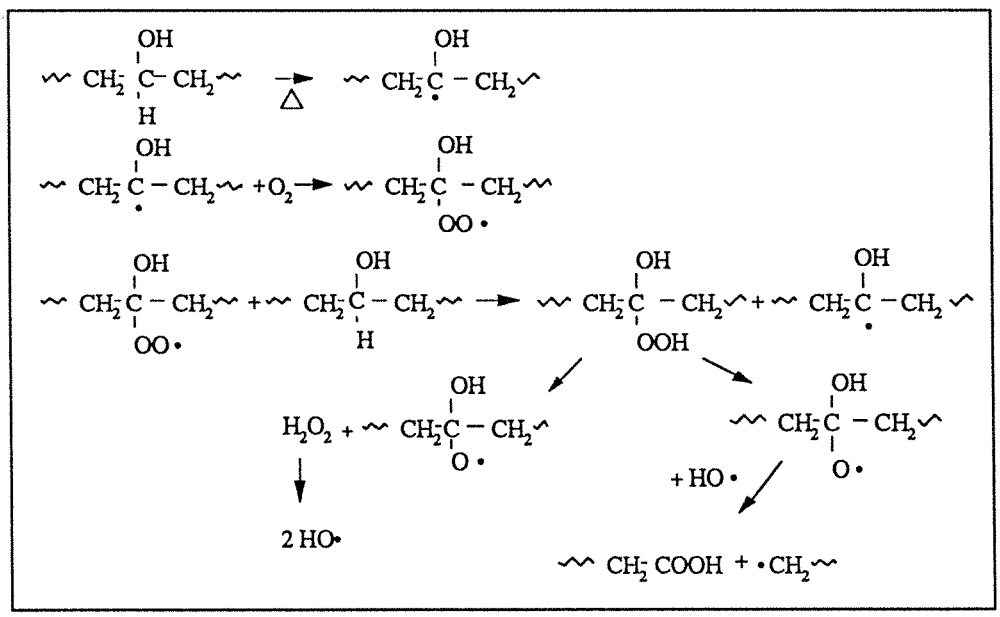


Figure 5.12: Représentation schématique de l'auto-oxydation de l'alcool polyvinylique dans l'air [5.26]

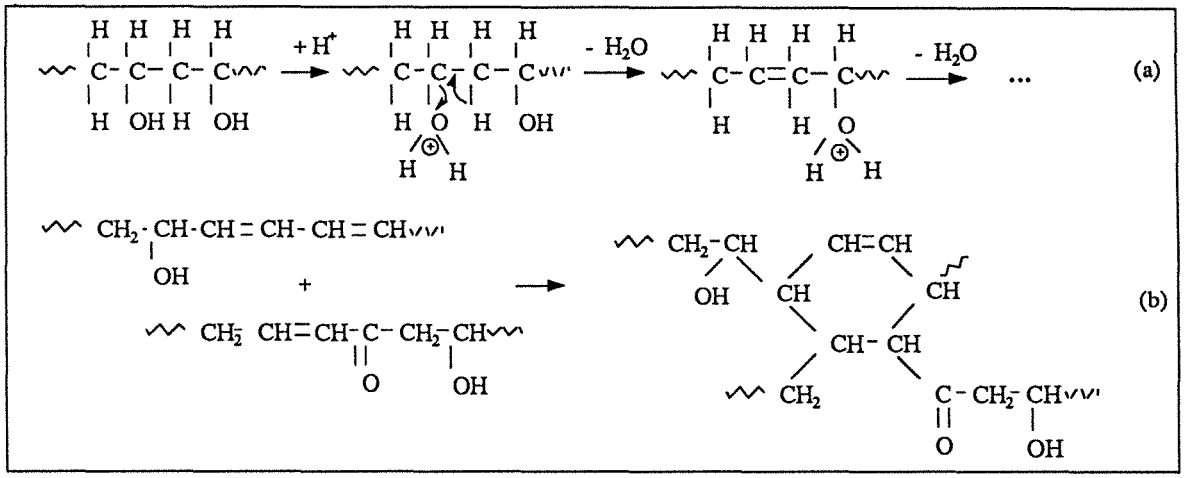


Figure 5.13: (a) Formation des doubles liaisons conjuguées par déshydratation
(b) Réticulation intermoléculaire résultant d'une réaction d'addition de Diels-Alder [5.26]

4) La diminution de l'intensité de la bande à 1142 cm^{-1} démontre qu'il se produit une diminution de cristallinité au cours du traitement chimique. La réticulation s'effectuant dans un réacteur hermétiquement clos, à l'aide d'une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique, il n'est pas déraisonnable de penser que c'est la vapeur d'eau provenant de cette solution qui gonfle la membrane permettant la destruction de la structure cristalline. Bien que la structure cristalline puisse normalement se reformer dans le polymère, les points inter (ou intra) chaînes formés figent la structure et empêchent le réarrangement.

5.3. Membranes en PVA, réticulées par l'acide polyacrylique

Dans le chapitre précédent nous avons montré que les performances de la membrane en PVA pourraient être améliorées par formation d'alliages. Cependant, leur faible résistance et leur instabilité dans les solutions aqueuses limitent beaucoup leurs applications en pervaporation. Il paraît donc opportun d'établir des liaisons chimiques entre les deux composés macromoléculaires d'un alliage afin de stabiliser les membranes obtenues. On peut utiliser des réticulants communs aux deux composés ou un polymère possédant des groupes réactifs (par exemple, les groupes carboxylique, hydroxyle ou amine etc.) qui peuvent réagir avec les groupes hydroxyles du PVA pour former des liaisons chimiques entre eux. L'acide polyacrylique est un bon candidat potentiel pour atteindre cet objectif.

L'acide polyacrylique (PAA) est un polymère amorphe très soluble dans l'eau. Très cassant et fragile à état solide, il ne peut, seul, servir de membrane. Grâce à son importante affinité à l'eau, l'acide acrylique est fréquemment introduit dans des films permsélectifs par greffage ou copolymérisation. Le greffage du PAA ou d'un de ses dérivés en surface d'un film de polyéthylène (PE) ou de polypropylène (PP) améliore les capacités de fixation de teintures des matériaux obtenus [5.27-5.28]. Un film en polyéthylène greffé par de l'acide acrylique est une sorte de membrane échangeuse d'ions [5.29]. D'ailleurs une membrane en polyamide

greffé par de l'acide acrylique est utilisée par Huang et coll. pour séparer un mélange eau-acide acétique [5.30].

Rhim et coll. [5.16,5.31] ont préparé des membranes constituées de PVA-PAA réticulés entre eux par chauffage à 150°C. Une analyse IR a prouvé la formation de liaisons esters. A l'aide de la DSC, ils ont trouvé que ces deux polymères sont parfaitement compatibles. L. Daniliuc et coll. [5.32] ont montré également par spectroscopie infrarouge et par DSC que les interactions spécifiques par liaisons hydrogènes sont responsables de la miscibilité des deux polymères.

Un alliage en PVA-PAA a été utilisé dans notre laboratoire pour fractionner un mélange eau-acide acétique [5.33]. L'addition de PAA dans le PVA améliore considérablement le flux de perméation. Cependant la membrane en alliage ne peut pas être employée dans un mélange riche en eau. Pour cette raison nous avons essayé de faire réagir les deux polymères en présence d'un catalyseur acide afin d'obtenir des liaisons ester entre eux sans utiliser d'agents réticulants.

5.3.1. Préparation des films réticulés et miscibilité de l'alliage

Les membranes de diverses compositions sont préparées en mélangeant dans les proportions requises une solution aqueuse de PVA à 7% en poids (Mn=86 000) et une autre de PAA à 25% en poids (Mn=90 000). Une solution d'acide sulfurique à 10% en poids est alors ajoutée comme catalyseur telle que la concentration globale de l'acide soit de 1 g/l. Puis le collodion est étalé sur un film en chlorure de polyvinyle avant être séché pendant 4 heures dans une étuve à 60°C. Après avoir décollé le film obtenu (épaisseur 30µm environ), on le traite dans une autre étuve à 120°C pendant une heure pour finir la réaction.

La compatibilité de deux polymères dépend sensiblement de la masse molaire du PAA, de son état de dissociation et de la teneur en acétate résiduelle dans le PVA. On observe que le PAA de masse molaire élevée ($\overline{Mn}$ = 1 250 000) précipite dans l'eau lorsqu'on y ajoute quelques gouttes d'acide, par contre dans les mêmes conditions le PAA de masse molaire plus faible ($\overline{Mn}$ = 90 000) est stable. Cette précipitation du PAA par addition d'acide pourrait s'expliquer par le déplacement de l'équilibre de dissociation vers la formation de l'acide avec apparition d'agrégats induits par les groupes carboxyliques (Fig. 5.14). Ce phénomène augmente l'hydrophobie du polymère et diminue la solubilité dans l'eau. Bien entendu, dans cette situation le PAA n'est plus compatible avec le PVA.

L'influence du taux d'hydrolyse du PVA est visible à l'oeil dans le cas d'un collodion PVA88/PAA; celui-ci est en effet opaque à température ambiante. De plus nous avons prouvé la présence d'une séparation de phase à l'aide d'un microscope optique. Le collodion devient moins opaque lorsque la température augmente. Par contre, les mélanges PVA100-PAA et PVA95-PAA semblent beaucoup plus compatibles que ceux qui sont composés de PVA88 et de PAA. Les matériaux obtenus sont homogènes, transparents et ne présentent qu'une seule Tg dans le thermogramme de DSC.

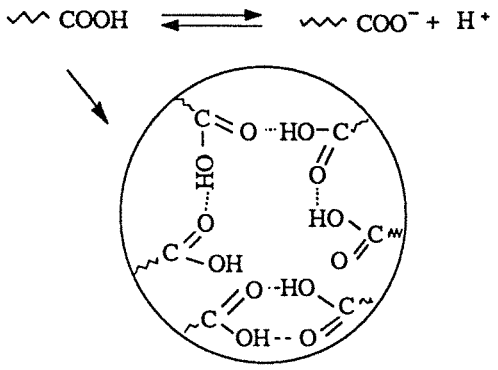


Figure 5.14:
Equilibre de dissociation de l'acide polyacrylique et représentation schématique de l'agrégation des groupes carboxyliques dans une solution aqueuse de PAA

Par comparaison avec la poly(vinyl pyrrolidone), le PAA possède à la fois des groupes donneurs et des groupes accepteurs de proton, et ses interactions intramoléculaires sont fortes. Les groupes carboxyliques voisins s'agrègent souvent en dimères par des liaisons hydrogène. C'est ainsi que les interactions intermoléculaires avec le PVA sont moins fortes que dans l'alliage PVP-PVA. Lorsque la masse molaire du PAA est élevée, les deux polymères forment difficilement un mélange parfait.

La variation de densité des alliages réticulés obtenue avec les PVA totalement hydrolysés (PVA100), à 95% (PVA95) et à 88% en fonction de la teneur en PAA est représentée sur la figure 5.15. On observe que les densités des alliages réticulés sont systématiquement plus élevées que celles obtenues par additivité de densité dans l'alliage. Ceci signifie une organisation plus compacte dans le mélange, due à la réticulation intermoléculaire et aux fortes interactions de liaisons hydrogènes dans les zones amorphes. Une diminution similaire du volume s'observe dans un alliage de deux polymères amorphes: le nitrate de cellulose et le poly(acrylate d'alcoyle) [5.34].

5.3.2. Résistance et stabilité des films en PVA-PAA réticulés

La résistance des films en PVA-PAA réticulés a été étudiée dans l'eau à 60°C pendant 24 heures. Nous avons choisi l'eau comme solvant, nous plaçant ainsi dans des conditions draconiennes car l'eau est un bon solvant pour les deux polymères. Les alliages PVA-PAA sont très solubles dans l'eau à température ambiante, quels que soient la composition et le taux d'hydrolyse du PVA. Cependant des membranes en PVA-PAA traitées à haute température en présence d'acide sulfurique, sont gonflées dans l'eau mais ne s'y dissolvent pas complètement. Le degré de gonflement dépend de la teneur en PAA dans l'alliage, et du taux d'acétyle résiduel du PVA dans l'alliage. La bonne résistance de cet alliage réticulé est due à la formation de liaisons covalentes intermoléculaires.

Cette réaction intermoléculaire est une estérification entre les fonctions alcools du PVA et acides du PAA. Dans les spectres infrarouges présentés sur la figure 5.16, on constate que la bande caractéristique des groupes carboxyliques située à 1695 cm^{-1} se déplace à 1715 cm^{-1}. Cette dernière est attribuée aux groupes carboxylates des esters. Ceci indique une formation effective de ponts esters intermoléculaires dans nos conditions de réticulation. Cette bande

existe encore après traitement de l'échantillon dans l'eau à 60°C pendant 24 heures, démontrant ainsi la stabilité des liaisons esters formées.

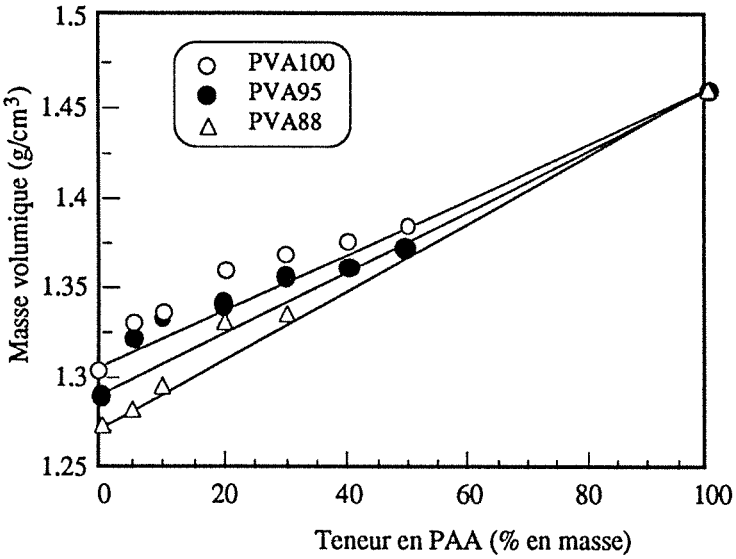


Figure 5.15:
Variation de la masse volumique des membranes d'alliages PVA-PAA réticulés en fonction de la teneur en PAA

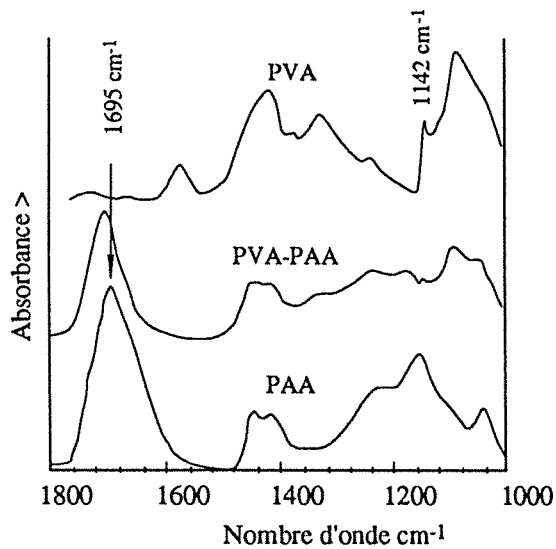


Figure 5.16a: Spectres infrarouges des échantillons en PVA, PAA et PVA-PAA réticulé contenant 20% en masse de PAA

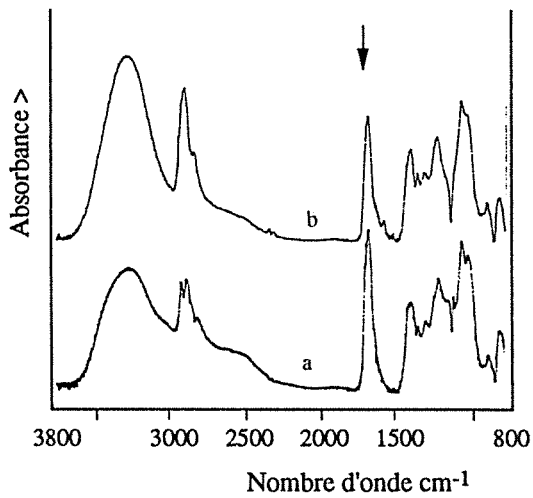


Figure 5.16b: Spectres infrarouges des échantillons en PVA-PAA réticulé contenant 20% en masse de PAA avant (a) et après (b) le traitement dans l'eau à 60°C pendant 24 heures)

Lorsqu'on utilise un di-acide comme réticulant, par exemple l'acide maléique[5.12.-5.13], la réaction de réticulation nécessite des températures très élevées (> 150°C), car l'acidité du second groupe acide du réticulant est plus faible que celle de son premier groupe (les pK_a sont respectivement 1,83 et 6,02 pour la première et la seconde fonction acide) la réaction de ce deuxième groupe est donc difficile et demande un surcroît d'énergie pour réagir. Par ailleurs, une réticulation intramoléculaire se produit simultanément pendant la réaction. Elle diminue l'hydrophilie de la membrane provoquant ainsi un effet négatif sur la sélectivité de cette dernière (Les groupes OH du PVA sont remplacés par des groupes ester) (Fig. 5.17a). Cependant

lorsqu'on utilise le PAA, agent multi-fonctionnel, comme réticulant, il suffit d'établir quelques liaisons ester entre les deux polymères pour stabiliser l'édifice; l'estérification à faible température est alors possible (Fig. 5.17b), par exemple à 80°C pendant 24h.

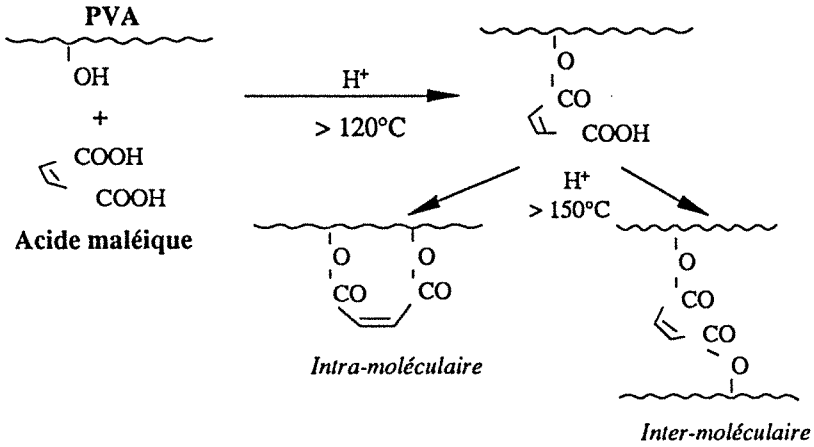


Figure 5.17 a:
Représentation schématique de la réaction de réticulation du PVA par l'acide maléique

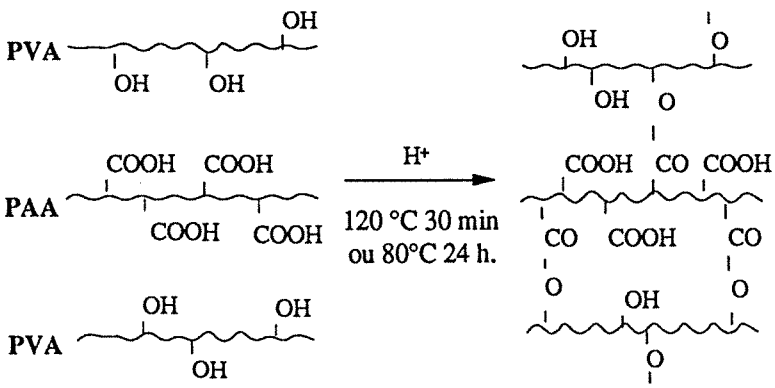


Figure 5.17 b:
Représentation schématique de la réaction de réticulation du PVA par l'acide polyacrylique

5.3.3. Pervaporation d'un mélange eau-alcool

Les valeurs de la teneur en eau dans le perméat et de flux de perméation sont tracées respectivement sur les figures 5.18a et b, en fonction de la teneur en eau dans une charge eau-propanol-2 pour des membranes PVA-PAA réticulées contenant diverses teneurs en PAA. Toutes les membranes présentent un flux de perméation plus élevé que celle en PVA pur, surtout lorsque la teneur en PAA est importante (Fig. 5.18b). La sélectivité à l'eau de ces membranes réticulées, représentée par la teneur en eau dans le perméat, est appréciable. On observe néanmoins une faible diminution en sélectivité lorsque la teneur en PAA est supérieure à 30% (Fig. 5.18a).

On peut comparer les performances de ces membranes avec les performances de celles qui sont réticulées par l'acide maléique (Tab. 5.8). On remarque facilement que la réticulation par l'acide maléique conduit à une diminution de flux, par contre le polyacide l'améliore notablement. L'augmentation de perméabilité de l'alliage PVA-PAA réticulé pourrait s'expliquer par le fait que le PAA jouerait un rôle d'inhibiteur de cristallisation du PVA, rôle similaire à celui de la PVP dans l'alliage PVA-PVP. Par ailleurs la distance considérable existant entre les

points de réticulation dans l'alliage PVA-PAA réticulé pourrait également contribuer à améliorer la perméation car la flexibilité des chaînes de polymère serait plus grande que dans le cas d'une membrane réticulée avec un agent moléculaire.

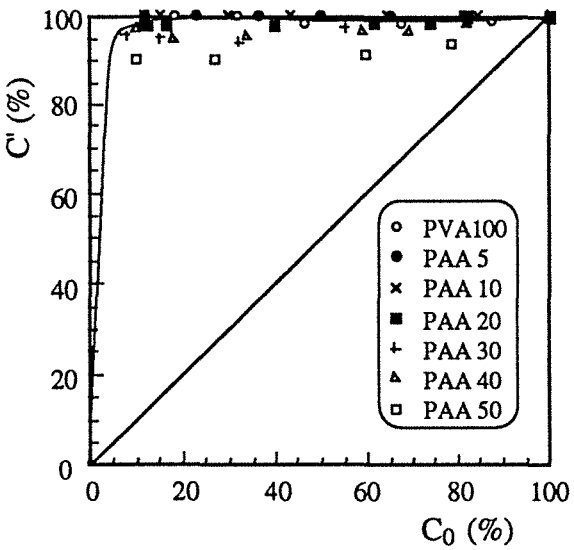


Figure 5.18a: Teneur en eau dans le perméat en fonction de la teneur en eau dans une solution eau-propanol-2 à 60°C. Epaisseur des membranes: 30µm

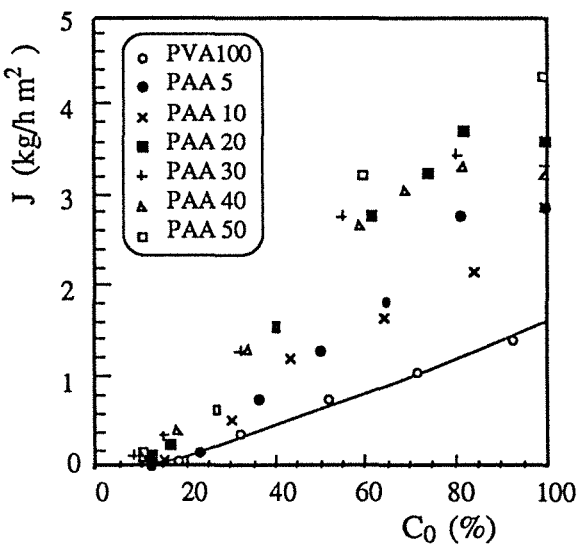


Figure 5.18b: Flux de perméation en fonction de la teneur en eau dans une solution eau-propanol-2 à 60°C. Epaisseur des membranes: 30µm

La diminution du taux de cristallinité du PVA dans l'alliage est due aux fortes interactions hydrogènes se développant entre les chaînes des deux polymères, mais aussi à des effets stériques. Ces phénomènes nuisent à l'arrangement régulier des chaînes du PVA dans des cristallites. La spectroscopie infrarouge a permis la mise en évidence de cette diminution de cristallinité quand la teneur en PAA augmentait dans l'alliage, ceci en s'intéressant à la variation de l'intensité de la bande située à 1142 cm^{-1} correspondant à la cristallinité (Figure 5.19). Cependant, nous avons remarqué également que la réduction du taux de cristallinité est moins prononcée que dans l'alliage PVA-PVP. Ceci est probablement dû à l'existence de dimères intramoléculaires dans le PAA. Les interactions intermoléculaires se retrouvent donc affaiblies dans l'alliage, phénomène que nous avons discuté auparavant.

Par comparaison avec l'acide maléique, la fonction du PAA est double: il est en effet le réticulant, mais aussi un additif macromoléculaire. Son caractère réticulant confère au PVA une forte résistance aux solutions aqueuses à traiter et limite le gonflement de la membrane ce qui conduit à une amélioration de la sélectivité à l'eau. De plus son rôle d'additif permet d'améliorer le flux de perméation de l'alliage. Il est donc possible d'obtenir un bon compromis perméabilité/sélectivité à l'aide de réticulants macromoléculaires.

Tableau 5.8: Influence de la teneur en agent réticulant sur la teneur en eau C' dans le perméat, et sur le flux de perméation dans la séparation à 60°C d'un mélange eau-propanol-2 contenant 12% en masse d'eau à travers des membranes en PVA100 réticulé avec l'anhydride maléique (MA) ou l'acide polyacrylique (PAA). Epaisseur de la membrane: 30µm

membrane	Réticulant (% en masse)	C' (% en masse)	J (g / h m^2)
PVA100	0 (MA)	> 99	36
	5 (MA)	> 99	27,5
	10 (MA)	> 99	18
PVA100	5 (PAA)	> 99	35
	10 (PAA)	> 99	50
	20 (PAA)	98	203

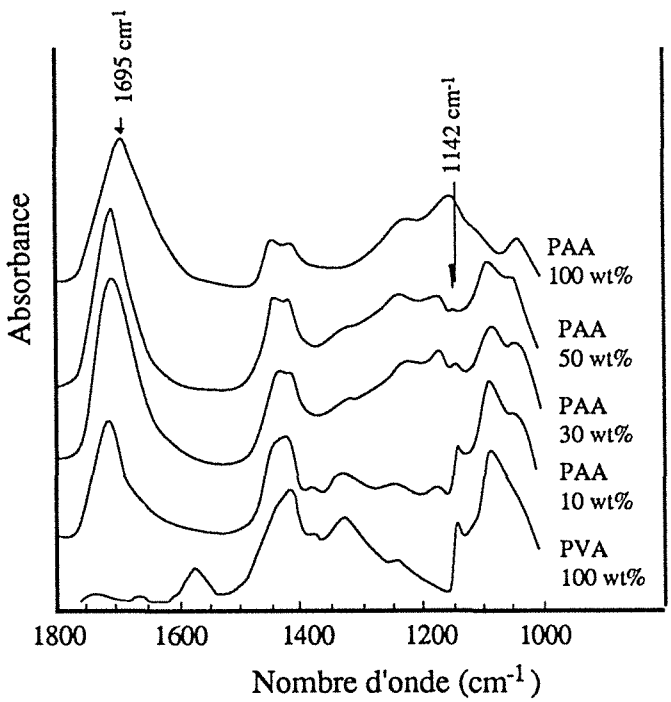


Figure 5.19:
Spectres infrarouges de membranes réticulées PVA-PAA de différentes compositions dans la zone spectrale 1800 - 1000 cm^{-1}

Les membranes en PVA-PAA réticulées se sont montrées performantes pour le fractionnement de l'azéotrope eau-éthanol à 60°C, en pervaporation (Tab. 5.9). Lorsque la teneur en PAA est faible, la perméabilité double par rapport à celle obtenue à l'aide du PVA pur traité dans les mêmes conditions de température, sans perte de sélectivité. Par ailleurs, à une teneur élevée en PAA, le flux de perméation devient très élevé avec une diminution remarquable de sélectivité due à l'affinité du PAA à l'éthanol.

Tableau 5.9: Caractéristiques des membranes en alliage PVA-PAA dans la fractionnement à 60°C d'un mélange azéotropique eau-éthanol en pervaporation

Teneur en eau dans la charge: 5 % en masse. Epaisseur de la membrane: 30µm.

PAA (% en masse)	C'_{eau} (% en masse)	J_{total} (g/h m^2)
PVA pur	93	3,5
5	100	5,0
10	95,6	9,0
20	90,0	17,0
30	73,0	43,0
40	65,5	84,0

5.3.4. Perméation différentielle à travers des membranes réticulées

La détermination simultanée et indépendante des paramètres de perméation des constituants du mélange liquide à travers des film d'alliages de PVA-PAA nous permet d'analyser leur variation en fonction de la composition de ces alliages. Nous employons de nouveau la méthode de perméation différentielle, l'évolution des signaux de réponses spécifiques avec le temps (Fig. 5.20) nous donne les valeurs de ces paramètres selon la méthode décrite dans le chapitre VII. Les figures 5.21 représentent les résultats obtenus par la méthode dite de perméation différentielle dans un mélange eau-propanol-2 (10:90 en masse) à 50°C. On constate que les coefficients moyens de diffusion et de perméation des deux solvants augmentent lorsque la teneur en PAA dans l'alliage réticulé augmente (Figs. 5.21a et 5.21b). Cette variation est faible pour une teneur pauvre en PAA, puis augmente de façon exponentielle au delà de 30% en masse de PAA. Analogue à l'alliage PVA-PVP, ce changement brutal pourrait être relié à la structure du polymère, notamment à la diminution de la cristallinité du PVA (Fig. 5.19). Ces allures similaires des courbes de diffusivité et de perméabilité (Fig. 5.21a et b) nous amène à penser que la perméabilité dépend de la diffusivité des solvants à travers les membranes. Plus grande est le coefficient moyen de diffusion, plus importante est la perméabilité ainsi que le flux de perméation.

On remarque dans la figure 5.21a que le coefficient de diffusion du propanol-2 dans la membrane en PVA100-PAA(30%) est supérieur à celui de l'eau. Ceci est contradictoire avec le fait que lorsqu'on mesure la perméation d'un mélange eau-propanol-2 en fonction du temps, les signaux relatifs à l'eau apparaissent plus tôt que ceux du propanol-2 (Fig. 5.20 et Tab. 5.10), c'est-à-dire que l'eau doit diffuser plus rapidement que l'éthanol dans la membrane. Mais alors pourquoi dans notre calcul $\overline{D}$ (propanol-2) est supérieur à $\overline{D}$ (eau)? Notre explication est la suivante:

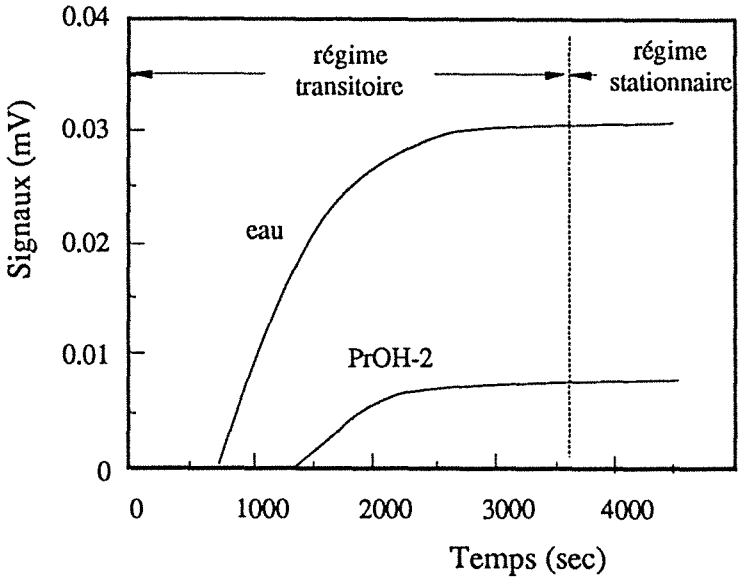


Figure 5.20:
Flux de perméation de l'eau et du propanol-2 en fonction du temps à 50°C en perméation différentielle

Lorsque la membrane complètement sèche est plongée dans la solution, l'eau est absorbée en priorité et commence à diffuser, alors que la sorption et la diffusion de l'alcool sont quasi-nulles, En effet, en sorption isotherme, la diffusivité de l'éthanol pur est au moins 100 fois plus petite que celle de l'eau [5.35]. La diffusion de l'alcool débute au moment où la teneur en eau dans la membrane atteint une certaine valeur, elle s'accélère au fur et à mesure que la sorption en eau augmente dans la membrane, le coefficient de diffusion de l'alcool devenant 10-100 fois plus important que dans un film sec. C'est-à-dire que le coefficient de diffusion de l'alcool obtenu est mesuré dans une membrane plus ou moins gonflée. La diffusion de l'eau comprenant une diffusion dans une membrane à l'état sec (D petit) et à l'état gonflé dit stationnaire (D grand), la valeur obtenue est une valeur moyenne. De plus, l'équation dont nous nous sommes servi tient compte principalement de la partie montante de la courbe signal = f(t) en régime transitoire, ce qui introduit des erreurs dans le calcul.

La figure 5.21c représente la variation de la solubilité en fonction de la teneur en PAA dans l'alliage. On constate que la solubilité de l'eau est nettement plus élevée que celle de l'éthanol dans les alliages PVA-PAA réticulés. Ceci explique donc la bonne sélectivité de cette membrane pour la séparation d'un mélange eau-propanol-2 (le propanol-2 étant moins hydrophile que l'éthanol).

Les mêmes études ont été réalisées sur un mélange eau-éthanol conduisant à des résultats similaires (Fig. 5.22 et Tab. 5.11). Par comparaison avec le mélange eau-propanol-2, on constate aisément que la sélectivité de la membrane diminue rapidement avec la teneur en PAA; ce phénomène est dû à l'affinité plus forte du PAA avec l'éthanol qu'avec le propanol-2 (Fig. 5.22 a et b.). On remarque également que le coefficient de diffusion ne varie pas beaucoup avec la teneur en PAA dans l'alliage. Par contre la sélectivité de solubilité $(\frac{S_{eau}}{S_{EtOH}})$ diminue rapidement avec cette même teneur, ce qui correspond parfaitement à la variation de sélectivité observée en pervaporation. Ceci signifie que la sélectivité de la membrane est déterminée par sa sélectivité de sorption.

Selon la perméation en régime stationnaire observée par perméation différentielle à 50°C du mélange eau-propanol-2 et eau-éthanol sur des membranes en alliages PVA-PAA, nous avons calculé la teneur en eau dans le perméat (sélectivité) et le flux de perméation (Figs. 5.23 et 5.24). Les membranes présentent de meilleures sélectivités lorsque les teneurs en PAA dans l'alliage et en acétate dans le PVA sont plus faibles. En revanche, elles sont plus perméables, ce qui nous permet d'entrevoir d'utilisation de ces membranes pour diverses applications.

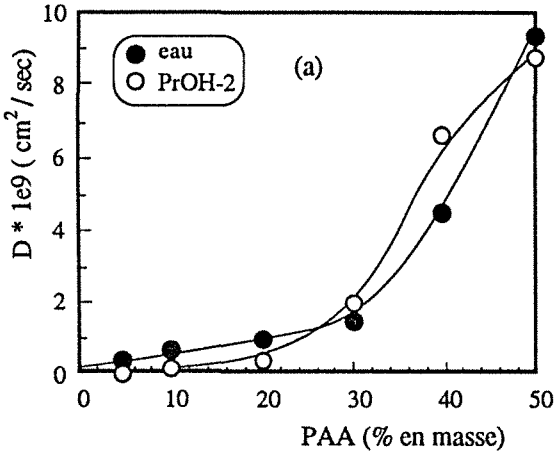
5.4. Conclusion

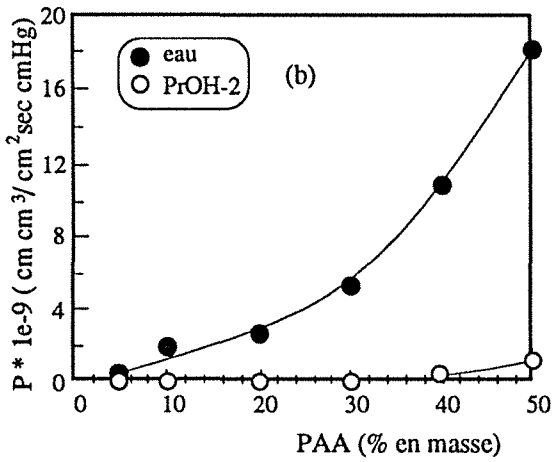
La réticulation, qui est indispensable pour assurer la stabilité de ce polymère dans les mélanges aqueux, a une grande influence sur les performances des membranes dans la séparation de mélanges eau-alcool en pervaporation. Nous avons étudié la réticulation du PVA par divers agents chimiques et trouvé que la plupart des réticulants diminuent le flux de perméation mais augmentent la sélectivité de la barrière permsélective. Cette diminution de flux est relative à l'augmentation de la cristallinité du PVA due aux hautes températures de traitement que nécessite la réticulation. Cependant l'utilisation d'un agent réticulant de type aldéhyde induit souvent un accroissement de flux, car la réaction mise en jeu peut se réaliser à température ambiante en présence d'un catalyseur acide; on constate alors que le taux de cristallinité de la membrane après réticulation est faible. Les membranes réticulées par cet agent possèdent de très bonnes performances en pervaporation.

La réticulation limite la possibilité de gonflement de la membrane. La réduction de l'amplitude de sorption des solvants qui en résulte amène la plupart des molécules absorbées dans le champs d'attraction des sites actifs du polymère, favorisant ainsi le caractère sélectif de la membrane. L'étude, conduite en DSC, montre que le point de fusion de l'eau absorbée à état liée cristallisable dans une membrane réticulée se déplace vers des températures plus basses, confirmant ainsi l'effet de la réticulation sur la sélectivité.

Le PVA peut être réticulé par un autre polymère possédant des groupes réactifs comme l'acide polyacrylique. On montre que ce polymère joue un rôle double, de réticulant du PVA et d'additif macromoléculaire. Par variation de la teneur en PAA dans les membranes on peut facilement modifier leurs propriétés: meilleure sélectivité à faible teneur en PAA et meilleure perméabilité à haute teneur.

Une étude systématique a été menée sur des membranes en PVA88 réticulées avec différents réticulants et sur des alliages réticulé de PVA-PAA de différentes compositions grâce à la méthode de perméation différentielle. On constate d'une part, une évolution parallèle de la sélectivité de pervaporation et celle de sorption des solvants dans les polymères, et d'autre part, une forte influence des diffusivités sur les flux de perméation. Ainsi, les membranes présentant une haute sélectivité de sorption possèdent également une sélectivité très élevée en pervaporation, et les membranes ayant des coefficients moyens de diffusion importants ont des flux de perméation élevés.





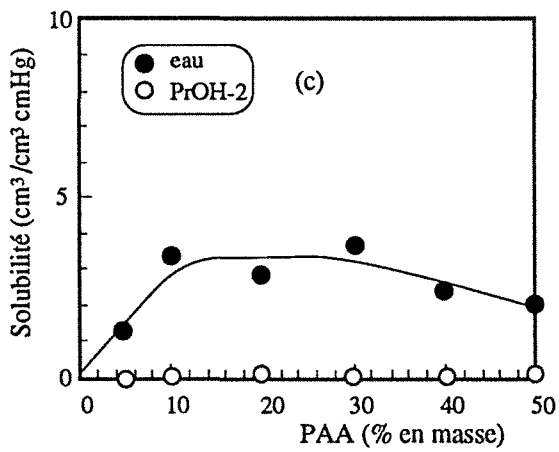
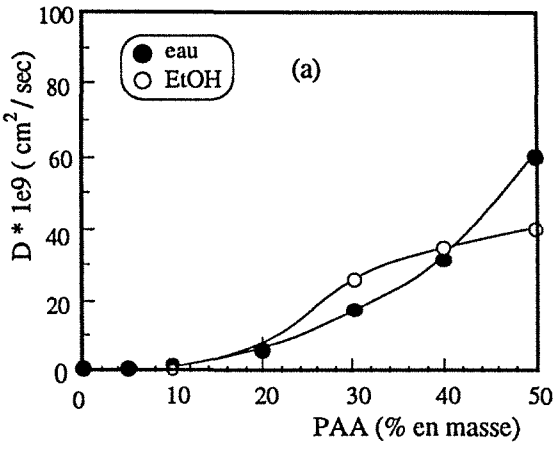
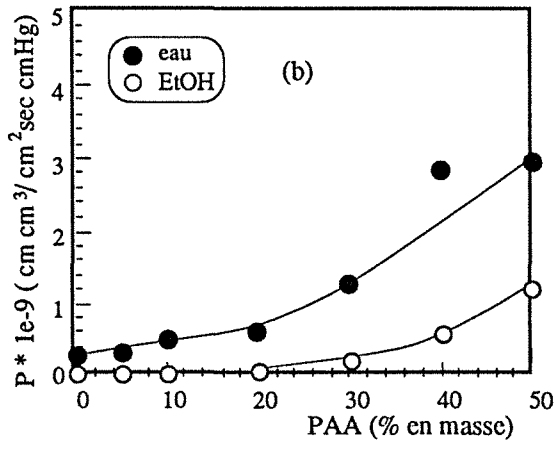


Figure 5.21: Variation des coefficients de diffusion (a), de perméation (b) et de solubilité (c) de l'eau et du propanol-2 à 50°C en fonction de la teneur en PAA dans les alliages PVA-PAA réticulés
Epaisseur de la membrane: 30 µm





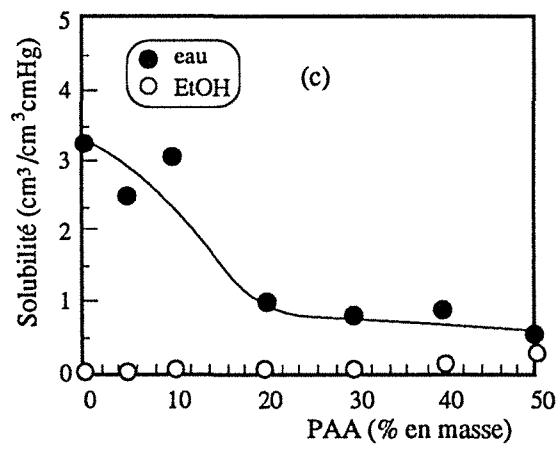


Figure 5.22: Variation des coefficients de diffusion (a), de perméation (b) et de solubilité (c) de l'eau et de l'éthanol à 50°C en fonction de la teneur en PAA dans les alliages PVA-PAA réticulés
Epaisseur de la membrane: 30 µm

Tableau 5.10: $\overline{D}$, $\overline{S}$ et P de l'eau et du propanol-2 et leur rapport dans les membranes en alliage PVA100-PAA réticulé, mesurés par la méthode de perméation différentielle à 50°C

Membrane	$\overline{D}$ 10^{10} (cm^2/sec)			$\overline{S}$ (cm^3/cm^3 cmHg)			$\overline{P}$ 10^{10} (cm^3 cm/cm^2 sec cmHg)		
PAA (% en masse)	eau	PrOH-2	$\overline{D}_i/\overline{D}_j$	eau	PrOH-2	$\overline{S}_i/\overline{S}_j$	eau	PrOH-2	$\overline{P}_i/\overline{P}_j$
5	3,40	-	-	1,26	-	-	4,28	-	-
10	7,28	1,66	4,4	3,46	0,11	33	25,2	0,18	140
20	9,10	4,01	2,3	2,79	0,04	76	25,4	0,15	169
30	14,4	20,5	0,7	3,74	0,03	115	53,8	0,67	80
40	45,1	66,4	0,7	2,42	0,07	34	109,0	4,66	23
50	93,3	87,6	1,1	1,96	0,13	14	182,0	11,8	15

Tableau 5.11: $\overline{D}$, $\overline{S}$ et P de l'eau et de l'éthanol et leur rapport dans les membranes en alliage PVA100-PAA réticulé, mesurés par la méthode de perméation différentielle à 50°C

Membrane	$\overline{D}$ 10^{10} (cm^2/sec)			$\overline{S}$ (cm^3/cm^3 cmHg)			P 10^{10} (cm^3 cm/cm^2 sec cmHg)		
PAA (% en masse)	eau	EtOH	$\overline{D}_i/\overline{D}_j$	eau	EtOH	$\overline{S}_i/\overline{S}_j$	eau	EtOH	$\overline{P}_i/\overline{P}_j$
0	9,1	1,1	8,63	3,23	0,01	301	29,3	0,01	2930
5	10,4	8,1	1,28	2,48	0,01	190	25,8	0,11	235
10	17,0	14,5	1,17	3,09	0,09	35	52,6	1,3	40
20	63,1	55,5	1,13	0,97	0,06	17	61,0	3,22	19
30	171,0	259	0,66	0,78	0,07	11,1	133,0	18,80	7,1
40	314,0	348	0,90	0,91	0,15	6,1	284,0	52,70	5,4
50	599,0	403	1,49	0,48	0,29	1,7	289,0	119,0	2,4

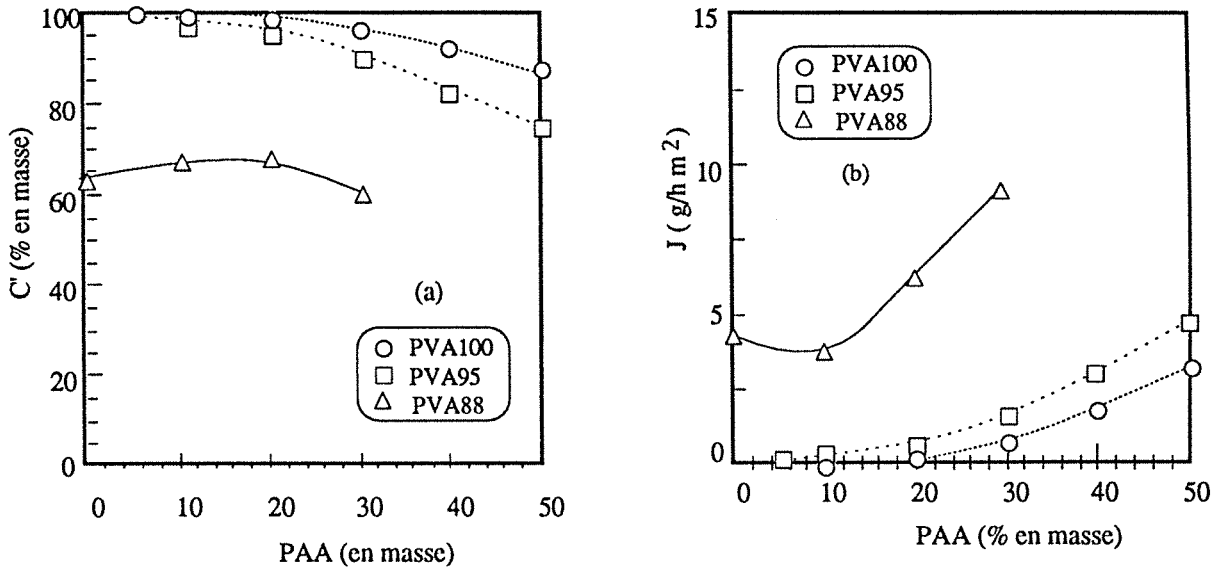


Figure 5.23: Variation de la teneur en eau dans le perméat (a) et du flux de perméation (b) en fonction de la teneur en PAA dans les alliages PVA-PAA utilisés pour le fractionnement d'un mélange eau-propanol-2 à 50°C. Epaisseur de la membrane: 30µm; teneur en eau dans la charge: 12% en masse.

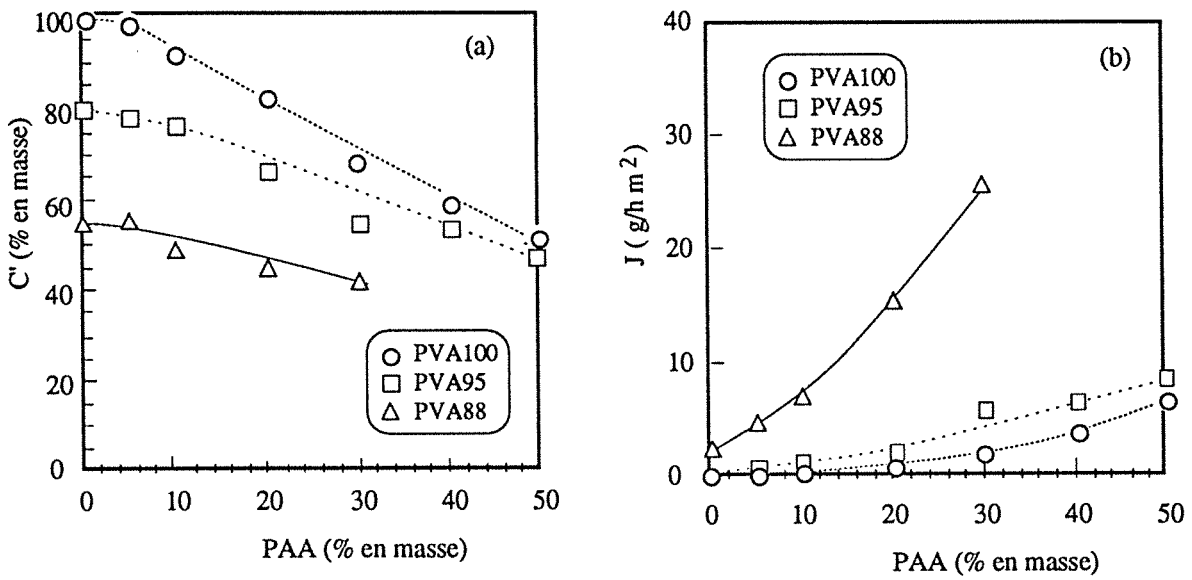


Figure 5.24: Variation de la teneur en eau dans le perméat (a) et du flux de perméation (b) en fonction de la teneur en PAA dans l'alliage PVA-PAA pour le fractionnement d'un mélange eau-éthanol à 50°C. Epaisseur de la membrane: 30µm; teneur en eau dans la charge: 5% en masse.

Référence:

[5.1] B. Duncalf and A.S. Dunn, Photosensitized reactions of polyvinyl alcohol used in printing technology and other applications, dans "Polyvinyl alcohol, properties and applications", ed. by C.A. Finch, John Wiley & Sons, Londre, 1973, p. 461-491

[5.2] A. Chapiro, Radiation chemistry of polymeric systems, Interscience Pubs., N.Y. (1962)

[5.3] M.H. Yang and T.J. Chu, Hydraulic permeation of water through water-swollen polymer membrane: Application to heat-treated polyvinyl alcohol membrane, Polym. Testing, 12 (1993) 97-105

[5.4] T. Hatakeyema, A. Yamauchi and H. Hatakeyema, Studies on bound water in poly(vinyl alcohol), Eur. Polym. J., 20(1) (1984) 61-64

[5.5] N.A. Peppas and E.W. Merrill, Differential scanning calorimetry of crystallized PVA hydrogels, J. Appl. Polym. Sci., 20 (1976) 1457-1465

[5.6] R.W. Korsmeyer and N.A. Peppas, Effect of the morphology of hydrophilic polymeric matrices on the diffusion and release of water soluble drugs, J. Memb. Sci., 9 (3) (1981) 211-228

[5.7] T. Hirotsu, K. Ichimura, K. Mizoguchi and E. Nakamura, Water-ethanol permseparation by pervaporation through photocrosslinked poly(vinyl alcohol) composite membranes, J. Appl. Polym. Sci., 36(8) (1988) 1717-1729

[5.8] C.A. Finch, Chemical properties of polyvinyl alcohol, dans "Polyvinyl alcohol, properties and applications", ed. by C.A. Finch, John Wiley & Sons, Londre, 1973, p.183-202

[5.9] B. Gebben, H.M.A. Van den Berg, D. Bargeman and C.A. Smolders, Intramolecular crosslinking of poly(vinyl alcohol), Polymer, 26 (1985) 1737-1740

[5.10] D.W. Sheibtey, M.A. Mauzo and O.D. Gonzalez Sanabria, Cross-linked polyvinyl alcohol films as alkaline battery separators, Electrochemical Sci. and Tech. 130(2) (1983) 255-259

[5.11] S. Yamada, T. Nakagawa and T. Abo, Pervaporation of water-ethanol with PVA-fluoropore composite membrane, Proceedings of 4th International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Florida, Dec. 3-7, 1989, R.Bakish (Ed), Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, p.64-74

[5.12] H.E.A. Brüschke, Membrane multicouche et son emploi pour la séparation de mélanges de liquides par le procédé de pervaporation, European Patent Application 0 096 339 A 2 (1983)

[5.13] R. Nobrega, A.C. Habert, M.E.F. Garcia, R.J. Esposito and C.P. Borges, Separation of ethanol/water mixtures by pervaporation through polyvinylalcohol membranes, Proceedings of 3rd International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Nancy, Août 23-28, 1988, R.Bakish (Ed), Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, p. 326-337

[5.14] Jiang, Study on PVA hydrogel crosslinked by epichlorohydrin, J. Appl. Polym. Sci., 46 (1992) 783-786

[5.15] M. Dimonie, H.D. Schell, G. Hubca, M.A. Mateescu, C.G. Oprescu, S.Todireanu, O. Maior, J. Languri and M. Iosif, Synthesis of beaded polyvinyl alcohol by suspension methanolysis of polyvinyl acetate: derivatization and some applications, J. Macromol. Sci.-Chem. A22(5-7) (1985) 729-754

[5.16] J.W. Rhim, H.Y. Sohn, H.J. Joo and K.H. Lee, Pervaporation separation of binary organic-aqueous liquid mixtures using crosslinked PVA membranes. I. Characterization of the reaction between PVA and PAA, J. Appl. Polym. Sci., 50 (1993) 679-684

[5.17] C.K. Yeom and R.Y. Huang, Pervaporation separation of aqueous mixtures using crosslinked poly(vinyl alcohol), I, Ang. Makromol. Chem., 184 (1991) 27-40

[5.18] C.K. Yeom and R.Y.M. Huang, Pervaporation separation of aqueous mixtures using crosslinked poly(vinyl alcohol) (PVA), II, Permeation of ethanol-water mixtures, Proceedings of third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, R.Bakish (Ed), Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, Florida, U.S.A. 3-7 dec. 1989, p.565-578

[5.19] M. Yoshikawa, N. Ogata and T. Shimidzu, Polymer membrane as a reaction field III. Effect of membrane polarity on selective separation of a water-ethanol binary mixture through synthetic polymer membranes, J. Memb. Sci., 26 (1986) 107-113

[5.20] R.Y.M. Huang and J.W. Rhim, Modification of polyvinyl alcohol using maleic acid and its application in the separation of acetic acid-water mixtures by the pervaporation technique, Polym. International, 30 (1993) 129-135

[5.21] H. Akin, and N. Hasiru, Polyvinylpyridine-éthanol systems, J. Appl. Polym. Sci., 46 (1992) 1307-1310

[5.22] N. Peppas and P. J. Hansen, Crystallization kinetics of poly(vinyl alcohol), J. Appl. Polym. Sci., 27 (1982) 4787-4797

[5.23] W. Gudernatsch, Th. Menzel and H. Strathmann, Influence of composite membrane structure on pervaporation, J. Memb. Sci., 61 (1991) 19-30

[5.24] H. Ohya, K. Matsumoto, Y. Negishi, T. Hino and H.S. Choi, The separation of water and ethanol by pervaporation with PVA-PAN composite membranes, J. Memb. Sci., 68 (1992) 141-148

[5.25] S. Petrov, A. Dimov, S. Petrova and P. Petkova, Preparation of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes from polymer solutions containing glycerol, J. Memb. Sci., 64 (1991) 183-187

[5.26] B. Duncalf and A.S. Dunn, Photosensitized reactions of polyvinyl alcohol used in printing technology and other applications, dans "Polyvinyl alcohol, properties and applications", ed. by C.A. Finch, John Wiley & Sons, Londre, 1973, p.461-491

[5.27] M. Bryjak and W. Trochimczuk, Modification of polyethylene with methacrylic acid IV, diffusion of methanol vapour through modificate membranes, Ang. Makromol. Chem., 133 (1985) 45-52

[5.28] Z.G. Rao, G.X. Li, S. Takanobu and O. Jizo, Gas-phase and liquid-phase pre-irradiation grafting of AAc onto LDPE and HDPE films for pervaporation membranes, Raiat., Phys. Chem., 39 (5) (1992) 421-428

[5.29] R. François, Q.T. Nguyen and J. Néel, Use of ionic membranes in the fractionation of water-alcohol mixtures by the pervaporation process, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 23 (1989) 421-434

[5.30] Y.F. Xu and R.Y.M. Huang, Pervaporation separation of ethanol-water mixtures using ionically crosslinked blended polyacrylic acid (PAA)-Nylon 6 membranes, J. Appl. Polym. Sci., 36 (1988) 1121-1128

[5.31] J.W. Rhim, M.Y. Sohn and K.H. Lee, Pervaporation separation of binary organic-aqueous liquid mixtures using PVA-PAA crosslinked membranes, Proceedings of sixth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Ottawa, Canada, Sept. 27-30, 1992, R.Bakish (Ed), Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, p. 242-251

[5.32] L. Daniliuc and C. David, Correlation between the states of water and polymer miscibility in PAA/PVA blends, dans Lecture programme and abstract book, PAT'93, 7-11 Sept. 1993, Oxford, p.61

[5.33] Q.T. Nguyen, A. Essamri, R. Clément and J. Néel, Synthesis of membranes for the dehydration of water-acetic acid mixtures by pervaporation, 1. Polymer material selection, Makromol. Chem., 188 (1987) 1973-1984

[5.34] F. Suzuki, K. Onozato, M. Narita and N. Takahashi, Pervaporation of water-alcohol mixture by cellulose nitrate - poly (methyl acrylate) blended membranes, Sen'i Gakkaishi 38 (1982) 296-303

[5.35] L. Perrin, Chapitre VII. Sorption et diffusion dans des films PVA semicristallins, dans "Etude de la diffusion et de l'équilibre de sorption de corps purs dans des polymères", Thèse doctorat de l'INPL (1992)

Chapitre VI

MEMBRANES IONIQUES

Chapitre 6

Membranes Ioniques

6.1. Introduction

Les membranes constituées de polymère contenant des groupes ioniques dans leurs chaînes sont des membranes utilisées dans les techniques suivantes : l'électrodialyse, la dialyse de Donnan et l'électrolyse des solutions salines [6.1]. Récemment une nouvelle application de ces membranes fut développée, il s'agit de la séparation de mélanges eau-alcool par pervaporation [6.2-6.6], ceci grâce à leur hydrophilie et à leur bonne permsélectivité à l'eau. Puisqu'on utilise dans ce domaine essentiellement des membranes échangeuses de cations, notre travail ne s'est focalisé que sur celles-ci.

Les membranes ioniques possèdent des sites actifs constitués de paires d'ions, ceux-ci s'agrègent en constituant des multiplets et des agrégats de structures particulières décrits par plusieurs modèles [6.7]. Par exemple, le modèle bien connu dit de "cluster-network", proposé par Gierke pour une membrane à groupes perfluoroéther sulfonique, le Nafion® [6.7], constitue une hypothèse étayée par diverses expériences comme la diffraction des rayons X ou des neutrons (Fig. 6.1).

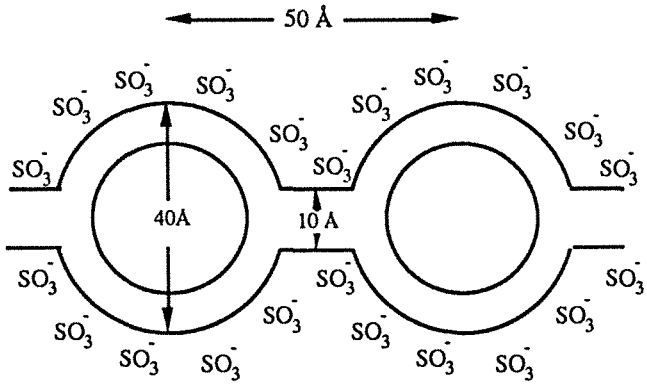


Figure 6.1:
Modèle de "cluster-network" pour le Nafion® proposé par Gierke [6.7]

Les membranes ioniques développent avec les molécules d'eau de fortes interactions de type liaisons hydrogène visibles par étude en spectroscopie infrarouge [6.8]. Leur mise en évidence peut s'effectuer en résonance magnétique nucléaire (RMN) car les molécules d'eau sont moins mobiles dans un ionomère que dans l'eau liquide [6.9-6.11]. Les énergies de

première hydratation des membranes ionomères ont été mesurées à 18,5°C par Escoubès et coll. à l'aide d'un calorimètre [6.12]. Cette première hydratation est exothermique et se situe respectivement entre -11 et -16 kcal/mole pour les ionomères carboxyliques et entre -9 et -15 kcal/mol pour les ionomères sulfoniques.

Tous ces auteurs ont remarqué la dépendance de ces interactions vis-à-vis de la nature des contre-ions. Marton et coll. [6.13] ont mesuré le temps de relaxation spin-réseau T_1 des protons de l'eau dans un échangeur d'ions Dowex 50 (en polystyrène sulfonique) en fonction de la nature du contre-ion (Li^+, Na^+ et K^+) pour constater que T_1 augmente suivant l'ordre $Li^+ < Na^+ < K^+$. Zundel [6.14] a montré par spectroscopie infrarouge, que de K^+ à Li^+ le déplacement de la bande de OH de l'eau absorbée dans un polymère sulfonate alcalin devient plus important, à cause de la plus petite taille du Li^+ et de ses plus fortes interactions avec l'eau.

L'influence du contre-ion sur les performances d'une membrane ionique dans la déshydratation de mélanges eau-alcool en pervaporation a été mise en évidence par divers auteurs. Cabasso et coll. [6.2-6.3] ont montré que la sélectivité des membranes sulfoniques à squelette hydrocarbure perfluoré ou polyéthylène augmente suivant l'ordre $Li^+ < Na^+ < K^+$, alors que le flux de perméation diminue selon ce même ordre. La sélectivité des membranes carboxyliques contenant différents ions alcalins varie dans le même sens que celle des membranes sulfoniques. Par contre le flux de perméat à travers ces membranes varie selon le même ordre, mais dans le sens opposé [6.4-6.5]; jusqu'à présent on ne connaît pas précisément la cause de cette différence.

Nous avons établi, dans les chapitres précédents, qu'il existe une relation certaine entre les propriétés de pervaporation et l'état d'association de l'eau absorbée dans une membrane. Yoshida et coll. [6.15] ont étudié la transition de phase de l'eau absorbée dans des membranes en Nafion® contenant différents contre-ions, et calculé le nombre de molécules d'eau non-cristallisable (n_{wnc}) et cristallisable (n_{wc}) liée à chaque site ionique. Leur résultat est que n_{wnc} et n_{wc} augmente avec le rayon d'hydratation de l'ion de l'ion hydraté, c'est-à-dire selon l'ordre $K^+ < Na^+ < Li^+$ (Tab. 6.1).

Ils ont remarqué que, de K^+ à Li^+, la sélectivité des membranes diminue alors que leur flux de perméation augmente, ce qui correspond à une augmentation de n_{wnc}. Par contre, le flux de perméation des membranes contenant des ammoniums diminue lorsque n_{wnc} augmente. Pour expliquer ce phénomène, ces auteurs ont mesuré, à l'aide de la méthode de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS), la dimension des agrégats d'ions dans une membrane Nafion® gonflée (Tab. 6.1), et ont trouvé qu'il n'y a pas de relation entre n_{wnc} et la taille des agrégats d'ions gonflés (dans le cas de contre-ions alcalins, elle augmente avec n_{wnc} alors qu'avec des ammoniums, elle diminue avec n_{wnc}). Selon eux les propriétés de pervaporation varient plutôt avec la taille des agrégats gonflés, c'est-à-dire avec le degré de gonflement de la membrane (plus important est le gonflement, plus élevé est le flux de perméation et moins bonne est la sélectivité).

Cependant, il n'est pas toujours possible de mesurer la taille des agrégats ionomères à l'état gonflé. Il faut en outre trouver d'autres arguments pour expliciter la relations qui relie la structure des membranes ioniques aux propriétés de pervaporation. Nous avons donc choisi d'effectuer cette étude en nous servant des méthodes utilisées précédemment.

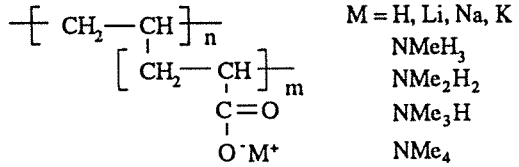
Tableau 6.1: Taille de cluster D et nombre de molécules d'eau non-cristallisable et cristallisable par site ionique dans des membranes Nafion contenant différents contre-ions.

Contre-ion	r (Å)	D (nm)	n_{wnc}	n_{wc}
Li	6	4,35	10,4	1,48
Na	4	3,90	7,1	0,79
K	3	3,11	3,8	0,15
NH_4	2	4,33	4,3	0,15
CH_3NH_3	3,5	4,28	5,0	0,29
$(CH_3)_2NH_2$	3,5	4,25	6,1	0,53
$(CH_3)_3NH$	4	4,22	7,9	0,90
$(CH_3)_4N$	4,5	4,18	8,6	1,11

r: Rayon de l'ion hydraté; D: Taille estimée des agrégats d'ions, n_{wnc}: Nombre de molécule d'eau non-cristallisable par ion; n_{wc} : nombre de molécule d'eau liée cristallisable par ion

6.2. Propriétés de pervaporation des membranes en polyéthylène greffé d'acide acrylique (ACOME)

Des membranes en polyéthylène greffé d'acide acrylique sont des échangeurs de cations de type acide faible. Ces membranes sont préparées par préirradiation, à l'aide d'un faisceau d'électron, d'un film en polyéthylène suivi d'une réaction de greffage réalisée en immergeant le film dans une solution aqueuse d'acide acrylique à une température supérieure à 60°C. Le taux de greffage dépend de la dose d'irradiation et des conditions de réaction [6.16-6.17]. Les membranes ainsi obtenues sont ensuite traitées par une solution normale d'amines ou d'hydroxydes alcalines pendant 2 heures afin d'obtenir les membranes chargées des cations correspondants. Les membranes sont ensuite lavées à l'eau distillée jusqu'à neutralisation, puis séchées sous vide à 60°C pendant 24 heures. La structure chimique obtenue est la suivante:



6.2.1. Performances en pervaporation des membranes contenant des groupes carboxylates

Figure 6.2 montre la variation de la teneur en eau dans le perméat et le flux de perméation, en fonction de la teneur en eau dans la charge, lorsqu'on utilise des membranes carboxyliques contenant différents cations alcalins pour séparer un mélange eau-éthanol (10% en masse d'eau à 60°C) par pervaporation. Toutes ces membranes sont sélectives à l'eau, c'est-à-dire que l'on enrichi en eau le mélange qui traverse la membrane ionique ceci, quelle que soit la proportion en eau dans la charge (Fig. 6.2a). Le flux de perméation augmente, lui, avec cette teneur en eau dans la charge (Fig. 6.2b). Le comportement en pervaporation d'une membrane sous forme acide (H) est très différent de celui d'une membrane chargée de cations alcalins. En effet, on constate que sous forme acide, une membrane devient sélective à l'éthanol vers une teneur en eau proche de 80% en masse dans la charge et que la variation de son flux de perméation, en fonction de la teneur en eau dans la charge, n'est pas très importante (Fig. 6.2b). Ceci s'explique par le fait que la dissociation du groupe carboxylique (-COOH) est faible, surtout dans une solution alcoolique. La quantité de groupes ionisé ($COO^- H^+$) dans une membrane gonflée est alors très faible; nous ne rediscuterons pas en détail de ce phénomène dans ce chapitre.

Si l'on compare les performances des membranes contenant différents cations alcalins, on remarque que la sélectivité et le flux de perméation augmente tous deux suivant l'ordre $Li^+ < Na^+ < K^+$ (Fig. 6.2). C'est-à-dire lorsqu'on augmente le rayon du cation alcalin (Tab. 6.2), la membrane carboxylique devient plus performante. Rappelons que ces deux paramètres varient en sens opposés dans le cas de membranes ioniques sulfoniques, ce comportement particulier nous a donc interpellé.

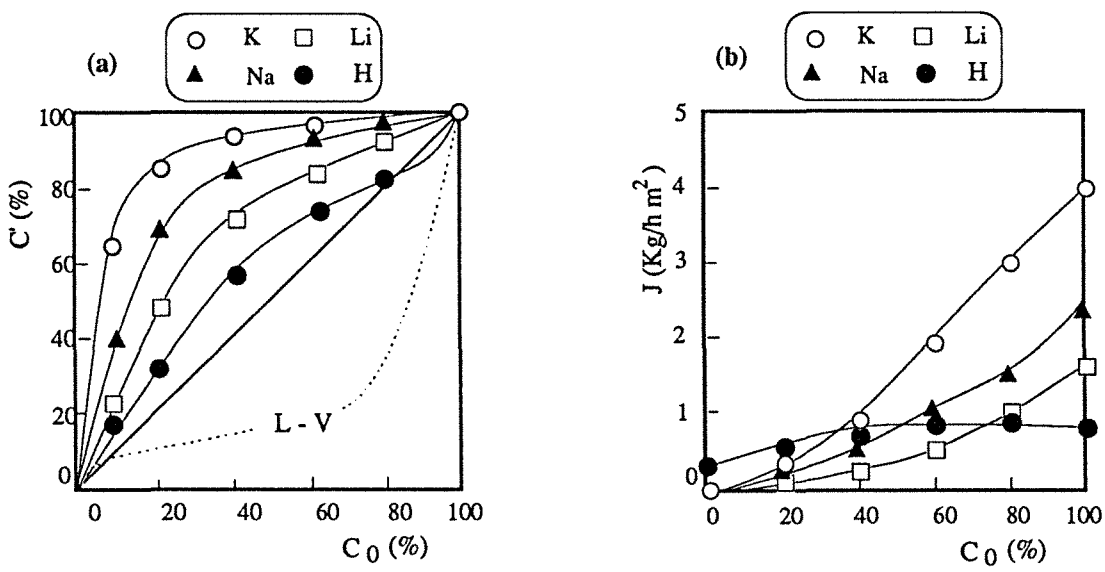


Figure 6.2: Variations de la teneur en eau dans le perméat (a) et du flux de perméation (b) en fonction de la teneur en eau dans la charge à 50°C à travers une membrane carboxylique de type $RCOO^- M^+$ (M^+ : H^+, Li^+, Na^+, K^+)

Les énergies d'activation apparentes du flux de perméation de l'eau et de l'éthanol d'un mélange eau-éthanol à travers des membranes carboxyliques contenant divers cations alcalins ont été mesurées. Le détail des méthodes utilisées est présenté dans l'annexe 4 [6.18]. On constate que l'énergie d'activation de perméation de l'éthanol est toujours plus élevée que celle de l'eau pour les membranes carboxyliques. Cabasso [6.2] a expliqué cette différence en supposant que l'eau passerait de préférence par des "chemins" hydrophiles formés par des agrégats ioniques tandis que l'éthanol passerait lui, par les parties hydrophobes, c'est-à-dire par les chaînes polyéthylène qui seraient plastifiées grâce à l'action de l'eau sur la partie hydrophile du polymère.

Nous avons mis en évidence l'influence de la nature des différents contre-ions, en observant que les énergies d'activation de perméation des deux solvants augmentent quand on passe de K^+ à Na^+ puis à Li^+ (annexe 4). Ceci signifie que dans la perméation, à travers la membrane sous forme potassique, les molécules de solvants doivent vaincre une barrière d'énergie plus faible et la perméation à travers une telle membrane devient plus facile, comparée à celle rencontrées pour des membranes sodique ou lithique (Fig. 6.3).

Tableau 6.2: Rayon des cations alcalins et intensité du champs électrostatique correspondant

Cation M^+	Rayon d'ion Å	Champs électrostatique ESU*10^6 /cm^2
Li^+	0,68	1,49
Na^+	0,97	1,08
K^+	1,33	0,76

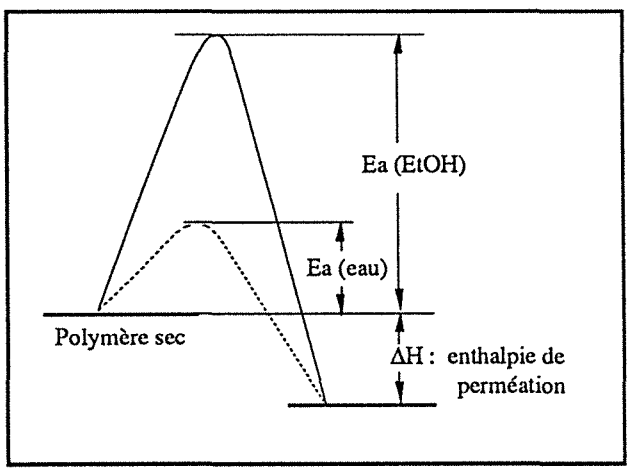


Figure 6.3:

Représentation schématique de la variation de l'énergie au cours de la perméation

6.2.2. Diffusion de l'eau et de l'éthanol à travers des membranes carboxyliques contenant des contre-ions alcalins

Les coefficients de diffusion moyens à différentes températures, de l'eau et de l'éthanol issu d'un mélange eau-éthanol contenant 10 % en masse d'eau sont mesurés simultanément à l'aide de la méthode de perméation différentielle. On observe que la diffusion des solvants à

travers une membrane sous forme potassique est la plus rapide (Fig. 6.4). Le coefficient de diffusion moyen de l'eau et de l'éthanol, à travers celle-ci, est environ d'un ordre de grandeur supérieur à celui des autres membranes. Ceci correspond à la variation du flux de perméation en fonction de la nature du contre-ion.

Selon la variation de la diffusivité en fonction de la température on calcule l'énergie d'activation apparente de diffusivité (Tab. 6.3): on constate alors qu'elle augmente également suivant l'ordre $K^+ < Na^+ < Li^+$. Par ailleurs, on constate que l'énergie d'activation de diffusion de l'éthanol est plus élevée que celle de l'eau.

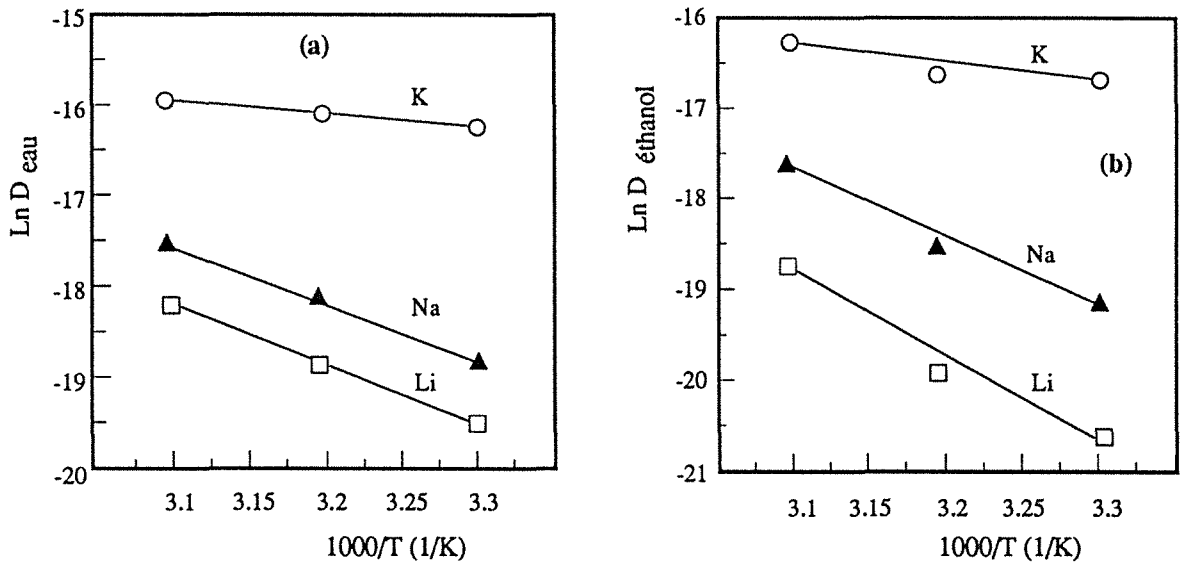


Figure 6.4: Variation des coefficients de diffusion de l'eau (a) et de l'éthanol (b) dans un mélange eau-éthanol contenant 10% en masse d'eau, en fonction de la température et la nature des contre-ions contenus dans les membranes carboxyliques Epaisseur de la membrane: 35 µm

Tableau 6.3: Energies d'activation apparentes de diffusion de l'eau et de l'éthanol à travers des membranes carboxyliques selon la nature du contre-ion, Composition massique du mélange eau-éthanol : 10% en eau.

Contre-ions	E_w de l'eau (Kcal/mol)	E_e de l'éthanol (Kcal/mol)
Li^+	6,58	9,45
Na^+	6,31	7,44
K^+	1,41	2,0

6.2.3. Isothermes de sorption et énergies d'interaction solvant-groupes ioniques

Les isothermes de sorption de l'eau et de l'éthanol pur ont été réalisées à l'aide d'une microbalance B70 (SETARAM) après désorption prolongée de l'échantillon jusqu'à l'obtention d'un poids constant sous vide (10^{-5} torr). On opère en augmentant la pression partielle par incréments successifs jusqu'à $p/p_0 = 1$.

Les membranes carboxyliques sous forme potassique et lithique présentent, tant pour l'eau que pour l'éthanol, un écart quasi constant de leurs isothermes de sorption sur tout le domaine de pression partielle entre 0 et 1 (Fig. 6.5). La sorption en eau atteint plus de 50% en poids vers la pression de vapeur saturante de l'eau alors que la sorption de l'éthanol ne dépasse pas 1 % à $p/p_0 = 0,9$. Cette grande différence entre l'affinité de la membrane pour l'eau et celle pour l'éthanol pourrait éventuellement expliquer la bonne sélectivité de ces membranes à l'eau.

Grâce à une collaboration avec le Laboratoire d'Etude des Matériaux Plastiques et des Biomatériaux de Lyon, nous avons mesuré l'énergie d'interaction des membranes carboxylique sous forme potassique et lithique à 21°C (Tab. 6.4). On constate que les différences entre les formes K^+ et Li^+ ne sont pas suffisantes pour être significatives compte tenue de la limite de précision des mesures (10% d'erreur). D'autre part, les énergies d'hydratation de l'eau et de l'éthanol dans ces polymères ioniques sont pratiquement identiques bien que la quantité d'éthanol absorbée dans ces membranes soit beaucoup plus faible que celle de l'eau. Ceci peut s'expliquer en remarquant que le type d'interaction membrane/eau et membrane/éthanol est identique (groupe OH/paire d'ion), donc le produit des interactions est énergiquement égal. Le fait que la sorption de l'éthanol soit plus faible que celle de l'eau pourrait s'interpréter en considérant l'accessibilité des paires d'ions qui serait plus grande pour l'eau (petite molécule) que pour l'éthanol. Ceci est en accord avec les résultats que nous avons observés lors des mesures de diffusion et de pervaporation (Tab. 6.3 et annexe 4).

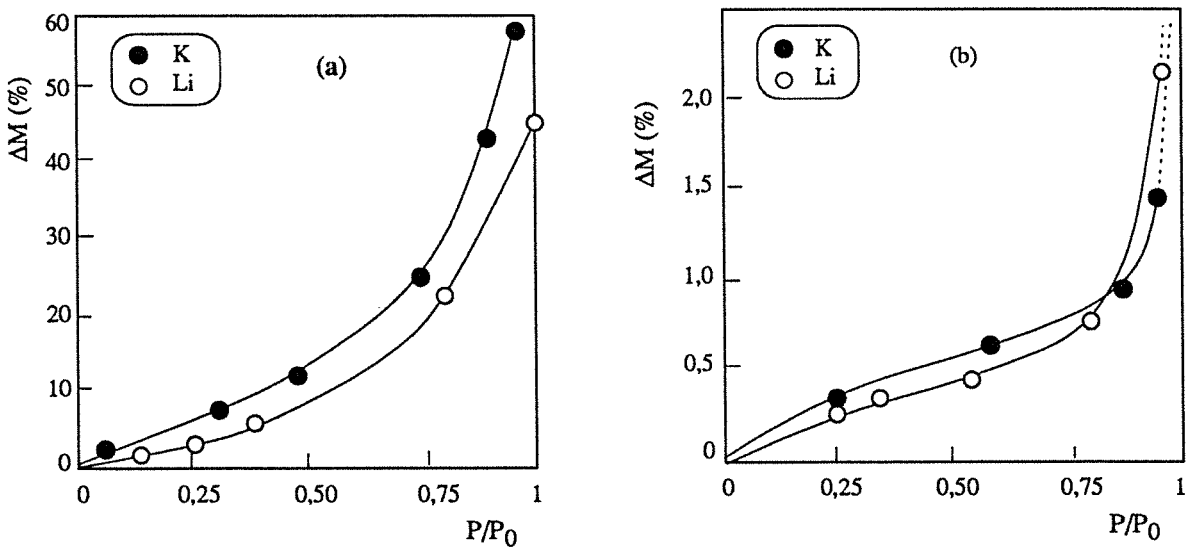


Figure 6.5: Isothermes de sorption de l'eau (a) et de l'éthanol (b) dans des membranes carboxyliques sous forme potassique et lithique à 21°C

Tableau 6.4: Energie de solvatation de vapeurs d'eau et d'éthanol, à 21°C dans des membranes ioniques

Solvants	Eau		Ethanol	
Contre-ions	K^+	Li^+	K^+	Li^+
Energie de solvatation (1er stade) (kcal/mol)	15 - 18	14 - 16	15-17	16-18
P/P_0 maximum	0,5	0,75	> 0,75	> 0,75
ΔM (%)	12	15	< 1	< 1
Energie de solvatation (2e stade) (kcal/mol)	8	9,5		
P/P_0 maximal	> 0,5	> 0,75		
ΔM (%)	12 - 55	15 - 45		

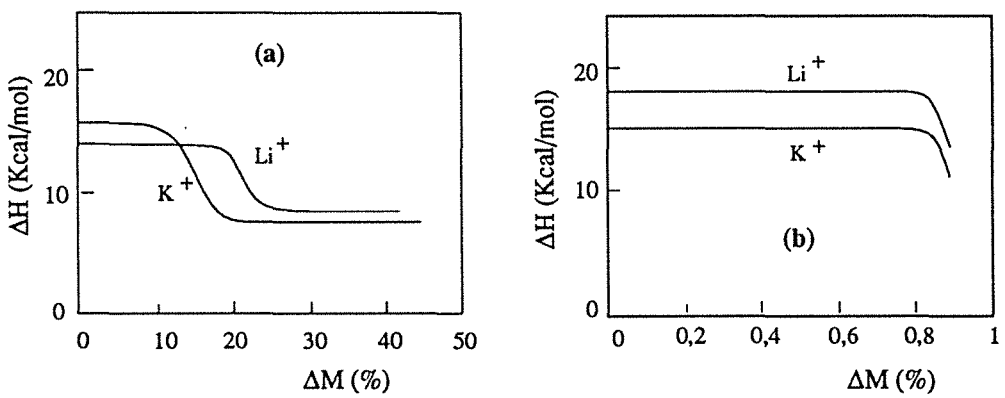


Figure 6.7: Energie de solvatation de l'eau (a) et de l'éthanol (b) absorbés par des membranes ioniques

On observe également que la sorption de l'eau dans les membranes ioniques comprend deux stades (Fig. 6.7). Pour la membrane K^+, un premier vers 16 ± 2 kcal/mole correspondant à $\Delta M < 13,5 \pm 1,5$ %, soit environ 2 molécules d'eau par dipôle, et un second vers 8 ±1 kcal/mole ce qui se situe légèrement en dessous de l'énergie de liquéfaction qui est de 10,5 kcal/mole. Cependant pour la membrane Li^+, le premier stade s'observe vers 15 ± 1 kcal/mol correspondant à $\Delta M < 16,5 \pm 1,5$ %, soit également environ 2 molécules d'eau par dipôle, et l'autre vers 9,5 kcal/mole. Pour cette raison on suppose que l'énergie d'activation de la sorption de l'eau ou de l'éthanol dans une membrane sous forme Li^+ est supérieure à celle d'une membrane sous forme K^+. Que les dipôles se dissocient ou ne se dissocient pas, nous pensons que le premier stade de sorption correspond à la première hydratation du dipôle, c'est-à-dire que l'eau absorbée forme la première couche d'hydratation et le deuxième stade correspondrait lui, aux couches hydratées suivantes. La différence d'énergies entre ces deux stades représenterait la différence d'intensité de force d'interaction dipôle/eau quand on passe

d'une couche d'hydratation à l'autre. Bien entendu, la diffusion de molécules d'eau appartenant à la deuxième couche d'hydratation est plus rapide que celles appartenant à la première couche. La saturation de la première couche d'hydratation d'une membrane K^+ à faible activité en eau pourrait expliquer le haut flux de perméation obtenu en pervaporation (Fig. 6.7).

6.2.4. Performances en pervaporation des membranes carboxyliques contenant des ammoniums quaternaires

Les membranes carboxyliques contenant des ammoniums quaternaires sont également très sélectives à l'eau pour un mélange eau-éthanol à 50°C. La variation de sélectivité et de flux de perméation augmentent selon l'ordre $N^+MeH_3 < N^+Me_3H \leq N^+Me_2H_2 < N^+Me_4$ (Fig. 6.8). Cet observation est en contradiction avec l'ordre observé dans le cas des membranes Nafion [6.3]; c'est-à-dire que dans notre cas, le flux de perméation augmente selon la *même* séquence de contre-ions que celle qui est responsable de la croissance de la sélectivité, et non selon la séquence inverse.

On remarque d'ailleurs que cet ordre correspond à la basicité des amines en question [6.19]. Ces résultats indiquent que la basicité différente des amines joue un rôle important dans le cas d'un groupe acide faible fixé sur polymère, tel que le groupe carboxylate. En effet, plus la basicité de la base est forte, plus l'ionisation du sel de l'acide faible qui en résulte est facile. Il s'ensuit une population de groupes ionisés plus importantes pour une membrane à groupes ammonium le plus substitué, et donc un flux de perméation plus forte pour cette dernière.

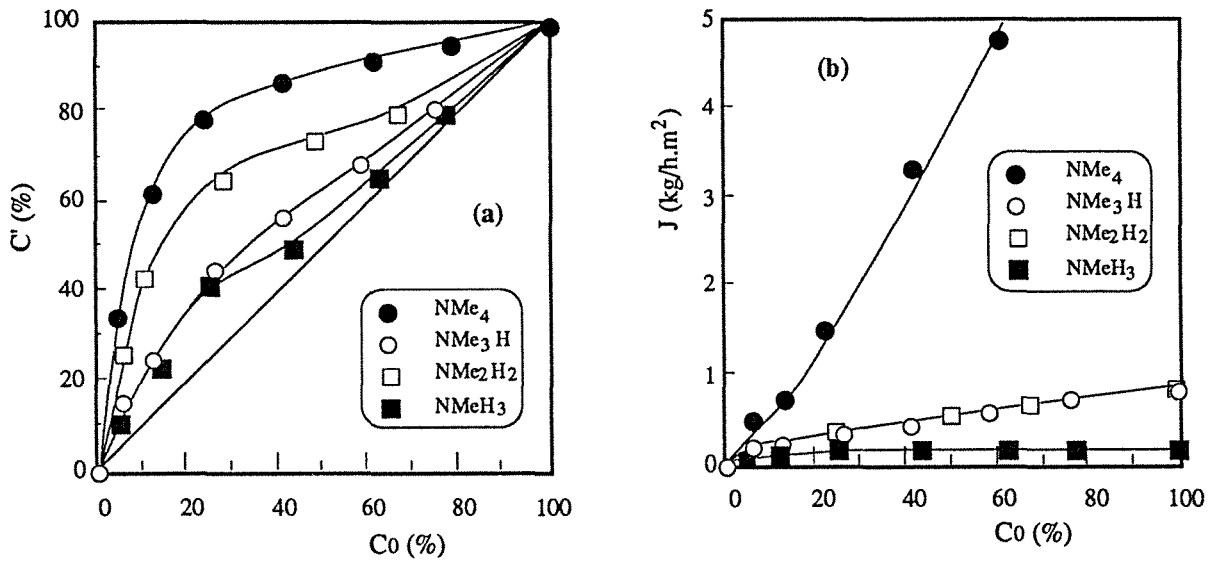


Figure 6.8: Variation de la teneur en eau dans le perméat (a) et du flux de perméation (b) en fonction de la teneur en eau dans la charge pour le fractionnement d'un mélange eau-éthanol contenant 10% en masse d'eau à 50°C à travers une membrane carboxylique de type $RCOO^-M^+$ (M^+ : ammonium quaternaire)

6.3. Etudes sur l'hydratation préférentielle des membranes carboxyliques contenant différents contre-ions par spectroscopie infrarouge

Les fortes interactions eau-sites actifs sont à l'origine de la bonne sélectivité des membranes hydrophiles lors de la déshydratation d'un solvant organique. En ce qui concerne une membrane ionique, il s'agit d'interactions entre les molécules d'eau et les groupes ioniques. les paires d'ions se combinant par des liaisons ioniques se dissocient facilement dans un composé polaire comme l'eau, formant ainsi des ions solvatés (ou hydratés lorsqu'ils sont dans l'eau). Le degré de solvatation des ions dépend de l'amplitude de la dissociation des paires d'ions et aussi de la polarité du solvant. Selon le modèle proposé par Eigen [6.20] (Fig. 6.9), la solvatation ou la dissociation d'une paire d'ions comprend quatre étapes: (1) complexe intra-sphère, (2) complexe inter-sphère, (3) paire d'ions hydratée séparée par la première couche d'hydratation et (4) ion hydraté et dissocié complètement. Bien évidement, à partir de l'étape 3, les ions individuels forment des liaisons hydrogène avec les molécules de solvant. On peut donc observer un déplacement, vers les faibles fréquences, des bandes correspondantes en spectroscopie infrarouge.

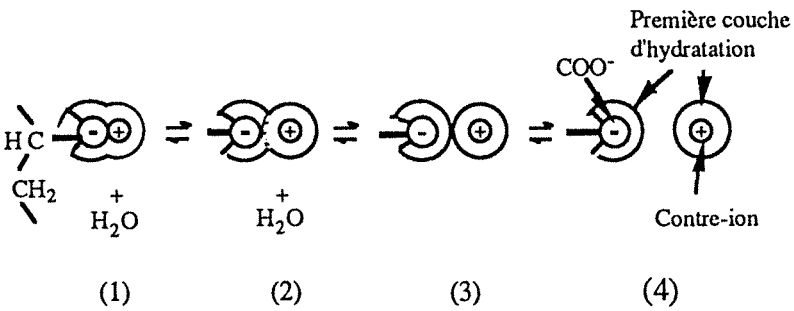


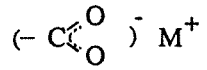
Figure 6.9:
Modèle d'hydratation de contre-ion en équilibre de dissociation selon Eigen [6.20]

6.3.1. Bandes caractéristiques des membranes carboxyliques

Les bandes caractéristiques principales des membranes carboxyliques sous forme acide et leur assignation sont les suivantes [6.21]:

1273	cm^{-1}	: Vibration de déformation de C=O dans le plan
1379	cm^{-1}	: Vibration de O-H associée avec C=O
1700	cm^{-1}	: Vibration d'élongation de C=O acide
3300	cm^{-1}	: Vibration de O-H associée

Les bandes à 1273 cm^{-1} et 1379 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons hydrogène du dimère. Lorsque les membranes sont sous forme ionique, toutes les bandes correspondant au groupe hydroxyle de l'acide carboxylique disparaissent, et la bande carboxylique se dédouble en donnant naissance à une bande de vibration d'élongation asymétrique se situant à 1559 cm^{-1} et à une autre bande symétrique vers 1400 cm^{-1}. La bande symétrique dépend de la nature du contre-ion tandis que la bande asymétrique est identique pour les différents ions alcalins (Tab. 6.5), ces résultats correspondent d'ailleurs parfaitement aux résultats rencontrés dans la littérature [6.22], ils signifient que le contre-ion est symétriquement lié à l'anion carboxylate:



Les fréquences de vibration des bandes symétriques augmentent lorsque la taille du contre-ion diminue et donc que son champ électrostatique croit (Tab. 6.2), c'est-à-dire que de K^+ à Li^+ la force de liaison ionique correspondante devient supérieure, la dissociation devenant plus difficile.

Tableau 6.5: Fréquences de vibration des bandes COO^- à différents états de solvatation

Cation	V_s COO^- asymétrique (cm^{-1})			V_s COO^- symétrique (cm^{-1})		
M^+	hydraté	solvaté par EtOH	sec	hydraté	solvaté par EtOH	sec
Li^+	1552	1559	1558	1405	1417	1414
Na^+	1549	1559	1558	1407	1408	1404
K^+	1552	1559	1558	1407	1402	1402

6.3.2. Solvatation des groupes carboxylates dans un solvant pur

La dissociation des groupes ioniques dans un solvant dépend de la force d'affinité ou de la polarité de ce dernier. Lorsque des membranes carboxyliques contenant différents cations alcalins sont disposées respectivement dans l'eau ou dans l'éthanol pur pendant 24 heures à 30°C, on remarque par spectroscopie infrarouge que les bandes caractéristiques des groupes carboxylates restent pratiquement identiques dans le cas de l'éthanol, mais se déplacent nettement dans le cas de l'eau (Tab. 6.5). Ceci signifie que les interactions entre l'éthanol et les groupes ioniques n'ont pas été détectées en infrarouge, alors que les interactions eau-groupes ioniques le sont [6.23]. Ceci peut s'expliquer par la très faible sorption de l'éthanol par le polymère. C'est la raison pour laquelle les membranes carboxyliques contenant des ions alcalins sont bien plus sélectives à l'eau qu'à l'éthanol.

On constate également, en spectroscopie infrarouge, que la bande asymétrique de COO^- d'une membrane ionique quelconque gonflée dans l'eau se déplace de 1559 cm^{-1} à 1552 cm^{-1} et que sa bande symétrique se situe à 1406 cm^{-1} (Tab. 6.5). Ceci signifie d'une part que le groupe carboxylate est parfaitement hydrolysé, et ne subit donc aucune influence de la part des cations et d'autre part que les groupes ioniques sont complètement dissociés, c'est-à-dire qu'ils se trouvent dans l'étape 4 du modèle d'Eigen (Fig. 6.9).

6.3.3. Solvatation des groupes carboxylates dans un mélange eau-éthanol

Bien que l'étude de la solvatation des membranes ioniques par des solvants purs montre une différence entre les états de solvatation de la membrane par l'eau et par l'éthanol, on ne distingue pas, par IR, l'influence du contre-ion. En effet, la déshydratation d'un mélange organique par pervaporation ne concerne qu'une solution de faible teneur en eau, il est donc plus judicieux d'étudier la solvatation des groupes carboxylates directement dans un mélange

eau-éthanol. Pour cette raison, nous avons donc disposé les membranes portant différents cations dans des mélanges eau-éthanol de différentes teneurs en eau jusqu'à l'équilibre de sorption à 30°C, puis nous avons effectué une analyse infrarouge. Nous ne discuterons ici que de la variation du pic COO^- asymétrique, car il existe une superposition de la bande COO^- symétrique avec la bande CH_3 de l'éthanol qui se situe à 1417 cm^{-1}, La figure 6.10a représente les spectres d'une membrane sous forme potassique gonflée dans des mélanges eau-éthanol de différentes compositions. Même pour une solution ne contenant que 2% en masse d'eau, on constate dans le spectre l'apparition d'un pic à 1552 cm^{-1} qui vient épauler le pic caractéristique de COO^- asymétrique se situant à 1559 cm^{-1}. Au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en eau dans la solution alcoolique, l'intensité de ce pic augmente et pour une teneur en eau de 6% en masse, celui-ci devient plus important que celui à 1559 cm^{-1}. Dans l'expérience précédente, nous avons montré que le pic à 1559 cm^{-1} est attribué à COO^- à l'état complètement hydraté. C'est-à-dire qu'une partie des groupes ioniques sous forme potassique est hydratée lorsque la teneur en eau est très faible, la proportion des groupes hydratés augmentant rapidement avec la teneur en eau dans la solution. Cependant l'hydratation des groupes ioniques sous forme lithique n'est pas aussi nette, on ne trouve un déplacement du pic COO^- que vers 20% en masse d'eau dans la solution (Fig. 6.10b).

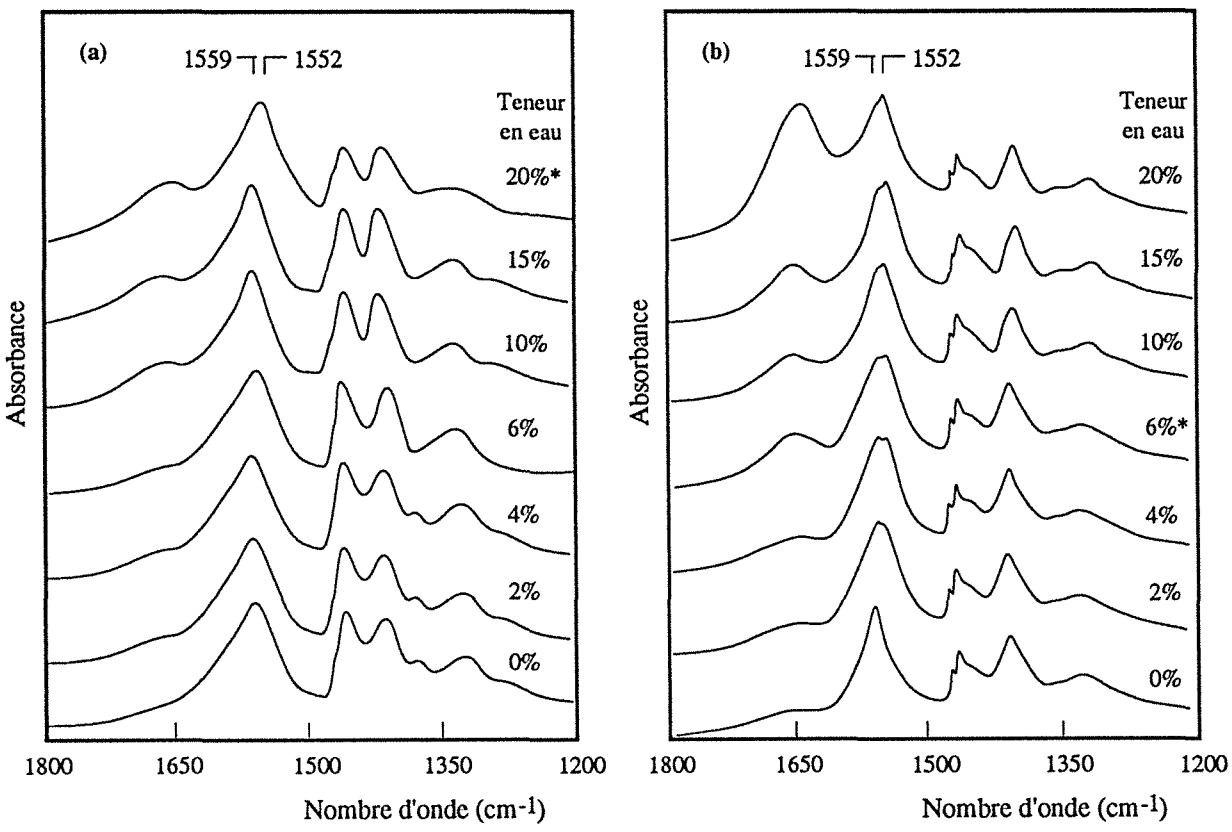


Figure 6.10: Spectres infrarouges des membranes carboxylates sous forme potassique (a) et lithique (b) après y avoir fait sorber un mélange eau-éthanol de différentes teneurs en eau

La fréquence maximale de ce pic en fonction de la teneur en eau est présentée dans le tableau 6.6. Si l'on appelle "la teneur d'inversion" la teneur en eau dans la solution à laquelle le sommet du pic à 1552 cm^{-1} est atteint (Tab. 6.7), on constate que cette teneur augmente suivant l'ordre $K^+ < Na^+ < Li^+$ (Tab. 6,7), c'est-à-dire que les membranes sous forme potassique s'hydrolysent plus facilement que les deux autres. Entre ces trois cations, l'ion lithique a la taille la plus réduite et le champs électrostatique le plus élevé, il développe ainsi des interactions plus fortes avec l'anion fixé au polymère. Mauritz et coll. [6.24] ont montré que la bande symétrique du groupe sulfonate d'une membrane en Nafion® sous forme lithique atteint sa fréquence la plus faible quand chaque dipôle (sulfonate de lithium) absorbe plus de 5 molécules d'eau, cependant le même phénomène se produit dans une membrane potassique lorsqu'elle absorbe moins de 2 molécules d'eau par site. L'hydratation de paire d'ions sous forme potassique est donc l'hydratation la plus facile comparée aux deux autres.

La croissance de la teneur d'inversion correspond à la diminution de la sélectivité, c'est-à-dire quand on passe de K^+ à Li^+. Ceci signifie que l'hydratation préférentielle est une des causes principales de la sélectivité d'une membrane ionique.

Tableau 6.6: Bandes COO^- asymétrique et symétrique des membranes carboxylates contenant différents cations alcalins après sorption d'un mélange eau-éthanol de différentes composition

Teneur en eau	COO^- asymétrique (cm^{-1})			COO^- symétrique (cm^{-1})		
%	Li^+	Na^+	K^+	Li^+	Na^+	K^+
0	1559	1559	1559	1417	1408	1402
2	1559	1558	1559	1417	1408	1404
4	1559	1557	1558	1416	1408	1404
6	1559	1558	1551	1413	1408	1405
8	1559	1558	1552	1413	1408	1405
10	1559	1550	1552	1413	1408	1405
12,5	1559	1550	1551	1413	1408	1405
15	1559	1549	1552	1412	1408	1406
20	1552	1550	1552	1410	1407	1406

Tableau 6.7: Teneur d'inversion des membranes carboxylate gonflées dans des mélanges eau-étahnol

Contre-ion M^+	Li^+	Na^+	K^+
Teneur d'inversion (% en masse)	20	10	6

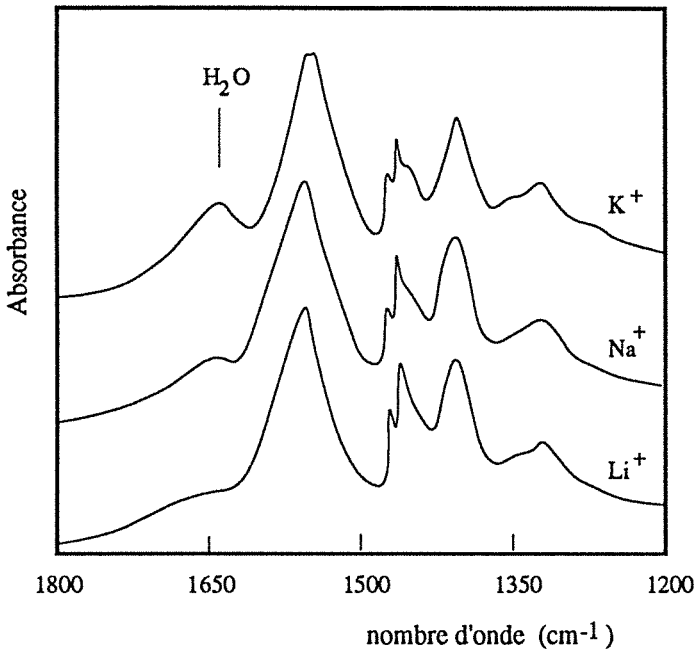


Figure 6.11:
Spectres infrarouges des membranes carboxylates contenant différents cations alcalins après sorption dans un mélange eau-éthanol contenant 6% en masse d'eau

La bande de déformation de l'eau absorbée dans la membrane se situe à 1637 cm^{-1}. Son intensité correspond à la quantité d'eau absorbée. La figure 6.11 montre que les membranes sous forme potassique absorbent, dans les mêmes conditions, une quantité plus importante d'eau que les deux autres. Ceci explique également la variation du flux de perméation en fonction de contre-ion utilisé.

Les études spectroscopiques nous ont donc permis de mieux distinguer les interactions entre les paires d'ions carboxylates alcalins et l'eau d'une part et l'éthanol d'autre part. Ainsi pour une énergie équivalente dégagée par mole de solvant absorbée, que ce soit l'eau ou l'éthanol, par les paires d'ion dans le premier stade de solvatation, nous avons trouvé une nette différence en force d'interactions entre l'eau et l'éthanol et les paires d'ions d'une part, et entre les paires d'ions selon que le contre-ion est le lithium ou le potassium d'autre part. En effet, dans la compétition de sorption entre l'eau et l'éthanol par un site ionique, c'est toujours l'eau qui est fixée de préférence, et ceci avec autant plus d'effet préférentiel que le contre-ion est proche du potassium dans la série Li, Na, K.

6.4. Etat d'association de l'eau absorbée dans les membranes carboxyliques

L'état d'association de l'eau absorbée dans une membrane hydrophile est dépendant des interactions eau-polymère. Nous avons donc mesuré le nombre de molécules d'eau absorbée par site carboxylate existant dans la membrane ainsi que la température de fusion de l'eau cristallisable lorsque la membrane absorbe environ 45% en masse d'eau (Fig. 6.12 et Tab. 6.8). On observe que le rapport n_{wnc}/n_p augmente en passant de Li^+ à K^+ et avec une diminution de la température de fusion T_f selon le même ordre. Rappelons que les relations n_{wnc}/n_p - flux de perméation et T_f - sélectivité présentées dans le chapitre 4, sont confirmées

une fois de plus par les relations entre les propriétés de pervaporation et l'état d'association de l'eau dans les membranes. Si nous révisons les résultats obtenus par Yoshida dans § 6.1, on constate également que la diminution du rapport molaire n_{wnc}/n_p du Nafion® contenant un alcalin est en bon accord avec la diminution du flux de perméation.

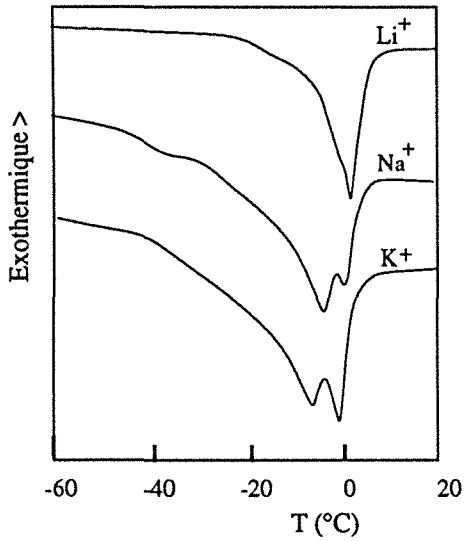


Figure 6.12: Thermogramme de l'eau absorbée dans des membranes sous forme carboxylate.

Teneur en eau dans la membrane: 45±2 % en masse

Tableau 6.8: n_{wnc}/n_p et T_f de l'eau absorbée dans des membranes sous forme carboxylate

Contre-ion	Carboxylate		Nafion
M^+	n_{wnc}/n_p	T_f (°C)	n_{wnc}/n_p
Li	1,9	(-2)	10,4
Na	4,2	-9,2	7,1
K	4,9	-14,1	3,8

La relation entre les différents comportements en pervaporation des membranes sous les formes sulfonate et carboxylate n'est pas clairement établie, jusqu'à présent. La sélectivité des deux types de membranes suit l'ordre $Li^+ < Na^+ < K^+$ ce qui signifie que la sélectivité d'une membrane ionique dépend plutôt des propriétés de son contre-ion. Du lithium au potassium, la taille de l'ion augmente et le champs électrostatique du cation s'affaiblit. Alors les paires d'ions potassiques sont plus faciles à dissocier et à hydrater même si l'activité de l'eau dans le système est faible, par conséquent les membranes sous forme potassique sont plus sélectives. Ce phénomène est mis en évidence dans notre étude infrarouge et aussi que dans celle de Mauritz [6.24].

Les flux de perméation des membranes sulfonate et carboxylate variant en sens opposés pourraient être attribués à la différence des natures des anions. En effet, l'anion sulfonate est plus stable que le carboxylate dans la solution, les sels sulfonates se dissociant facilement dans un solvant polaire. Après avoir étudié les propriétés induites (variation de la viscosité réduite, évolution de la constante B de l'équation de Fuoss, dispersion de la lumière) par les groupes ionomères sulfonate et carboxylate, portant différents contre-ions et disposés dans une solution hydrophile, Haea et coll. [6.25] ont supposé que les groupes sulfonates sont complètement hydratés dans l'eau ou dans un solvant hydrophile et développent aussi des interactions avec les contre-ions *hydratés*. C'est-à-dire que les interactions se réalisent par l'intermédiaire des couches d'hydratation. Alors, le contre-ion *hydraté* ayant la taille la plus

petite développe les interactions les plus fortes avec l'anion fixé c'est-à-dire suivant l'ordre Li^+ hydraté < Na^+ hydraté < K^+ hydraté; cependant les groupes carboxylates étant difficiles à hydrater interagissent directement sur les contre-ions, La force d'interaction augmente donc suivant l'ordre de taille croissante c'est-à-dire $Li^+ > Na^+ > K^+$. Alors que le cation Li^+ peut atteindre son nombre d'hydratation maximum dans une membrane sulfonate, le carboxylate de lithium est lui, difficile à hydrater et son degré d'hydratation reste faible. Ceci est mis en évidence en DSC où le nombre de molécule d'eau non cristallisable associé à chaque site ionique est le plus faible parmi les membranes carboxylates et le plus élevé parmi les membranes sulfonates (Tab. 6.8).

6.5. Conclusion

Les membranes ioniques de polyéthylène greffé d'acide acrylique ayant de bonnes performance en séparation de mélanges eau-alcool en pervaporation, présentent une forte dépendance de leurs caractéristiques vis-à-vis de la nature du contre-ion. Lorsque les contre-ions sont des ions alcalins, la sélectivité à l'eau de la membrane augmente selon l'ordre croissant de la taille d'ion, $Li^+ < Na^+ < K^+$, par ailleurs le flux de perméation, la diffusivité et la solubilité s'accroissent également suivant ce même ordre.

Une étude en spectroscopie infrarouge a montré que les contre-ions sont liés symétriquement sur l'anion carboxylate. La fréquence de vibration de la bande symétrique de COO^-, qui augmente avec la taille des cations, indique une diminution des forces d'interactions entre l'anion fixé et le contre cation quand on passe de Li^+ à K^+. Selon la teneur en eau à laquelle l'apparition de la bande COO^- hydratée asymétrique située à 1552 cm^{-1} a lieu, on démontre que les paires d'ions incluant K^+ sont plus faciles à hydrater dans une solution alcoolique contenant une faible teneur en eau que les paires d'ions formées avec Li^+. Ceci explique la meilleure sélectivité des membranes potassiques parmi les trois membranes testées contenant des cations alcalins.

La dépendance de la sélectivité en fonction de la nature des contre-ions est également mise en évidence par DSC, en observant la température de fusion de l'eau liée cristallisable à une teneur en eau absorbée voisine de 45% en masse dans les diverses membranes. Cette variation est également en accord avec celle de la sélectivité des membranes ioniques, c'est-à-dire que le point de fusion de l'eau se trouve plus bas dans le cas de membranes potassiques.

Nous avons également montré par DSC que le nombre moyen de molécules d'eau non-cristallisable par paire d'ions dépend lui aussi de la nature des contre-ions. Une valeur croissante correspond bien à l'augmentation du flux de perméation à travers des membranes ioniques. Ceci montre une fois de plus qu'il existe une relation étroite entre le flux de perméation et le rapport molaire n_{wnc}/n_p.

Grâce à la calorimétrie, nous avons mesuré la chaleur de solvatation des différentes paires d'ions dans l'eau et dans l'éthanol. Nous avons constaté que l'enthalpie molaire de la

première couche de solvatation des groupes ioniques par l'eau et par l'éthanol est pratiquement identique, ceci indique que la nature des interactions entre les dipôles et les solvants est semblable. Cependant le flux de perméation de l'eau et de l'éthanol dans ces membranes varient avec la nature des contre-ions: ceci peut être expliqué par une différence d'énergie d'activation des processus de diffusion de ces deux espèces.

L'étude effectuée sur les membranes ioniques met en évidence l'importance des interactions solvant-polymère sur les performances d'une membrane hydrophile. Elle réaffirme l'existence d'une relation entre les états d'association de l'eau et les propriétés de perméation d'une membrane hydrophile. La caractérisation de ces états d'association pourraient donc constituer un moyen d'étude pour prévoir les performances d'une membrane hydrophile vis-à-vis de la déshydratation d'un composé organique par pervaporation.

Référence

[6.1] W.J. Macknight, Available ionomers, dans "Structure and properties of ionomers", Ed. par P. Pineri et A. Eisenberg, Naro Asi Series, D. Reidel Pub. Comp., Dordrecht, 1986, p.1-9

[6.2] I. Cabasso and Z.Z. Liu, The permselectivity of ion-exchange membranes for non-electrolyte liquid mixtures. I. Separation of alcohol/water mixtures with Nafion hollow fibres. J. Memb. Sci. 24 (1985) 101-119

[6.3] I. Cabasso, Z.Z. Liu and T. Makenzie, The permselectivity of ion-exchange membranes for non-electrolyte liquid mixtures. II. The effect of counterions (separation of alcohol/water mixtures with Nafion membranes). J. Memb. Sci. 28 (1986) 109-122

[6.4] A.Wenzlaff, K.W. Böddeker abd K. Hattenbach, Pervaporation of water-ethanol through ion exchange membranes, J. Memb. Sci., 22 (1985) 333-344

[6.5] R. François, Q.T. Nguyen and J. Néel, Use of ionic membranes in the fractionation of water-alcohol mixtures by the pervaporation process, Makromol. Chem. Macromol. Symp., 23 (1989) 421-434

[6.6] J. Néel, W. Kujawski, Q.T. Nguyen and Z.H. Ping, Mechanism of pervaporation selectivity of ion-exchange membranes for the separation of water-ethanol mixtures, Proceedings of third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Nancy France, 1988, R.Bakish (Ed), Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, p. 21-29

[6.7] K. A. Mauritz, A review and critical analysis of theories of polar/nonpolar aggregation in ionomères, dans "Structure and properties of ionomers", Ed. par P. Pineri et A. Eisenberg, Naro Asi Series, D. Reidel Pub. Comp., Dordrecht, 1986, p. 11-26

[6.8] M. Falk, Structural studies of ionomers by infrared spectroscopy, dans "Structure and properties of ionomers", Ed. par P. Pineri et A. Eisenberg, Naro Asi Series, D. Reidel Pub. Comp., Dordrecht, 1986, p. 141-148

[6.9] N.J. Bunce, S.J. Sondheimer and C.A. Fyfe, Proton NMR method for the determination of the water content of the polymeric fluorosulfonic acid Nafion-H, Macromolecules, 19 (1986) 333

[6.10] H.W. Starkweather and J.J. Chang, Water relaxation in perfluorosulfonate ionomers, Macromolecules, 15 (1982) 752-756

[6.11] N.G. Boyle, V.J. McBrierty and D.C. Douglass, A study of the behavior of water in Nafion membranes, Macromolecules, 16 (1983) 75-80

[6.12] M. Escoubes and M. Pineri, Water absorption studies of carboxylic and sulfonic ionomers: correlations with their microstructure, dans "Structure and properties of ionomers", Ed. par P. Pineri et A. Eisenberg, Naro Asi Series, D. Reidel Pub. Comp., Dordrecht, 1986, p.341-359

[6.13] A. Marton, J.A. Elvidge and J. Inczédy, Measurement of the relaxation time of water protons in ion exchanger-water systems, J. Chromatography, 201 (1980) 79-84

[6.14] G. Zundel, Hydrate structures, intermolecular interactions and proton conducting mechanism in polyelectrolyte membranes-infrared results, J. Memb. Sci., 11 (1982) 249-274

[6.15] H. Yoshida and Y. Miura, Behavior of water in perfluorinated ionomer membranes containing various monovalent cations, J. Memb. Sci., 68(1992) 1-10

[6.16] I. Ishigaki, T. Sugo, K. Seno, T. Okada, J. Okamoto and S. Machi, Graft polymerization of acrylic acid onto polyethylene film by preirradiation method. I. Effects of preirradiation dose, monomer concentration, reaction temperature, and film thickness, J. Appl. Polym. Sci., 27 (1982) 1033-1041

[6.17] I. Ishigaki, T. Sugo, K. Seno, T. Okada, J. Okamoto and S. Machi, Graft polymerization of acrylic acid onto polyethylene film by preirradiation method. I. Effects of oxygen at irradiation, storage time after irradiation, Mohr's salt, and ethylene dichloride, J. Appl. Polym. Sci., 27 (1982) 1043-1051

[6,18] Z.H. Ping, Q.T. Nguyen, R. Clément and J. Néel, Pervaporation of water-ethanol mixtures through a poly(acrylic acid) grafted polyethylene membrane. Influence of temperature and nature of counter-ions, J. Memb. Sci., 48 (1990) 297-308

[6.19] Chimie organique, Ed. par N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. de Jough, C.R. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens, MCGRAW-Hill, 1987, Paris

[6.20] M. Eigen and K. Tamn, Sound absorption in electolyte as a consequence of chemical relaxation. I. Relaxation theory of stepwise dissociation, Z. Elektrochem., 66 (1962) 93-107

[6.21] K. Nakanishi and P.H. Solomon, Infrared absorption spectroscopy, Holden-day Inc., San Francisco, 1977

[6.22] R.E. Kagarise, Spectroscopic studies of the soaps of phenylstearic acid. I. Infrared absorption spectra and the hydrolysis of soap films, J. Phys. Chem., 59 (1955) 271-277

[6.23] M.M. Stimson, Sodium and potassium cation dependence of the infrared absorption of COO^-, J. Chem. Phys. 22 (1954) 1942

[6.24] S.R. Lowry and K.A. Mauritz, J. Am. Chem. Sci., An investigation of ionic hydration effects in perfluorosulfonate ionomers by fourier transform infrared spectroscopy, 102 (1980) 4665-4667

[6.25] M. Hara, A.H. Lee and J. Wu, Solution properties of ionomers. I. Counterion effect, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 25 (1987) 1407-1418

Chapitre VII

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre VII

Partie Expérimentale

7.1. Matériaux

Les matériaux nécessaires à cette étude sont tous des produits commerciaux utilisés directement, c'est à dire sans purification préalable ou autres traitements.

Trois types de polymères: de l'alcool polyvinylique (PVA), de la poly(N-vinyl pyrrolidone) (PVP) et de l'acide polyacrylique (PAA) sont employés dans ce travail.

La membrane ionique en acide acrylique greffé sur du polyéthylène, fournie par ACOME, a une capacité d'échange de 6 méq./g, soit un taux de greffage à 45 % en masse. L'épaisseur de la membrane est de 30-40μm.

7.2. Préparation des membranes

Les polymères que nous avons utilisés dans cette étude sont tous solubles dans l'eau, on en prépare donc des solutions aqueuses. La dissolution dans l'eau de la PVP est menée à température ambiante, alors que celle du PVA nécessite, en plus d'une agitation mécanique vigoureuse, une température proche de l'ébullition de l'eau, ceci pendant deux heures. Les concentrations des solutions obtenues sont comprises entre 7 à 10% en masse de polymère. Ces solutions sont ensuite filtrées sur un filtre de porosité 0,1 μm afin d'éliminer les possibles impuretés solides.

Les membranes étudiées dans ce travail sont toutes préparées par l'intermédiaire d'un collodion. On mélange, en effet, les composants nécessaires, c'est à dire les quantités requises des diverses solutions de polymères et les éventuels agents réticulants et catalyseurs, à l'aide d'une agitation magnétique jusqu'à homogénéisation.

Les solutions limpides ainsi obtenues sont alors coulées sur un film en chlorure de polyvinyle, lui même supporté par une plaque de verre, puis étalées à l'aide d'un couteau dont l'écartement réglable permet d'ajuster l'épaisseur de la membrane. Enfin on évapore le solvant, à 60°C, dans une étuve pendant deux heures avant de sécher le film formé dans une étuve sous vide maintenue à cette même température pendant quatre heures. Finalement les membranes sont décollées de leur support et conservées dans un dessiccateur jusqu'à utilisation.

Les divers traitements thermiques et réticulations de ces matériaux par des agents préalablement mélangés au collodion, sont réalisés dans un four réglé à une température précise

(en fonction des réactions mises en jeu). Afin de minimiser l'influence de la durée de ces traitements, nous utiliserons, dans la plupart des essais, une durée constante fixée à 30 minutes.

7.3. Mesure des propriétés de perméation

Ces études comprennent la mesure de sorption ou de degré du gonflement, de coefficient de diffusion par perméation différentielle et de performances des membranes en pervaporation par des méthodes "classiques" ou automatisées

7.3.1. Sorption et désorption

Un échantillon d'environ 1 gramme, soigneusement séché dans une étuve sous vide à 60°C pendant 8 heures, est pesé à l'aide d'une balance de précision (centième de milligramme près). Puis on l'immerge dans 50 ml d'une solution test (eau-alcool) de concentration connue, celle-ci est alors placée dans une étuve à la température voulue jusqu'à équilibre de sorption. Après atteinte de ce dernier, on sort l'échantillon du milieu liquide, on essuie rapidement sa surface avec un papier filtre et on le pèse. Le gonflement G de l'échantillon est calculé par l'équation suivante :

$$G\ (\%) = \frac{m - m_0}{m_0} * 100\% \qquad (7.1)$$

où m et m_0 sont respectivement les masses de l'échantillon gonflé et sec.

L'échantillon à l'équilibre de sorption est alors disposé dans le tube à essai 1 de la figure 7.1. Après fermeture hermétique, il est refroidit avec de l'air liquide, puis relié à une pompe à vide, le robinet 4 étant ouvert. Lorsque la pression dans le tube 2 a voisine 1mm Hg, on ferme le robinet 4 et on plonge le tube 2 dans l'air liquide alors que l'on chauffe le tube 1 à l'aide d'un bain d'eau bouillante. La vapeur ainsi dégagée est totalement condensée dans la tube 2. Après deux heures, on peut analyser le condensât par chromatographie en phase gazeuse.

En utilisant cet équipement il est possible d'analyser la composition de 10mg de sorbant avec une précision acceptable, le contrôle de la masse de l'échantillon après désorption permet de déterminer si celle-ci est complète.

Le chromatographe utilisé est un GIRA GC 181, équipé d'un détecteur catharométrique. La séparation des composés est assurée par une colonne de type Porapak Q (granulométrie 100-120 mesh) d'une longueur d'un mètre. Les injecteurs et le détecteur sont maintenus à une température de 190°C, le four étant lui à 170°C. De l'hélium nous sert de gaz vecteur, il circule à un débit volumique de 30 ml/min.

La concentration massique des mélanges est déterminée à partir des surfaces des pics obtenus, suivant la relation :

$$C_i = \frac{K_i S_i}{\sum Ki\ Si} = \frac{KS_i}{KS_i + S_j} \qquad (7.2)$$

où Si est la surface du pic correspondant à l'espèce i, Ki étant le coefficient de réponse du détecteur vis à vis de cette même espèce. Le rapport $K=Ki/K_j$, appelé coefficient d'étalonnage, est obtenu par une série d'analyses de solutions de concentrations massiques connues.

Le pourcentage d'erreur sur les concentrations mesurées, peut être évalué aux environs de 2%.

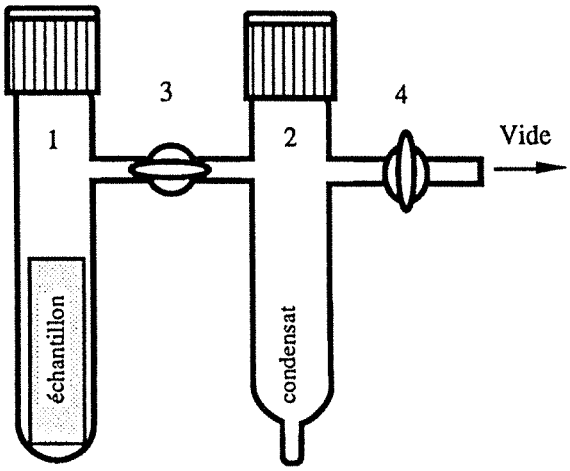


Figure 7.1:
Appareil servant aux désorptions.

7.3.2. Pervaporation

Les expériences sont effectuées dans une cellule en acier inoxydable, celle-ci est présentée sur la figure 7.2. La membrane (1) est supportée par un fritté (2) en acier. L'étanchéité est assurée par un joint (3) en Viton. L'agitation du mélange à séparer est réalisée par un barreau magnétique (4) suspendu. Une double enveloppe (6) dans laquelle circule de l'eau, permet de thermostater le mélange à traiter. La surface membranaire est de 19,6 cm^2 et le volume maximal du liquide à fractionner approche les 100 cm^3. Pour chaque test on introduit environ 80 cm^3 de solution. La partie inférieure de la cellule est composée d'un compartiment maintenu sous vide, elle est reliée (5) au reste du montage de pervaporation présenté sur la figure 7.3.

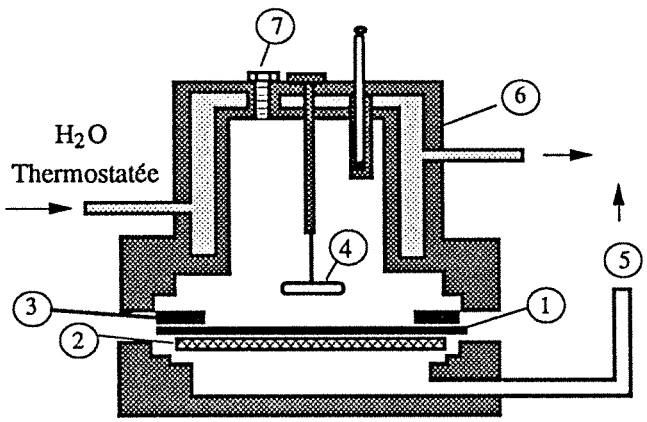


Figure 7.2:
Représentation schématique d'une cellule de pervaporation
1: Membrane
2: fritté
3: Joint en Viton
4: Barreau magnétique
5: Sortie du perméat
6: Double paroi de thermostatation
7: Orifice de prélèvement

Toute l'installation est maintenue sous pression réduite (pression contrôlée par une jauge de Pirani (5)), grâce à une pompe à palettes. Les vapeurs arrivant dans la cellule (1) sont entraînées jusqu'aux pièges (2) (ceux-ci fonctionnent alternativement) maintenus à la température de l'air liquide.

On prélève dans un délai fixé le condensat apparu dans le piège. Sa masse est déterminée à l'aide d'une balance de précision (au milligramme près). On calcule alors le flux transmembranaire J selon l'équation suivante :

$$J = \frac{W}{t\,A} \text{ (en g/h m}^2\text{)} \qquad (7.3)$$

où W est la masse du condensat, t la durée du piégeage et A la surface de la membrane.

Les analyses des rétentats et perméats s'effectuent par chromatographie en phase gazeuse dans les mêmes conditions, présentées précédemment, que pour la désorption.

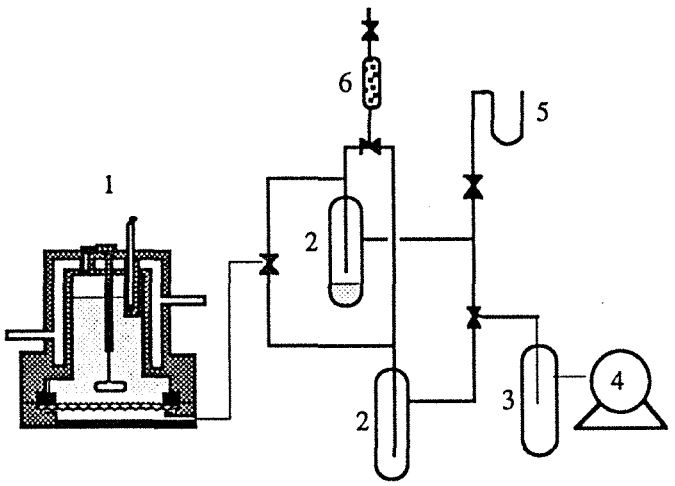


Figure 7.3:
Représentation schématique du montage expérimental de pervaporation.
1: Cellule de pervaporation
2: Pièges de prélèvement
3: Piège de protection
4: Pompe à vide
5: Jauge de Pirani
6: Desséchant

7.3.3. Pervaporation automatisée

Lorsque le flux de perméation d'une membrane est très faible, son évaluation devient aléatoire si l'on ne se sert que d'une simple pesée, nous avons donc dans ce cas, utilisé un dispositif automatisé de pervaporation bien plus précis. (Fig. 7.4).

les vapeurs de perméat sont entraînées par pompage et condensées dans une boucle en cuivre plongée dans de l'air liquide pendant un délai tel que la quantité de pervaporat soit juste suffisante pour effectuer une analyse chromatographique (entre 0,2 - 1 mg). Puis la boucle est réchauffée à l'aide d'une résistance chauffante enroulée autour d'elle, et maintenue à 100°C pour évaporer les produits condensés, ceux-ci sont ensuite entraînés par balayage de gaz vecteur dans un chromatographe en phase gazeuse. Le signal restitué par le détecteur est enregistré par un ordinateur qui calcule les paramètres nous intéressant (flux et sélectivité), c'est ce même ordinateur qui pilote totalement l'installation grâce à des électrovannes.

Une colonne de 1,5 mètre (d'un diamètre d'un quart de pouce) remplie de Porapak Q est utilisée pour analyser un mélange eau-éthanol. Les injecteurs et le détecteur sont maintenus à une température de 190°C, le four étant lui à 170°C. Le gaz vecteur (hélium), circule à un débit volumique de 50 ml/min.

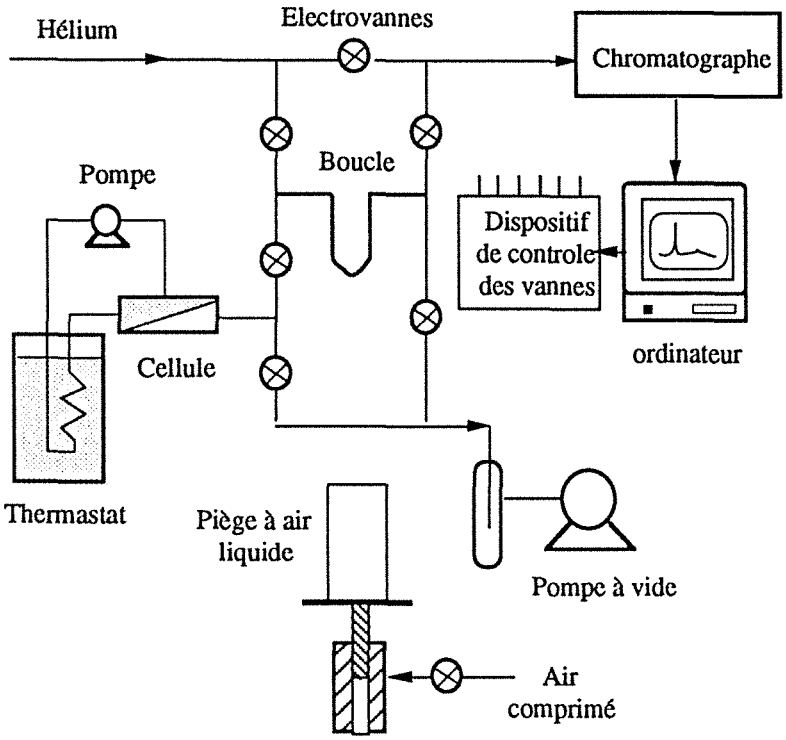


Figure 7.4:
Représentation schématique du dispositif automatisé pour la mesure des flux de matière en pervaporation

7.3.4. Perméation différentielle

Les essais de perméation différentielle ont été réalisés à l'aide du montage représenté sur la figure 7.5.

La membrane à caractériser est fixée sur une petite cellule cylindrique dont le diamètre s'élève à 1 cm. Le dispositif est conçu de façon telle que l'une des faces de l'échantillon puisse être exposée au courant d'un gaz vecteur alors que la face opposée est totalement immergée dans le liquide à faire diffuser. Les vapeurs qui traversent la membrane sont entraînées par un courant gazeux sec (azote) et dirigées vers un hygromètre puis vers un détecteur à ionisation de flamme. Le débit du gaz vecteur est fixé à 30 ml/min et, pour éviter toute condensation dans l'installation, on chauffe légèrement les tubes qui relient la cellule aux instruments de mesure à l'aide d'une résistance chauffante.

L'hygromètre de type SHAW détermine le point de rosée de l'eau dans le gaz vecteur. Ce qui permet de déduire la teneur absolue en eau (en mg/l) en se référant à un tableau de correspondance accompagnant l'appareil. En pratique, on enregistre des signaux électriques, exprimés en mV, par un ordinateur, la relation entre ces signaux et la concentration en eau est établie par étalonnage.

La concentration en éthanol est calculée à l'aide d'une constante de conversion K du signal observé au niveau du FID ($5{,}4*10^{-5}$ mg/l/mV pour l'éthanol et $1{,}2*10^{-4}$ mg/mV pour le propanol-2), cette constante est obtenue d'après la composition du perméat, qui est mesuré par un prélèvement d'environ 0,2 ml d'échantillon gazeux à la sortie de la cellule, analysé ensuite par chromatographie de phase gazeuse.

$$K = \frac{W_{eau}\, C_{alcool}}{C_{eau}\, U} \qquad (7.4)$$

où W_{eau} est la masse d'eau dans un litre de gaz vecteur, c_{eau} et c_{alcool} sont les teneurs massiques en eau et alcool dans le perméat, mesurées par chromatographie en phase gazeuse, et U est l'intensité du signal en mV.

Le régime transitoire correspondant à la pénétration d'un liquide à travers un film mince plan, est généralement décrit par la formule de Barrer [7.1,-7.2], ceci si l'on suppose que le coefficient de diffusion est constant, c'est-à-dire qu'il ne dépend pas de la concentration des perméats dans le film. On peut donc le calculer par ajustement numérique du développement considéré comme solution de la deuxième équation de Fick:

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{\overline{D}\, t}{l^2} \right) \qquad (7.5)$$

Le flux de perméat en régime stationnaire étant:

$$Q_\infty = \frac{A}{l} P\, dp = \frac{A}{l} \overline{D}\ \overline{S}\, dp \qquad (7.6)$$

où Q_t : le débit de perméat au temps t (en mV);

Q_∞ : le débit de perméat en régime stationnaire (en mV);

$\overline{D}$: le coefficient moyen de diffusion (en cm^2/s);

$\overline{S}$: le coefficient moyen de solubilité (en cm^3/cm^3 cm Hg);

l : l'épaisseur de la membrane (en cm);

A : la surface de la membrane (en cm^2);

P : la perméabilité (en $cm^3.cm/cm^2.sec.cmHg$);

dp: la différence de pression de vapeur entre les faces amont et aval de la membrane (en cmHg). Si l'on suppose que la pression de vapeur du perméat à l'aval est négligeable, dp se réduit à la pression de vapeur dans le compartiment amont. On mesure ainsi le flux de perméat en fonction du temps. Puis, par une méthode numérique, Nous calculons les coefficients de diffusion moyens des perméats à travers la membrane.

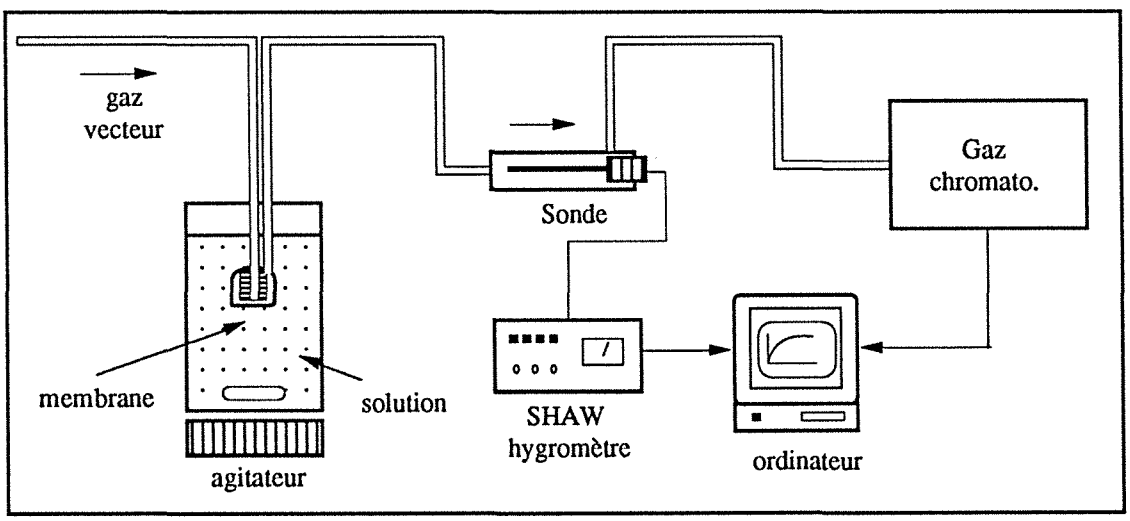


Figure 7.5: Représentation schématique de la perméation différentielle

7.4. Etude des structures des membranes et des interactions solvant-polymère

7.4.1. Spectroscopie infrarouge

Les études de spectroscopie infrarouge furent menées sur un spectrophotomètre Bruker IFS25 à transformée de Fourier. Tous les échantillons sont observés en ATR (attenuated transmitted reflection) sur un cristal de ZnSe (Séleniure de Zinc), car leur épaisseur ne permet pas l'utilisation de la transmission (saturation de toutes les bandes). L'angle incident est fixé à 45°. Les spectres sont obtenus après accumulation de 256 balayages du miroir mobile, ceci avec une résolution de 2 cm^{-1}.

Puisque les échantillons sont très hygroscopiques, il faut les installer rapidement dans l'accessoire d'ATR, sous une lampe infrarouge, après les avoir sorti d'un dessiccateur.

Les échantillons utilisés pour étudier l'influence de l'humidité sont préparés par sorption isotherme dans une humidité relative connue. Les films sont suspendus, dans un flacon fermé, au dessus d'une solution saturée par un sel à 25°C jusqu'à atteindre l'équilibre de sorption. Les sels utilisés ainsi que l'humidité relative obtenue à l'aide de leur solution saturée sont décrits dans le tableau 7.1. On pèse les échantillons secs puis gonflés pour calculer le taux de gonflement à l'équilibre de sorption. Les échantillons ainsi gonflés sont installés sur le cristal de ZnSe, et maintenus fermement contre celui-ci à l'aide d'un morceau de caoutchouc d'un millimètre d'épaisseur, ceci pour éviter la moindre évaporation en cours d'analyse.

Tableau 7.1: Humidité relative des solutions saturées en sel [7.3]

Sel	Humidité relative
$CuSO_4.5H_2O$	98
$ZnSO_4.7H_2O$	90
KHSO4	84
NaCl	76
KCNS	47

Les interactions solvant-polymère sont étudiées par des échantillons disposés préalablement dans un mélange eau-alcool à 30°C pendant 24 heures. Ceux-ci, après récupération, sont rapidement essuyés avec un papier filtre et immédiatement installés sur le cristal. Après chaque mesure le cristal doit être bien séché pour éliminer les traces de solvants résiduels.

Dans toute cette étude nous prendrons le pic à 1425 cm^{-1}, assigné à la vibration de déformation du groupe CH_2, comme référence interne [3.15].

7.4.2. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'étude en DSC a été effectuée dans un calorimètre de type Mettler de modèle 30.

Les échantillons sous forme de film d'épaisseur d'environ un millimètre sont préparés dans une boîte de pétri en polystyrène. Le collodion contenant 7 % en masse de polymères est coulé dans ce moule, l'évaporation du solvant (eau) est menée pendant plus d'une semaine à température ambiante pour éviter la formation de bulles. La membrane obtenue est ensuite séchée dans une étuve sous vide à 60°C pendant 24 heures.

La plupart des analyses sont réalisées à une vitesse de balayage des températures constante (10°C/min). On défini les températures correspondant aux sommets des pics endothermique et exothermique comme étant respectivement les températures de fusion et de cristallisation.

Les échantillons servant à l'étude de l'eau absorbée dans un polymère sont préparés selon le mode opératoire suivant : on pèse environ 10 mg d'échantillon dans un creuset en aluminium pour DSC, puis on y ajoute une quantité d'eau distillée bien précise à l'aide d'une microseringue. Le creuset est alors hermétiquement clos et placé dans un four maintenu à 40°C jusqu'à atteinte de l'équilibre de sorption (en général, après 12 heures de conditionnement, le thermogramme de l'échantillon est stable, ce qui signifie que l'équilibre de sorption est atteint.). Enfin on dispose l'échantillon dans le calorimètre DSC et on démarre l'analyse.

7.4.3. Diffraction des rayons X à grands angles (WAXD)

Les échantillons étudiés en WAXD sont préparés comme ceux de l'étude en DSC. Nous avons utilisé un diffractomètre Rigaku, muni d'un compteur linéaire proportionnel relié à un ordinateur servant à l'enregistrement et au traitement des données. Le compteur est fixé à un angle $2\theta = 19°$ par rapport au rayon direct. Nous avons utilisé la raie $K\alpha 1$ du cuivre (λ=1,542Å), une tension de 25 KV et une intensité de 10mA.

L'adaptation d'un dispositif de thermostatation (Fig. 7.6) a permis d'atteindre des températures d'échantillon proche de -100°C autorisant l'étude des comportements de cristallisation et de fusion de l'eau absorbée dans un polymère.

Référence

[7.1] Barrer R. M., "Diffusion in and through solids", Cambridge University Press, (1951)

[7.2] György Palmai and Karoly Olah, "New differential permeation rate method for determination of membrane transport parameters of gases", J. Memb. Sci. 21, 161-183 (1984)

[7.3] CRC Handbook of chemistry and physics, 66th édition, Ed. par R. C. Weast, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1985, E42

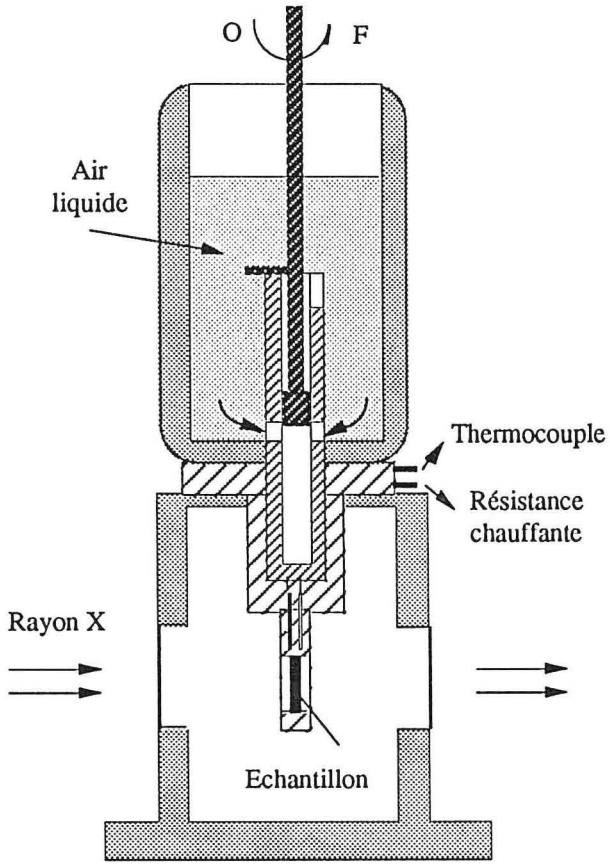


Figure 7.6:

Représentation Schématique du dispositif de thermostatation des échantillons

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Les polymères hydrophiles sont des matériaux de choix pour la déshydratation des solvants organiques par pervaporation. La haute sélectivité à l'eau de ces matériaux provient essentiellement de fortes interactions de type liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupes actifs du polymère. L'existence de ces interactions a été mise en évidence en spectroscopie infrarouge par l'observation des déplacements des fréquences de vibrations des bandes caractéristiques des groupes actifs d'un polymère gonflé par l'eau ou par un mélange eau-alcool. Nous avons ainsi montré que la bande de vibrations de OH du PVA ou celle de COO^- du polymère ionique de type carboxylique se déplacent vers les faibles fréquences, tandis que la bande de déformation de l'eau, située à 1642 cm^{-1}, se déplace vers les hautes fréquences. Cependant, ces mêmes membranes gonflées par l'éthanol pur ne développent pas d'interactions avec ce dernier, car aucun changement sur la position des bandes caractéristiques n'a été détecté.

Ces interactions dépendent fortement de la nature des groupes actifs du polymère. Une plus faible interaction entre sites actifs du polymère avec l'eau est mise en évidence par un plus faible déplacement des bandes de OH lorsque des groupes acétate ont été introduits dans l'alcool polyvinylique. Nous avons également trouvé une dépendance similaire dans des polymères acryliques dont les contre-ions sont échangés: la bande COO^- du polymère acrylique sous forme potassique, située vers 1600 cm^{-1}, est déplacée vers 1552 cm^{-1}. Cette dernière bande correspond à l'état hydraté, observé lors d'un gonflement dans un mélange eau-éthanol à 6% d'eau; or, ce déplacement n'a lieu que lorsque la teneur en eau dans le film est supérieure à 20% et lorsque le polymère est sous forme lithique.

Ces interactions sont en outre à l'origine du comportement "singulier" de l'eau absorbée dans une membrane hydrophile. Selon l'absence ou la présence, à des températures différentes, de cristallisation (ou de fusion) partielle de l'eau, détectée en calorimétrie différentielle à balayage (DSC), on peut distinguer jusqu'à trois états d'association de l'eau absorbée: l'eau liée non-cristallisable, l'eau liée cristallisable et l'eau "libre".

Nous avons montré que le nombre de molécules d'eau non-cristallisable varie très peu pour un type de site hydrophile donné et que les températures de fusion ou de cristallisations de l'eau liée cristallisable sont différentes selon la nature du polymère et de la quantité d'eau absorbée par le polymère considéré.

La dépendance des interactions eau-polymère vis-à-vis de la nature du polymère semble parfaitement corrélée avec la sélectivité à l'eau des membranes hydrophiles dans la déshydratation des alcools par pervaporation. Ainsi, lorsqu'on passe du PVA contenant des groupes acétates au PVA pur, ou de la forme lithique à la forme potassique des membranes de polyacrylate alcalin greffé sur polyéthylène, la force d'interaction polymère-eau augmente et on constate une augmentation de la sélectivité à l'eau en pervaporation. On peut dire que: **Les fortes interactions eau-polymère sont la cause essentielle de la bonne sélectivité des membranes hydrophiles utilisées pour la déshydratation des solvants organiques.**

Cependant, la nature du polymère n'est pas le seul critère qui détermine la sélectivité de la membrane. En effet, certains phénomènes observés ont semblé en contradiction avec cette conclusion. Par exemple, l'augmentation du taux de cristallinité ou du degré de réticulation conduit plutôt à une diminution du nombre de groupes hydroxyles actifs dans une membrane en alcool polyvinylique (PVA), autrement dit, plutôt à une augmentation de "l'hydrophobie" générale la membrane. Or, au lieu d'une diminution de la sélectivité à l'eau en pervaporation on observe une remarquable amélioration de cette dernière. Il est raisonnable de penser que la structure supramoléculaire du polymère affecte également les propriétés de perméation d'un solvant à travers la membrane. En effet, dans les cas cités, l'organisation des chaînes dans le matériau change notablement, bien que la nature chimique globale du matériau ne change pas (cas du PVA à différents taux de cristallinité) ou très peu (cas du PVA réticulé). La présence en nombre croissant de noeuds liant plusieurs chaînes de polymères ensemble conduit à une difficulté accrue pour le matériau à s'accommoder des agrégats de tailles importantes. Ceci se traduit d'une part par une plus grande difficulté pour les molécules d'eau faiblement liée à former des germes cristallins, et d'autre part par une gêne pour la croissance de ces germes, phénomènes que nous avons mis en évidence en DSC. Nous avons alors déduit que l'augmentation de la sélectivité avec l'augmentation du taux de cristallinité (ou du taux de réticulation) a été engendrée par l'influence plus forte des sites actifs du polymère sur les molécules perméantes, ceci à cause de la plus faible taille des agrégats formés dans un réseau polymère plus restreignant.

Lorsque non seulement la structure supramoléculaire mais également la nature chimique globale du matériau sont changées, les phénomènes mis en jeu sont naturellement plus complexes. Afin d'élucider ces phénomènes, nous avons étudié les matériaux obtenus en mélangeant du PVA avec de la poly(vinylpyrrolidone) (PVP). Ayant montré la compatibilité, en toutes proportions, de ces deux polymères dans les zones amorphes du matériau, nous avons pu modifier de façon progressive la nature chimique globale de la membrane, en variant la composition de cet alliage de polymères. Les études de la structure supramoléculaire et des propriétés de perméation des matériaux dont la composition chimique a été progressivement modifiée nous ont permis de mettre en évidence les phénomènes dominants. Ainsi, parallèlement à une diminution de la cristallinité du matériau consécutive à des ajouts successifs

de PVP, on observe une légère diminution de la sélectivité à l'eau en pervaporation et une augmentation modérée du flux transmembranaire. Par contre, à partir du seuil de teneur en PVP auquel il n'y a plus de cristallites dans le matériau (40% en PVP), la sélectivité à l'eau chute à une valeur très basse et le flux de perméation augmente de façon exponentielle avec la teneur en PVP. Il est apparu que les propriétés de transport des membranes d'alliage sont contrôlées par la structure supramoléculaire résultant de la formation des cristallites, et qu'elles sont dominées par la nature chimique du matériau lorsque les cristallites ne peuvent plus être formés (c'est-à-dire à fortes teneurs en PVP). Ces résultats confirment donc le rôle primordial de "noeuds de réticulation" que jouent les cristallites dans le transport des solvants. L'influence de la nature chimique dans ce type de matériau a été révélée par le biais du nombre de molécule d'eau non-cristallisable par "site actif" du matériau: plus ce nombre est élevé, plus le flux de perméation est élevé. Ce nombre représente donc l'affinité, due au "site actif" de la membrane considérée avec l'eau.

L'étude des membranes en PVA et en dérivés de PVA contenant une faible proportion d'acétate de vinyle , réticulées par divers agents chimiques, a mis en relief le rôle du gonflement global des polymères dans le transport sélectif des mélanges eau-alcool: plus le gonflement est élevé (à une composition donnée du liquide), plus la proportion d'alcool dans la membrane est élevée, et plus les molécules d'alcool sont entraînées par les molécules d'eau dans leur migration. Le dernier phénomène, connu sous le terme de couplage de flux, tout comme la dégradation de la sélectivité de sorption, entraîne une importante augmentation du flux d'éthanol, même lorsque l'activité en alcool dans le mélange à pervaporer diminue. L'effet global qui en résulte est une diminution de la sélectivité. Or, ce gonflement peut être réduit par l'augmentation du taux de cristallinité ou du taux de réticulation. Nous avons montré par ailleurs qu'une réduction du gonflement par une forte adhésion du matériau hydrophile à un support microporeux inerte produit le même effet favorable sur la sélectivité. Donc, **Tous les phénomènes qui tendent à réduire le gonflement de la membrane améliorent la sélectivité de sorption et de pervaporation.**

La dégradation de la sélectivité de sorption et de perméation avec l'augmentation du gonflement trouve également une explication dans l'organisation supramoléculaire des molécules d'eau. En effet, plus le gonflement est élevé, plus les molécules de pénétrants se trouvent éloignées des sites hydrophiles qui n'ont plus alors qu'un effet préférentiel négligeable. Cependant, une membrane n'est utile pour une application que lorsqu'elle est stable, même à haute température, aux mélanges à traiter. Il est donc important de trouver un bon compromis entre les propriétés de perméation et les propriétés de stabilité. Ces dernières ont été obtenues, dans le cas des membranes en PVA, par réticulation chimique à une température élevée. Les résultats présentés dans le chapitre V ont fait apparaître une compétition entre la réaction de réticulation chimique et la cristallisation thermique qui mobilisent, toutes les

deux, des fonctions OH du PVA. Si l'on arrive à réticuler à une température moins élevée grâce à un agent chimique actif vis-à-vis des sites alcool du PVA, la membrane issue du traitement sera moins cristalline, donc plus perméable. C'est ce que nous avons effectivement montré: le glutaraldéhyde, l'agent de réticulation le plus réactif à températures modérées, donne naissance à des membranes moins cristallines et plus perméables que les autres réticulants à taux de réticulation équivalents.

Il en est de même pour l'alliage constitué de PVA et de faibles proportions d'acide polyacrylique dont la réticulation a été effectuée par réaction *entre* les deux composants polymères: non seulement la perméabilité a été améliorée mais la sélectivité a été renforcée grâce à l'adjonction de l'acide polyacrylique. **La limitation de la cristallinité de la membrane finale grâce à une réticulation chimique effectuée à une température modérée, permet d'obtenir une importante amélioration du flux de perméation de la membrane stabilisée,** ceci sans diminution significative de la sélectivité à l'eau dans les alcools plus lourds que l'éthanol. Des membranes composites de très hautes performances ont ainsi pu être préparées, elle sont formées d'une couche active en PVA réticulée dans des conditions optimales déposée sur un support microporeux en polyacrylonitrile

Nous avons utilisé de façon extensive dans ces études la méthode de pervaporation différentielle à double détecteur spécifique pour la détermination *simultanée* des coefficients de diffusion, de perméabilité et de solubilité. Il ressort des résultats obtenus que **la sélectivité d'une membrane est plutôt déterminée par la solubilité relative des solvants à séparer, et que le flux de perméation dépend essentiellement de la diffusivité globale des deux perméats.**

Bien que nos études n'aient entamé qu'une partie du vaste domaine des relations reliant les structures des membranes et des solvants absorbées avec les propriétés de pervaporation, de nettes tendances ont été dégagées: de fortes interactions polymère-solvant à extraire donneront une meilleure sélectivité, une meilleure diffusivité, grâce à une structure et une organisation des chaînes polymères appropriées, aboutiront à une meilleure perméabilité. Ces tendances peuvent servir de guides dans le choix des matériaux et des méthodes de traitements pour obtenir de bonnes membranes de pervaporation. Sur le plan fondamental, la méthodologie d'étude et les protocoles expérimentaux se sont avérés très utiles pour l'étude des relations structures-propriétées. Leur application à d'autres systèmes polymères-solvants permettrait de mieux préciser ces relations et par conséquent, de concevoir de meilleures membranes pour d'autre séparations par pervaporation.

ANNEXES

Annexes

A.1. Constantes et Propriétés Physiques des Composés

Tableau A.1.1: Propriétés physiques de l'eau liquide

masse molaire	en g/mol	18,0153
Température de fusion	en °C	0,0
Température d'ébullition (1 atm)	en °C	100,0
Moment dipolaire	en Debye (D)	1,84 ± 0,02
Distance internucléaire (H-O)	en pm	95,8
Angle H-O-H		104,5°
Energie moyenne de la liaison (E_{H-O})	en KJ/mol	428
Electronégativité de O selon Pauling		3,44
Enthalpie de fusion	en J/g	333,5
Capacité calorifique de l'eau	en J/gK	4,18
Capacité calorifique de la glace	en J/gK	2,09

Tableau A.1.2.: Pics caractéristiques du spetre IR du PVA et leur assignation

nombres d'onde (cm^{-1})	intensité relative	assignation
3340	très forte	O-H élongation
2942	forte	C-H élongation
2910	forte	C-H élongation
2840	épaule	C-H élongation
1446	forte	O-H et C-H déformation
1430	forte	CH_2 rotation
1376	faible	C-H et O-H déformation
1326	moyenne	C-H déformation
1320	faible	C-H rotation
1235	faible	
1215	très faible	C-C et C-O élongation
1144*	moyenne	C-O élongation et O-H déformation
1096	forte	
1087	épaule	
1040	épaule	
916	moyenne	squelette
890	très faible	
850	moyenne	squelette
825	épaule	CH_2 rotation
640	moyenne, très large	O-H torsion
610	faible	
480	faible	
410	faible	
360	épaule	
185	très faible	
135	très faible	

* Dans notre travail, ce pic se situe à 1142 cm^{-1}

Tableau A.1.3.: Pics caractéristiques du spetre IR du polyéthylène greffé par l'acide acrylique et leur assignation

nombres d'onde (cm^{-1})	intensité relative	assignation
3300	forte	O-H élongation
2915	forte	C-H élongation
2840	forte	C-H élongation
1700	forte	C=O élongation
1473	moyenne	CH_2 déformation
1462	faible	CH_3 asymétrique
1379	faible	Bande de combinaison d'élongation de C-O et de déformation de OH (dimère)
1273	faible	C=O déformation
720 et 730	moyenne	$(CH_2)_n$ (n>3) rotation en doublet
Caboxylate		
1600	forte	COO^- asymétrique
1400	moyenne	COO^- symétrique

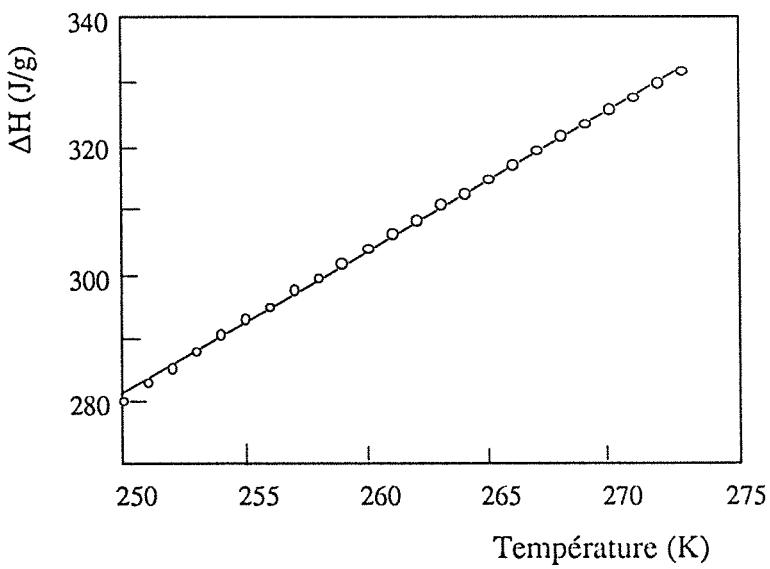


Figure A.1.1:
Variation de l'enthalpie de fusion de l'eau en fonction de température.

A.2. Liste de publications

A.2.1. Publications dans des revues à comité de lecture

[1] Z.H. Ping, Q.T. Nguyen and J. Néel, Investigations of poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blends, 1. Compatibility, Makromol. Chem. 190 (1989) 437-448

[2] Z.H. Ping, Q.T. Nguyen and J. Néel, Investigations of poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blends, 2. Influence of the molecular weights of the polymer components on crystallization, Makromol. Chem. 191 (1990) 185-198

[3] Z.H. Ping, Q.T. Nguyen and J. Néel, Investigation of poly(vinyl alcohol) / poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blends 3· Permeation properties of polymer blend membrane, Macromol. Chem., Accepté

[4] Z.H. Ping, Q.T. Nguyen and J. Néel, Investigations of time-dependent phenomena in permeation of pure organic solvents through a dense polyvinyl alcohol film, Environment Protection Engineering, 15 (1989) 31-40

[5] Z.H. Ping, Q.T. Nguyen, R. Clément and J. Néel, Pervaporation of water-ethanol mixtures through a poly(acrylic acid) grafted polyethylen membrane. Influence of temperature and nature of counter-ions, J. Memb. Sci. 48 (1990) 297-308

[6] J. Rault, Z.H. Ping and Q.T. Nguyen, The Tg regulation effect in hydrophylic polymers, J. Non Crystalline Solid, (accepté)

[7] Quang-Trong Nguyen, Zhenghua Ping and Jean Néel, High Performances Membranes for Pervaporation I. Poly(vinyl alcohol) - poly(N-vinyl pyrrolidone) Blends, Polym. Adv. Tech., (accepté)

[8] Zhenghua Ping, Quang-Trong Nguyen, Azouz Essamri and Jean Néel, High Performances Membranes for Pervaporation II. Crosslinked Poly(vinyl alcohol) - Poly(acrylic acid) blends, Polym. Adv. Tech., (accepté)

A.2.2. Publications dans des actes de congrés

[1] H.A. Xie, Z.H. Ping, Q.T. Nguyen and J. Néel, Dehydration of highly corrosive liquids by pervaporation, Proceedings of sixth international conference on pervaporation processes in the chemical industry, Ed. by R. Bakish, Bakish Mat. Corp. Englewood, New Jersey 1992 , p361-367

[2] Z.H. Ping, Y.D. Ding, Y.X. Chang, W.X. Cheng, Q.T. Nguyen et J. Néél, Concentration of inorganic acids by pervaporation, Récents Progrès en génie des procédés, 6(21) (1992) 325-330

[3] Z.H. Ping, Y.C. Long, X. Chen, X.H. Chen, Q.T. Nguyen et J. Néél, ZSM-5 filled rubber membranes, Récents Progrès en génie des procédés, 6(21) (1992) 395-400

[4] Q.T. Nguyen, A. Essamri, Z.H. Ping, J. Néel and H. Brüschke, Optization of polymer membranes for the dehydration of hot organic acids by pervaporation, Proceedings of the fifth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Heidelberg,Germany, 1991, R.Bakish (Ed), Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, p. 67-78

[5] J. Néel, W. Kujawski, Q.T. Nguyen and Z.H. Ping, Mecanism of pervaporation selectivity of ion-exchange membranes for the separation of water-ethanol mixtures, Proceedings of third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Nancy France, 1988, R.Bakish (Ed), Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, p. 21-29

[6] Z.H. Ping, Q.T. Nguyen, R. Clément and J. Néel, Time-dependent phenomena in pervaporation: influence of the crystallinity of dense poly(vinyl alcohol) membranes on their pervaporation performance, Mecanism of pervaporation selectivity of ion-exchange membranes for the separation of water-ethanol mixtures, Proceedings of third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Nancy France, 1988, R.Bakish (Ed), Bakish Materials Corp., Englewood, NJ, p.231-238

A.3. Investigations of poly(vinyl alcohol)/ Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blends, 2

Influence of the molecular weights of the polymer components on crystallization

Zheng-Hua Ping, Quang Trong Nguyen, Jean Néel

Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire, UA-494, ENSIC-INPL,
1 rue Grandville, B.P. 451, 54001 Nancy Cedex, France

Investigations of poly(vinyl alcohol)/ poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) blends, 2[a)]

Influence of the molecular weights of the polymer components on crystallization

Zheng-Hua Ping[b)], *Quang Trong Nguyen*, *Jean Néel*

Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire, UA-494, ENSIC-INPL, 1, rue Grandville, B. P. 451, 54001 Nancy Cedex, France

(Date of receipt: April 21, 1989)

SUMMARY:

Blends of crystallizable poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly-(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) of different molecular weights were prepared from aqueous solutions by evaporation and studied by Fourier-transform IR spectroscopy. When the molecular weight of one of the polymer components increases, the PVP content at which crystallinity in PVA is no longer observed decreases. The wide band representing hydroxyl stretching splits into four components at well-defined frequencies which are assigned to 1) multiple hydroxyl-hydroxyl bonding in organized PVA regions, 2) hydroxyls which are simply bonded to carboxyl, 3) hydroxyls doubly bonded to two carbonyls or to one carbonyl and one hydroxyl, and 4) simple hydrogen-hydrogen bonding in amorphous PVA regions. When the PVP content increases, the relative intensity of the bond of di-hydrogen-bonded hydroxyls remains quasi-invariant, while that of multiple hydrogen bonds in PVA decreases, and that of simple hydroxyl-carbonyl bonds increases correspondingly. It appears that the higher the molecular weight, the more effective the hindrance of PVP crystallization. An explanation of the mechanism leading to the formation of different structures in the blends is proposed on the basis of these results. It stresses the importance of the role of chain dynamics in an entangled chain network, which greatly affects the kinetics of crystallization of PVA during the drying step.

Introduction

In the previous paper [1], we reported the results of the DSC, density and infrared studies of poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) blends of different compositions. It appeared that the PVA component could be maintained in the amorphous state by hydrogen-bonding with the PVP component when the blend contained a sufficient amount of the latter. The amorphous part of PVA is fully compatible with PVP (highly negative interaction parameter, specific hydrogen-bonding), but the crystallizable part would not be in its most stable state. The evolution of the metastable state towards the thermodynamically most stable one, which is the crystallized state, may be very slow in the solid state at temperatures lower than the glass transition temperature, due to the slow dynamics of chain rearrangement. The change in the structure of the blend from a "well-mixed" state of the two polymer components

[a)] Part 1: cf. Z. H. Ping, Q. T. Nguyen, J. Néel, *Makromol. Chem.* 190, 437 (1989).
[b)] Present address: Fudan University, Shanghai, P. R. China.

© 1990, Hüthig & Wepf Verlag, Basel CCC 0025-116X/90/$03.00

to a segregated state presenting crystalline regions would require a translational displacement of relatively large portions of polymer chains in the network. Kinetic problems would be of the utmost importance in the formation of blend structures.

Blends of a crystallizable polymer, poly(ethylene oxide), with various poly(methacrylate)s and poly(vinyl acetate) have been investigated in detail by Martuscelli et al.[2-7]. The spherulite growth rate and the overall kinetic rate constant in the isothermal crystallization from melts were found to be markedly dependent on the content and tacticity of the non-crystallizable polymer. The blends of poly(ethylene oxide) with a polymer Lewis base were found to be miscible in the undercooled state, but on thermal crystallization, extensive spherulites of poly(ethylene oxide) filled all the blend volumes, even at rather high non-crystallizable polymer content. However, this system differs from ours in that, contrary to the one described by Martuscelli, the PVA-PVP system exhibits strong specific interactions. Prud'homme et al.[8] studied a system in which the crystallizable polymer, poly(ε-caprolactone), exhibits strong specific interactions with the amorphous nitrocellulose. Details on the interactions in this system were obtained by FTIR spectroscopy. The influence of molecular weights was discussed for the former system[4] but not for the latter. To our knowledge, there have been very few detailed studies of the influence of molecular weights on the crystallinity of the crystallizable component and on the structure of polymer blends.

The mobility of the polymer chains would seem to become progressively more restricted as the solutions are dried during preparation of the blends. At a certain point, before the morphology of the blend is immobilized in the glassy state, chain arrangements could be formed if the distances between interacting groups were short enough and the chain segments sufficiently mobile. One can reasonably expect that during this step, the higher the molecular weight of the polymer components, the higher the viscosity of the blend media, and the slower the rate of chain formation.

This paper considers the influence of the molecular weight on the structure of PVA/PVP blends. FTIR spectroscopy, a technique which appears to be capable of providing valuable information on both the crystallinity of PVA and the interactions between the components in the blends, is extensively used in this study. It offers the advantage of not modifying the structure of the blend during measurements, as is the case when measurements are made by differential scanning calorimetry.

Experimental part

Polymers: Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) with molecular weights of 10000, 40000, 160000, 360000 (from Fluka) and poly(vinyl alcohol) with molecular weights of 115000 and 14000 (from Janssen Chimica) were used without further purification. The commercial PVA was presumably derived from poly(vinyl acetate) prepared by solution polymerization. As an indication, the tacticity indexes determined from IR data by the intensities of the bands at 916 cm^{-1} and 849 cm^{-1} are 36,8% for the atacticity, 16% for the syndiotacticity and 47,2% for the isotacticity. NMR spectrometry would give more reliable results.

Film preparation: Polymer films of different compositions were prepared from aqueous solutions containing 10 wt.-% of PVP and 8 wt.-% of PVA, by mixing the solutions in appropriate proportions. Care was taken to completely dissolve the PVA in water (by stirring PVA in water at 100 °C under reflux for 2 h). Liquid films containing different relative proportions of the two polymers (with a total solid content inferior to 10 wt.-%) were cast by means of a "Gardner blade"

onto a flat aluminium foil and thorougly dried for 2 h in an oven at 90 °C. Both the solutions and films were transparent, irrespective of the relative proportions of the two polymers and their molecular weights. No phase separation was observed for the aqueous solutions of the two polymers in the 0–110 °C temperature range. Good reproducibility of the film properties was obtained with this preparation method. No significant changes in film characteristics were observed during a storage period of three months in a dry atmosphere at room temperature.

IR spectroscopy: This was performed by means of a Bruker IFS-85 Fourier Transform spectrometer. The ATR (attenuated total reflectance) method with a KRS-5 prism was used. The details of the experiments were given in Part 1 [1].

Results and discussion

The assignment of different bands has already been discussed in detail in our previous paper [1]. In the present study we have concentrated on the following bands:

3000–3600 cm^{-1}: OH stretching bands corresponding to a wide distribution of hydrogen-bonded hydroxyls.

Sub-bands:
3500 cm^{-1}: stretching bands of hydroxyl groups involved in simple hydrogen bonds
3410 cm^{-1}: stretching bands of hydroxyl groups involved in 1-1 carbonyl-hydroxyl hydrogen bonds
3300 cm^{-1}: stretching bands of hydroxyl groups involved in 1-2 di-hydrogen-bonded protons
3260 cm^{-1}: stretching bands of hydroxyl groups involved in multiple H-bonds in crystalline regions of PVA
1664 cm^{-1}: C=O stretching band of PVP
1142 cm^{-1}: bands whose intensity is related to the crystallinity of PVA
1080 cm^{-1}: C—O stretching band of PVA

Influence of the molecular weight of the poly(vinyl alcohol) component

Fig. 1 (a) and 1 (b) show the infra-red spectra in the region of 1000–1800 cm^{-1} for blends of PVP sample of molecular weight 360000 with PVA samples of molecular weights 115000 and 14000. As already reported in our previous paper [1], both PVA samples show a shift of the PVP C=O band towards lower frequencies and a shift of the PVA C—O bending band towards higher frequencies when the PVP content in the blends increases. While it is not easy to recognize features due to a change in molecular weight from those due to the change in these two bands with the blend composition, a comparison of the two sets of spectra reveals a difference in the PVP content at which the crystalline band of PVA (1142 cm^{-1}) is no longer observed: the crystalline band disappears at 50 wt.-% of PVP for the low-molecular-weight PVA, but only at 40 wt.-% of PVP for the high-molecular-weight sample (Fig. 2).

On the other hand, the types of variation in the relative intensities of the split bands in the broad band situated between 3000 and 3600 cm^{-1} differ for the two molecular weights of the PVA component (Fig. 1). This point will be discussed in more detail in the next section.

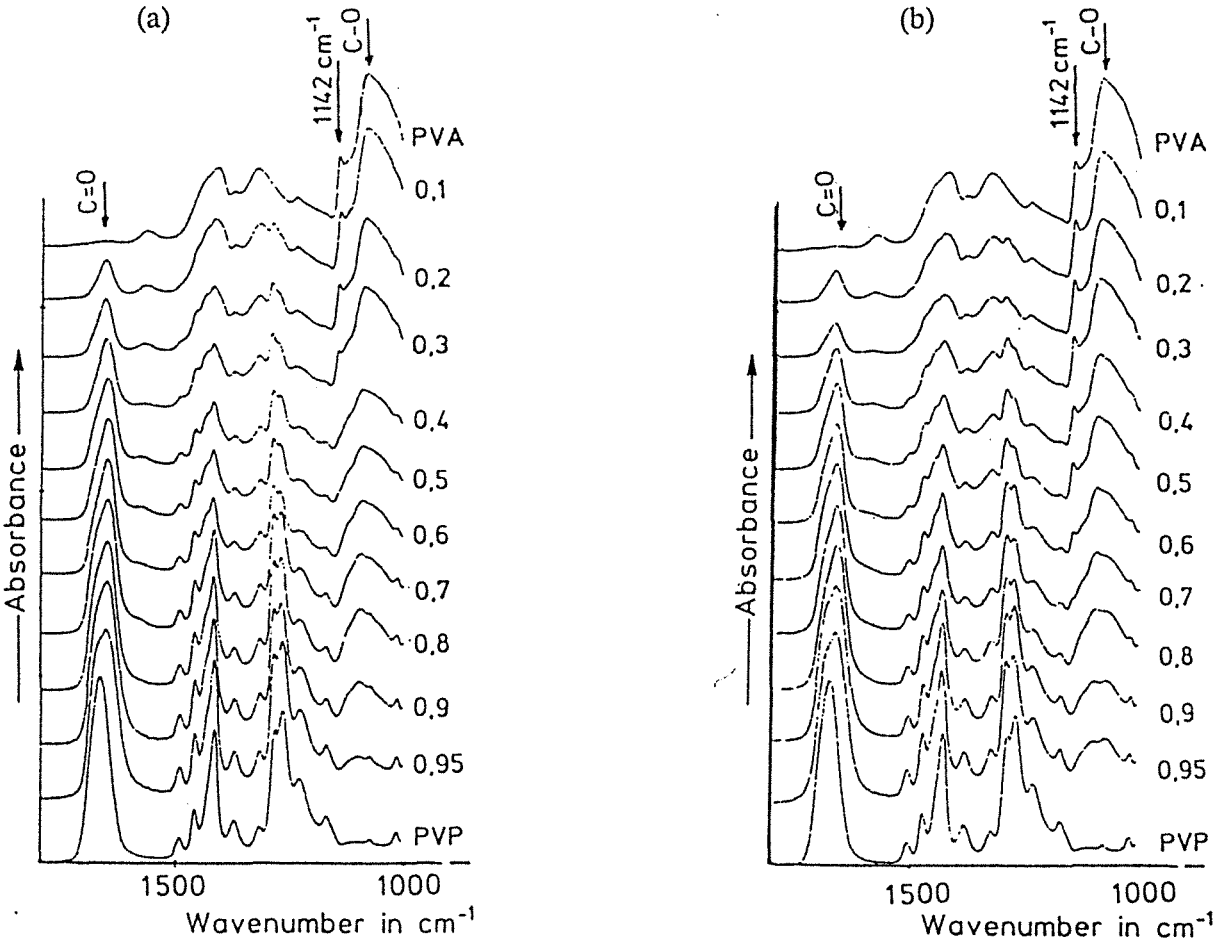


Fig. 1. IR bands of the 1 000–1 800 cm^{-1} region of PVA-PVP blends of 10 to 95 wt.-% of PVP of molecular weight 360 000. (a): PVA of molecular weight 115 000, (b): PVA of molecular weight 14 000

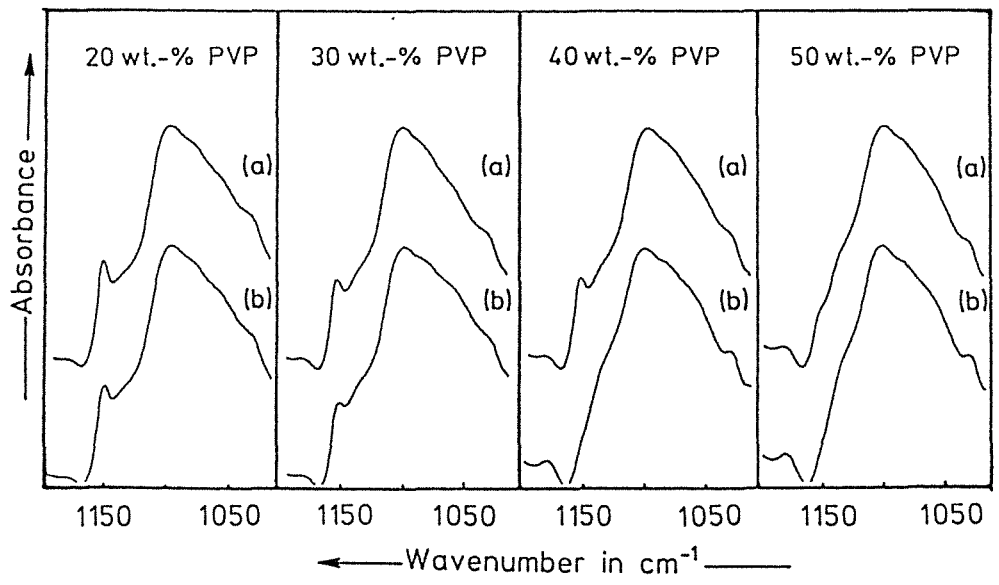


Fig. 2. Amplified IR bands of the 1 000–1 200 cm^{-1} region of PVA-PVP blends of 20, 30, 40, 50 wt.-% PVP of molecular weight 360 000. (a): PVA of molecular weight 14 000. (b): PVA of molecular weight 115 000

Influence of the molecular weight of the PVP component

As a greater variety of PVP samples is commercially available, it was possible to carry out a more complete study of the influence of the molecular weight on the structure of PVA-PVP blends with PVP than with PVA.

The most interesting wavenumber regions are 1000–1200 cm^{-1} (crystallinity of PVA), 1600–1700 cm^{-1} (carbonyl of PVP) and 3000–3600 cm^{-1} (stretching bands of hydroxyl groups of PVA). In Fig. 3, the spectra in the region of 1000–1200 cm^{-1} of blends, at different PVP contents, of PVA (115000) with PVP of molecular weights of 10000, 40000, 160000 and 360000 are compared. Whatever the PVP content, the peak characterizing the crystallinity of PVA in the blends decreases when the molecular weight of PVP increases. It disappears in the spectra at 40 wt.-% of PVP in the case of PVP of molecular weight 360000, at 50 wt.-% of PVP of molecular weight 160000, at 60 wt.-% of PVP of molecular weight 40000 and at 70 wt.-% of PVP of molecular weight 10000. The evolution of the carbonyl band (1600 cm^{-1}) as a function of PVP content can be seen in Fig. 1. The carbonyl stretching band at about 1660 cm^{-1}, which is symmetric in pure PVP, becomes broader and asymmetric. The shoulder at 1648 cm^{-1} decreases as the PVA content increases, and the maximum of the band progressively shifts toward higher frequencies. This broadening and displacement of the carbonyl band probably results from the superposition of more than one absorption band, as already pointed out by Prud'homme et al.[8] in the case of the poly(ε-caprolactone)/nitrocellulose blend. These authors identified two components in the band, which were attributed to interacting and non-interacting carbonyl groups. In our system, the hydrogen-bonding of the carbonyl might lead to two bands which are related to carbonyl groups, hydrogen-bonded to one and to two hydroxyl groups, respectively. This is due to the fact that carbonyl groups can receive several hydrogen bonds, and that the ratio of the number of hydroxyl groups to the number of carbonyl groups exceeds 1 at 72 wt.-% of PVA, while in the poly(ε-caprolactone)/nitrocellulose blends studied by Prud'homme this number is rather small. An investigation of hydrogen-bonding in the *N,N*-dimethylacetamide (DMA)-D_2O and *N,N*-diethylpropylamine (DEP)-D_2O systems at various ratios effectively revealed the presence of three bands in the broad band near 1660 cm^{-1}, which comprises a band assigned to the di-hydrogen-bonded carbonyl[18]. Deconvolution of the broad band revealed that not only the relative intensities but also the frequencies of their maxima changed with the hydroxyl/carbonyl ratio. The greatest shifts (28 cm^{-1} for DMA, 32 cm^{-1} for DEP) were observed for the di-hydrogen-bonded carbonyl in the range of high hydroxyl/carbonyl ratio. Unfortunately, self-deconvolution, when applied to the carbonyl band of our blends, did not enable us to conclude to the existence or non-existence of bands characteristic of the vibrations of non-bonded and bonded carbonyl. One reason for the lack of coherence in the self-deconvolution results is the rather poor "quality" of the band obtained by the ATR technique for a condensed solid.

Spectra obtained in transmission gave a band with a more regular shape (nearly Lorentzian). Due to the high absorption coefficient of the carbonyl stretching vibration, thin, self-supporting films are necessary to obtain correct absorbance. Unfortunately, such thin films (about 2 μm) are difficult to prepare.

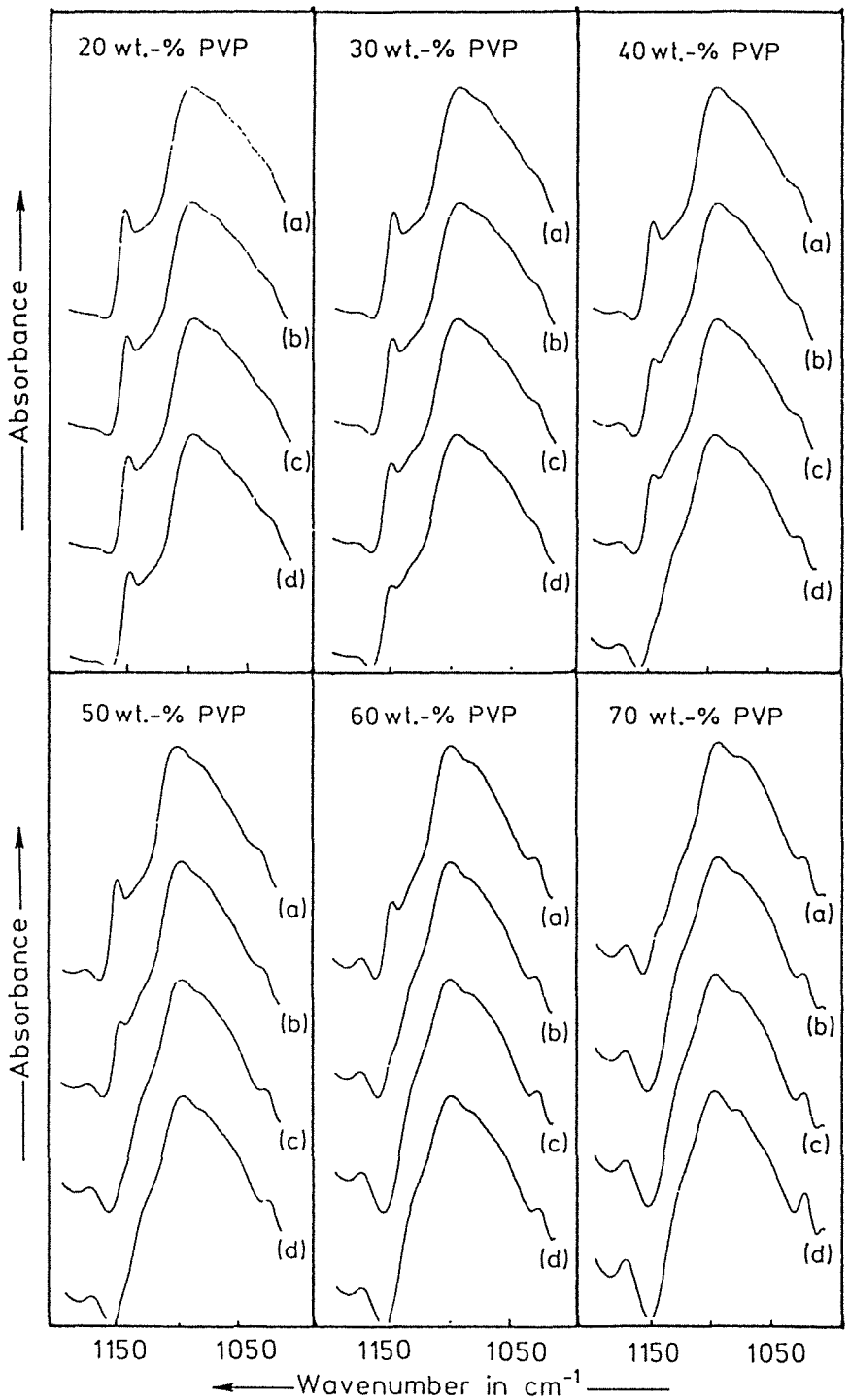


Fig. 3. IR bands of the 1 000–1 200 cm^{-1} region of PVA-PVP blends of 20, 30, 40, 50, 60, 70 wt.-% of PVP. PVA molecular weight: 115 000. (a): PVP 10 000, (b): PVP 40 000, (c): PVP 160 000, (d): PVP 360 000

The curves in Fig. 4 show a striking behavior. The maximum of the carbonyl band, which is at 1 664 cm^{-1}, drops suddenly to 1 650 cm^{-1} in the presence of small amounts of PVA, then shifts slowly towards higher frequencies with increasing PVA content. Since this band is the result of the superposition of at least two bands, the shift towards high frequencies can be attributed to an increase in the relative intensity of the

component band at higher frequencies free of carbonyl vibrations. This behavior is apparently in contradiction with that observed for other blends[8,9]: when the content in proton donor increases, the intensity of the bands corresponding to the hydrogen-bonded carbonyls decreases instead of increasing at the expense of the band at the highest frequency (assigned to free carbonyls), as in other cases[8,9]. The increase in the number of hydrogen-bonded carbonyls with increasing proportions of the hydroxyl component is easily understandable, and is also consistent with the results obtained with the low-molecular-weight analogs (ethanol and *N*-methyl-2-pyrrolidone), shown in Fig. 5.

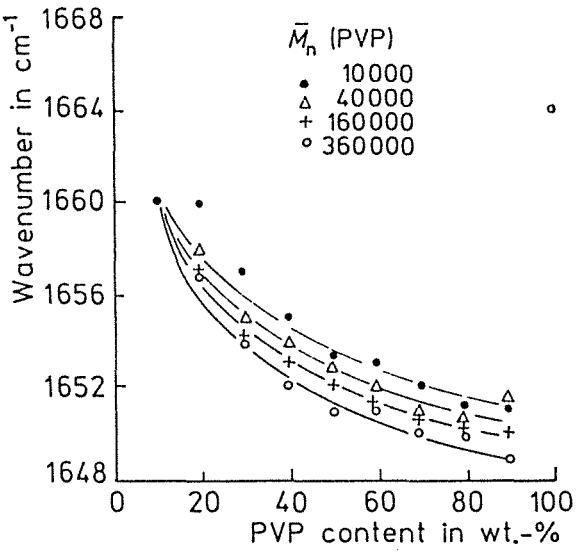


Fig. 4.

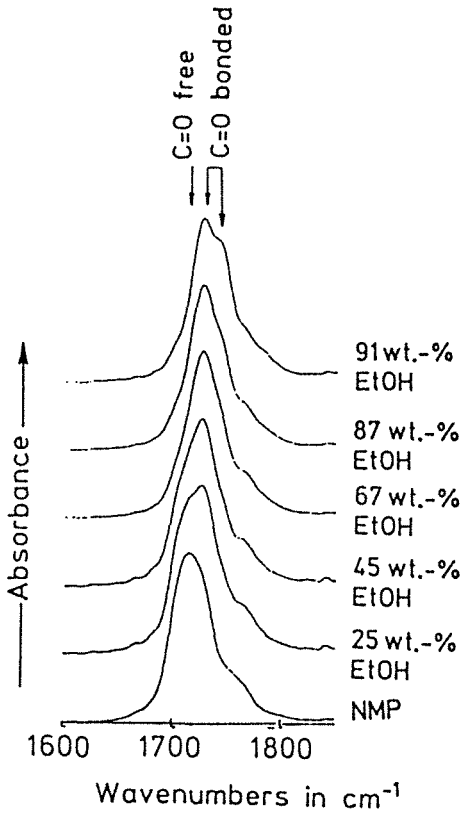


Fig. 5.

Fig. 4. Variations in the frequency of the maximum of the carbonyl stretching band as a function of PVP wt. content for different molecular weights of PVP

Fig. 5. IR bands of the 1 500–1 800 cm^{-1} region of ethanol/*N*-methyl-2-pyrrolidone mixtures at different compositions

However, this apparent discrepancy may be partly explained by taking into account the crystallization of PVA, the hydroxyl-bearing polymer. At high content in the blend, the PVA component crystallizes during the preparation process, and some of its hydroxyl groups therefore become unavailable for interactions with the carbonyl groups. The proportion of unavailable hydroxyls increases with PVA content, which means that the higher the PVA content, the more overestimated the raw ratio of hydroxyls to carbonyls.

The amplitude of the shift in the frequency of the carbonyl band increases with the molecular weight of the PVP component (Fig. 4). If the shift in frequency of the carbonyl stretching band in the blends were related to the strength of the interaction between the polymer components, we might say that the higher the molecular weight of PVP, the stronger the interaction between PVP and PVA. The greater strength may result from the fact that the segments can rearrange themselves in the polymer network in such a way that the hydrogen-bonds are strengthened. However, because of the crystallization of the PVA, which immobilizes hydroxyl groups in multiple bonds, the higher the crystallinity, the lesser the number of hydroxyl groups available for interactions between different polymer components. The smaller shift, at a given PVP content, observed for lower-molecular-weight PVP, may simply be due to higher crystallinity of PVA in the blends, due to easier crystallization. Since this band results from the superposition of at least two bands, the decrease in the intensities of the bands at lower frequencies (hydrogen-bonded carbonyl) leads to an apparent shift to higher frequencies of the outer band.

The concomitant increase in the frequency of the C—O stretching band of PVA with increasing PVP content (Fig. 6) was discussed in Part 1 [1]. This is a consequence of the liberation of the oxygen atom from the hydrogen-bonding with the proton of other hydroxyl groups, which become more and more involved in hydroxyl-carbonyl bonding. The observed increase in the amplitude of the shift of the maximum of the C—O band is consistent with the above interpretation; at higher molecular weight of PVP, more multiple hydroxyl-hydroxyl bonds in PVA are broken in favor of hydroxyl-bonding between components.

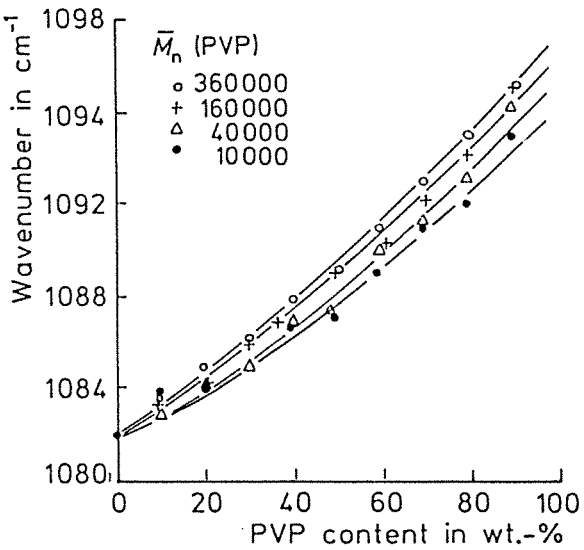


Fig. 6. Variations in the frequency of the maximum of the C—O stretching band as a function of PVP wt. content for different molecular weights of PVP

As already pointed out in Part 1 [1], the extent of crystallization of PVA due to multiple hydrogen bonds between hydroxyl groups of PVA can also be observed in the specific band of this type of hydrogen bond (3260 cm^{-1}). Moreover, the variations in the relative intensities of the bands assigned to different types of hydrogen bonds in the blends as a function of the blend composition and the molecular weight may help us in the analysis of the formation of the particular structures in the latter.

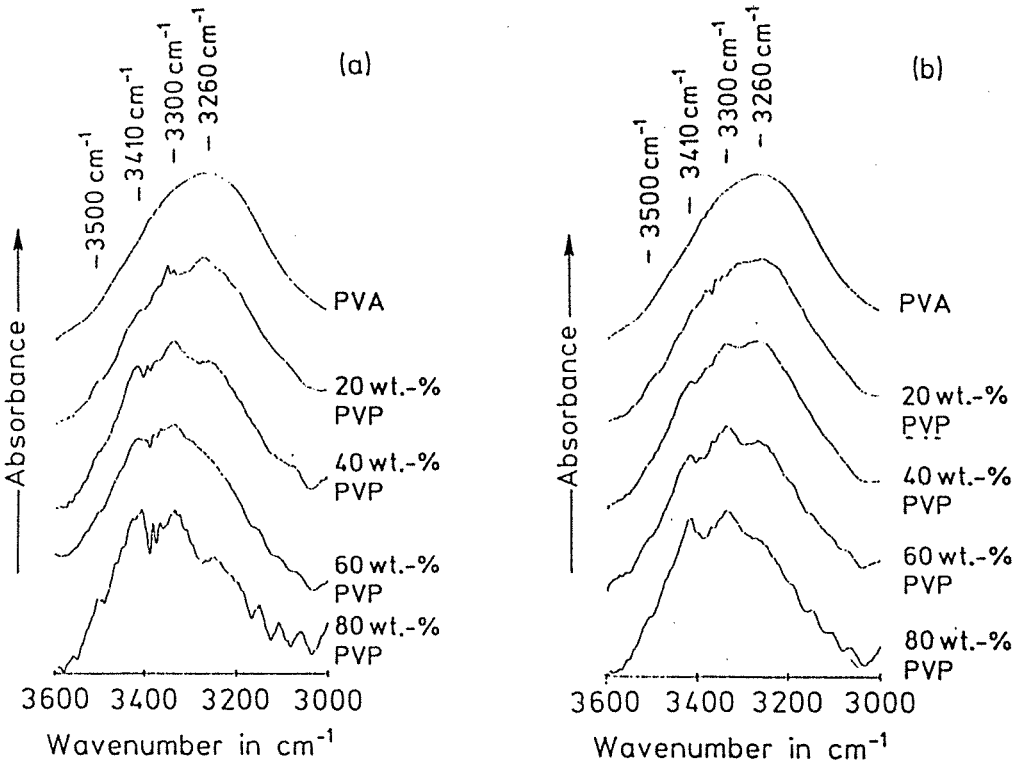


Fig. 7. IR bands of the 3000–3600 cm^{-1} region of PVA-PVP blends of different compositions. PVA molecular weight: 115000. (a): PVP 10000, (b): PVP 360000

The three most interesting bands at 3260, 3330 and 3410 cm^{-1} (Fig. 7) are respectively assigned to 1) hydroxyl groups associated by multiple hydrogen bonds in the organized regions (Fig. 8(a)), 2) hydroxyl groups whose proton is involved in hydrogen bonds with a carbonyl group and an oxygen atom of another hydroxyl group, or with two carbonyl groups (Fig. 8(b)), and 3) hydroxyl groups simply bonded to a carbonyl group (Fig. 8(c)). Good reproducibility was observed for the positions of these bands. The uncertainty in the intensities increases with decreasing PVA contents. Since the band at 3500 cm^{-1} is partially obscured by the sinusoidal forms which appear in the base line, we shall bring back the intensity of each band to the sum of the intensities of the three bands at 3260, 3330 and 3410 cm^{-1}. Although this procedure is not entirely satisfactory, it enables us to compare the interactions which occur in different blends. A computer deconvolution or simulation of the individual bands in the broad band did not give better insight into the interactions, due to the broad, irregular form of the hydroxyl band.

Figs. 9(a) to (d) show the variations in the fractional intensity of the bands at 3260, 3300 and 3410 cm^{-1} as a function of weight content of PVP in the blends of PVA 115000 with PVP of molecular weights 10000, 40000, 160000 and 360000. Whatever the molecular weights, the fractional intensity of the band at 3300 cm^{-1} remains approximately constant for a wide range of PVP content, while that of the band at 3410 cm^{-1} increases, and that of the band at 3260 cm^{-1} decreases, with increasing PVP content. The variations which occur in the 3260 cm^{-1} and 3410 cm^{-1} bands with different PVP contents appear to be complementary. As already discussed in Part 1,

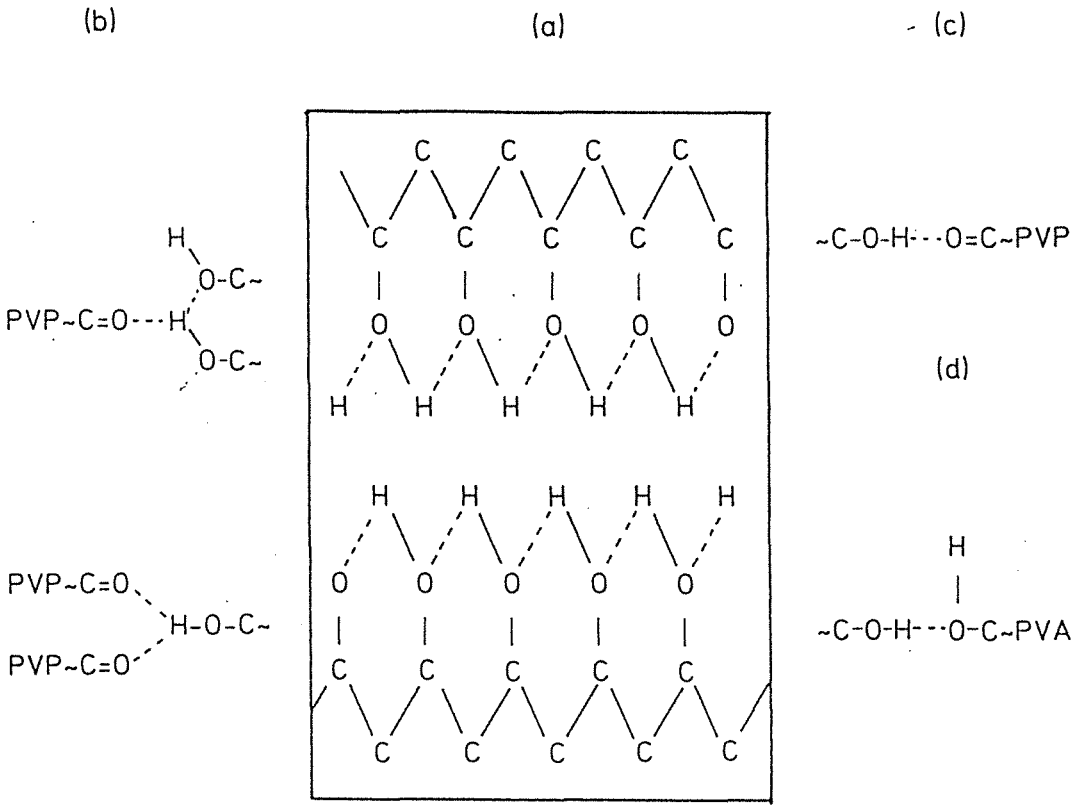


Fig. 8. Sketches of different types of hydrogen bonds of hydroxyl groups of PVA in the blends. (a): Intra-chain and inter-chain multiple hydrogen-bonding in organized (and crystalline) PVA regions, (b): cross-interaction of hydroxyl group di-hydrogen bonded with two carbonyl groups or with one carbonyl and one oxygen atom of another hydroxyl group, (c): cross-interaction between a PVP carbonyl group and a PVA hydroxyl group, (d): simple hydrogen-bonding between two hydroxyl groups of non-organized PVA regions

the decrease in the band assigned to multiple hydrogen bonds in crystalline areas (3260 cm^{-1}) upon increase in PVP content is attributed to the progressive disappearance of organized, crystalline structures, due to the hampering action of PVP. Instead, the hydroxyl groups of PVA are progressively involved in hydroxyl-carbonyl interactions, as evidenced by the concomitant increase in the band at 3410 cm^{-1}. The relative constancy of the band at 3300 cm^{-1} is more difficult to interpret. Although one can admit that the hydroxyl group has the same frequency, whether di-hydrogen-bonded to another hydroxyl group and a carbonyl group, or to two carbonyl groups (Fig. 8(b), (i.e., that the bonding power of the oxygen atom to a hydroxyl group is the same whether it is in a carbonyl or a hydroxyl group), it is not known if it has the same absorption coefficient. If the two configurations had similar absorption coefficients, then the constancy of the fractional intensity of the 3300 cm^{-1} band could be explained by the progressive transfer of the hydrogen bond with an oxygen atom of another hydroxyl group to a carbonyl group when the proportion of carbonyl groups increases.

The hydroxyl groups involved in multiple hydrogen bonds in organized PVA would correspond to the most stable form. It is generally admitted that the greater the shift of the OH band towards lower frequencies, the stronger the interaction energy. The shift

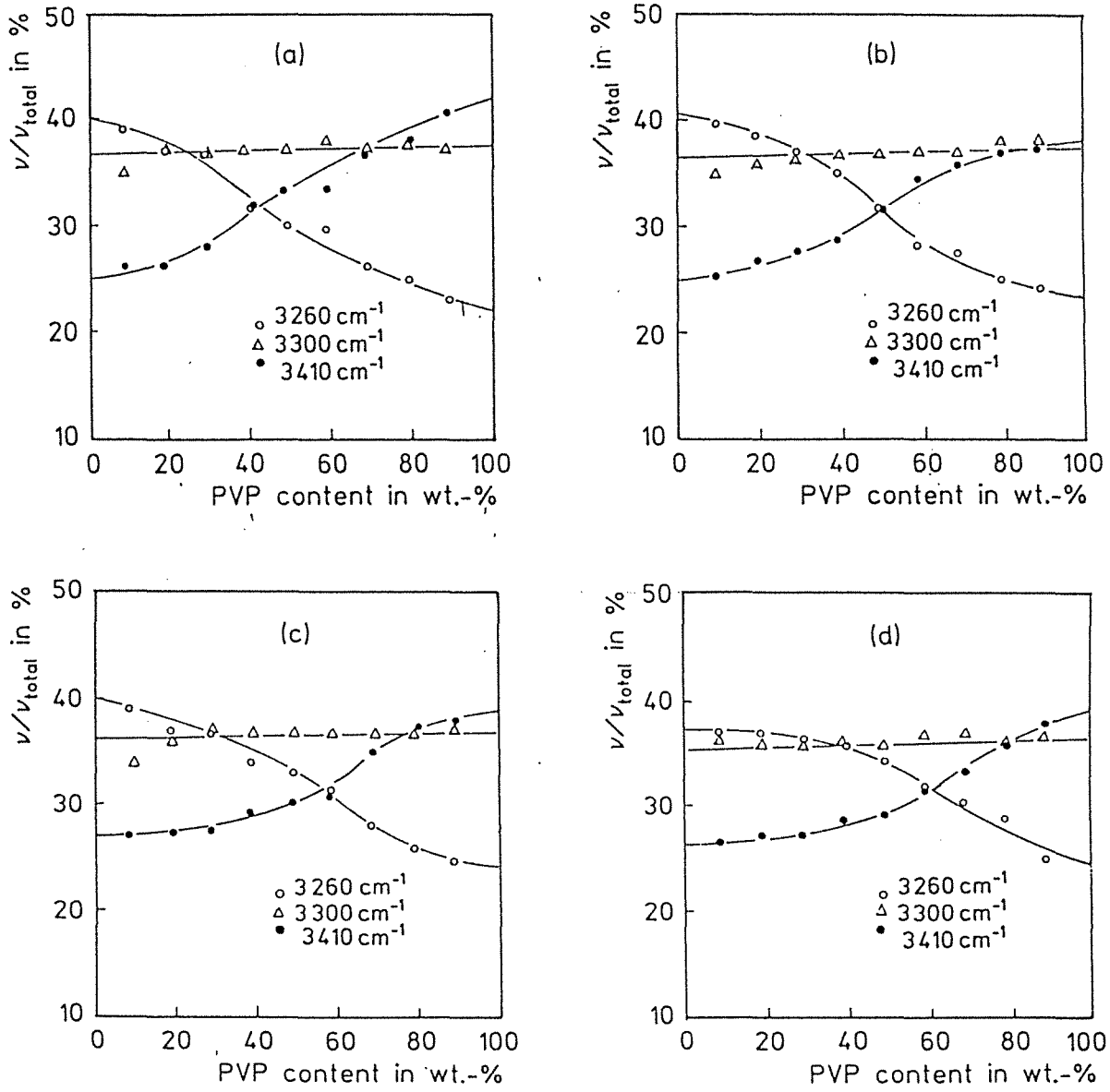


Fig. 9. Relative intensities of the bands at 3260, 3300 and 3410 cm^{-1} as a function of PVP wt. content. PVA molecular weight: 115000. PVP molecular weight: 10000 (a), 40000 (b), 160000 (c), and 360000 (d)

from the reference free OH is greater than 300 cm^{-1}, i.e., much more important than the shift in the interactions between a fluorohydroxyl group with various proton acceptors, which does not exceed 230 cm^{-1} [11].

Since the presence of multiple hydrogen bonds in crystalline regions of PVA would result in the most stable state of PVA in the blends, the subsistance of large proportions of amorphous PVA, miscibly blended with PVP, would seem to be the consequence of slow kinetics of crystallization, due to the environment effect. It is a well-known fact that the crystallization of polymers is a slow process which requires the organization of large portions of chains into regular patterns. The time scale necessary for a PVA chain to reach a given extent of organization would depend on its dynamics in a solid network composed of other chains endowed with a strong propensity to interaction. The dynamics of such a chain has not yet been investigated by physicists, although several simpler situations have been theoretically described by the scaling concept [12].

The mechanism of formation of different regions in PVA-PVP blends

In order to obtain better insight into PVA/PVP blends, we shall try to briefly describe the mechanism of the formation of solid blends from mixed solutions on the basis of the interpretation of IR data obtained with different molecular weights.

Close examination of Fig. 9 reveals subtle differences in the behavior of blends of different molecular weights. While the proportion of the band at 3300 cm^{-1} remains constant at the same level (37%) for the four molecular weights of PVP, the variation of the two others as a function of the PVP content changes in pitch with the molecular weights. A convenient parameter which can be used to evaluate the difference in the behavior of blends of different molecular weights could be the abscissa of cross points in the relative intensity plots concerning the bands at 3260 cm^{-1} and at 3410 cm^{-1}. The cross points are situated at 40, 50, 57, 62 wt.-% of PVP for the blends containing PVP of molecular weights 10000, 40000, 160000 and 360000, respectively. These values are approximately the same as those at which the disappearance of the crystallinity-related band was observed for the corresponding molecular weight of PVP. On the other hand, the difference in relative intensities at the extreme compositions (10 wt.-% and 90 wt.-% of PVP) of the bands located at 3260 cm^{-1} and at 3410 cm^{-1} increases with increasing molecular weights, i.e., the proportion of interacting PVA/PVP chains increases. This fact, together with the decrease in the PVP fraction necessary to eliminate crystalline regions when the molecular weights increases, leads us to conclude that the higher the molecular weight of PVP, the better the miscibility of PVA and PVP when the blends are prepared by solution evaporation. Once again, this behavior could be explained by the environment effect: the higher the molecular weight, the higher the viscosity of the medium which contains the polymer component. One can reasonably expect that the movement of a PVA chain is more limited in a medium containing a species of higher molecular weight. As a concequence, its crystallization rate is lowered.

When the solid polymer blend is prepared from a solution, the viscosity of the solution increases as the solvent is evaporated. In the description of polymer solutions in the dilute regime, i.e., the regime in which polymer chains interpenetrate to form a kind of transient network (which is probably the case with our initial solutions), the individual chain motions are characterized by the reptation time, which is the time taken by the chain to renew its configuration. This time scales as the polymerization index to the power three in the scaling concept. This means that the reptation time of a chain increases rapidly with the molecular weight of the surrounding chains. The situation is somewhat more complex in the case of a mixture of two polymers of different molecular weights. Since the polymers are miscible and well solvated by water in our case, we may assume that a chain is surrounded by polymers of two species, the relative densities of which are given by the relative molar content. Therefore, the higher the PVP content, the higher its density around a PVA chain, and the higher the "viscosity effect" of the PVP component.

A critical situation occurs when the last of the solvent is evaporated from the mixture. No descriptive theory is available for this rather complex case. However, one can be sure that, at a temperature lower than the glass transition temperature, the mobility of the

polymer chains is extremely limited and any change in structure involving a portion of a chain is impossible. Therefore, crystallization of PVA chains can only occur when the temperature of the mixture is higher than T_g, and in the presence of a certain quantity of water, which lowers the T_g value.

An interpretation of the IR data, and consequently a description of the formation of the blend, may be made on the basis of these above considerations. At lesser PVP content, a PVA chain has a greater chance of being surrounded by PVA chains than by PVP chains. Consequently, crystallization can occur to a larger extent during the last phase of evaporation (at a temperature higher than T_g). This is consistent with the higher crystallinity of PVA at lower PVP content. However, at a given PVP content, the higher the molecular weight, the longer it takes for a chain to renew its configuration; this conceivably results in a reduced possibility for chains to rearrange themselves into crystalline regions for higher molecular weights. We effectively observed this phenomenon. The mechanism of formation of crystalline regions of PVA and regions of miscible PVP and PVA is sketched in Fig. 10. The band at 3 500 cm^{-1} of amorphous PVA (simple hydrogen-bonded PVA), which is still observed at high PVP content, would come from the relatively inaccessible portions of PVA chains embedded between crystalline regions of PVA.

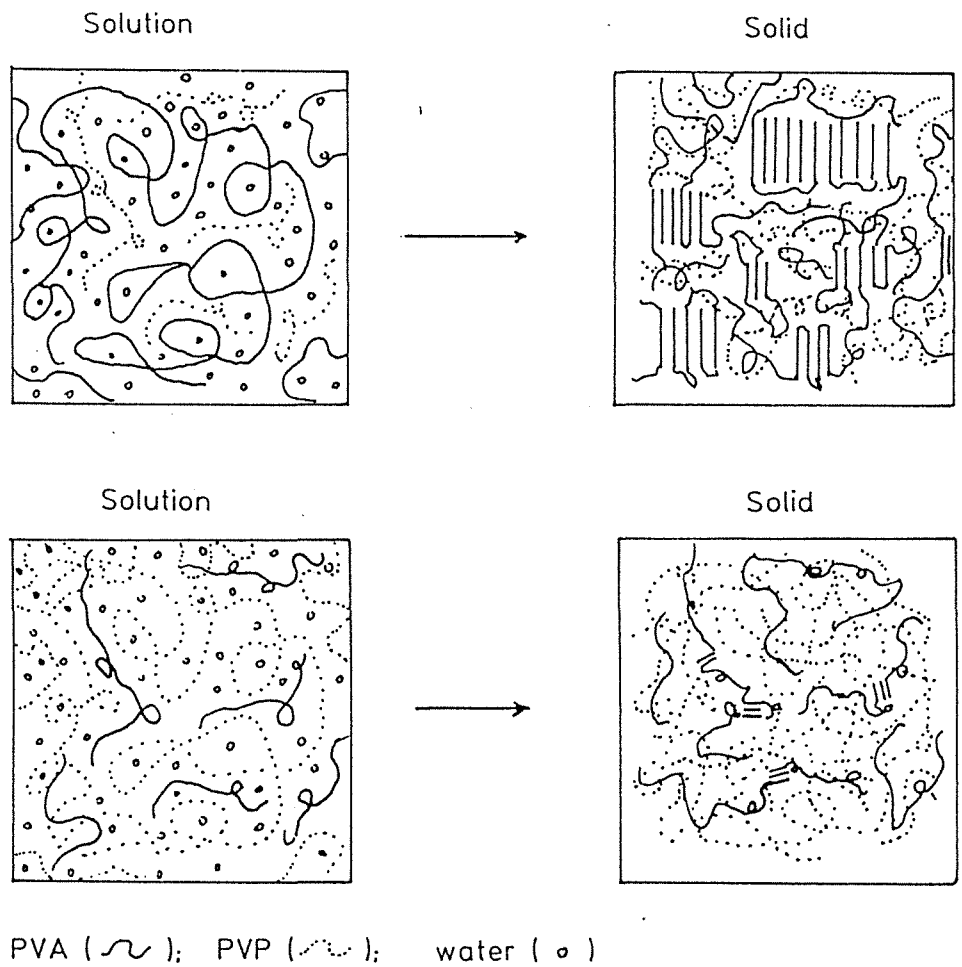


Fig. 10. Sketches of the chains in solutions of PVA-PVP blends and in solid films, at low PVP content (top) and at high PVP content (bottom)

These crystalline regions of PVA, once they are formed, are the most stable structure, which could not be reversed into miscible blends without dismantling the whole network.

1) Z. H. Ping, Q. T. Nguyen, J. Néel, *Makromol. Chem.* **190**, 437 (1988)
2) S. Cimmino, E. Martuscelli, C. Silvestre, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **16**, 147 (1988)
3) E. Martuscelli, C. Sylvestre, C. Gismondi, *Makromol. Chem.* **186**, 2161 (1985)
4) E. Martuscelli, M. Pracella, W. P. Yue, *Polymer* **25**, 1097 (1984)
5) C. Sylvestre, S. Cimmino, E. Martuscelli, F. E. Karasz, W. J. Macknight, *Polymer* **28**, 1190 (1987)
6) C. Silvestre, F. E. Karasz, W. J. Macknight, E. Martuscelli, *Eur. Polym. J.* **23**, 745 (1987)
7) E. Martuscelli, C. Silvestre, M. L. Addonizio, L. Amelino, *Makromol. Chem.* **187**, 1557 (1986)
8) J. J. Jutier, E. Lemieux, R. E. Prud'homme, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **26**, 1313 (1988)
9) E. J. Moskala, D. F. Varnell, M. M. Coleman, *Polymer* **26**, 228 (1983)
10) B. Vitoux, private communication
11) X. Cao, M. Jiang, T. Y. Yu, *Makromol. Chem.* **190**, 117 (1989)
12) P. G. de Gennes, *"Scaling Concept in Polymer Physics"*, Cornell Univ. Press, Ithaca 1979

A.4. Pervaporation of water-ethanol mixtures through a poly(acrylic acid) gragfted polyethylene membrane. Influence of temperature and nature of counter-ions

Z. H. Ping, Q. T. Nguyen, R. Clément and J. Néel

L. C. P. M. - C. N. R. S., U.A. 494, ENSIC - INPL, 1 rue Grandville, B.P. 451, 54001 Nancy Cedex (France)

Journal of Membrane Science, 48 (1990) 297–308
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam — Printed in The Netherlands

PERVAPORATION OF WATER–ETHANOL MIXTURES THROUGH A POLY(ACRYLIC ACID) GRAFTED POLYETHYLENE MEMBRANE. INFLUENCE OF TEMPERATURE AND NATURE OF COUNTER-IONS

Z.H. PING, Q.T. NGUYEN, R. CLÉMENT and J. NÉEL

L.C.P.M.-C.N.R.S., U.A. 494, ENSIC-INPL, 1, rue Grandville, B.P. 451, 54001 Nancy Cedex (France)

(Received March 15, 1989; accepted in revised form July 17, 1989)

Summary

Both the permeability and the selectivity to water of poly(acrylic acid) grafted polyethylene films increase when the counter-ion is changed from Li^+ to Na^+ or K^+. The acid membrane behaves in a singular manner: high permeability at low water contents, slight selectivity to water for ethanol-rich mixtures, reversal in selectivity at 60 wt.% of water (at 60°C) and slight selectivity to ethanol in water-rich mixtures. Both partial water and ethanol fluxes increase with pervaporation temperature, according to an Arrhenius-like relationship, but with different activation energies. The activation energy for ethanol permeation is always higher than that for water permeation, but both of them decrease with increasing water content and when the counter-ion is changed from Li^+ to Na^+ or K^+. As a consequence, selectivity to water is strongly reduced by an increase in pervaporation temperature, especially for the K^+ membrane. Most of the results can be interpreted on the basis of the extent of ionization of the carboxylate groups, and the effects of swelling on the activation energy.

Introduction

The dehydration of organic solvents by pervaporation or vapour permeation through membranes is attracting increasing interest in industry. Composite membranes with a thin, dense layer made of poly(vinyl alcohol) appear to be reliable for such applications. Dense poly(vinyl alcohol) shows excellent selectivity towards water in organic solvents, but rather low permeability to mixtures containing small amounts of water. Recent studies have shown that ionomer membranes perform well in the dehydration of organic solvents, and that the membrane characteristics can be altered by loading the same membrane with different counter-ions [1–4].

Membrane properties therefore seem to be related to the behaviour of solvent molecules in the vicinity of ion pairs in the membrane [3–5]. When designing a membrane for a given application, it is very important to know how

0376-7388/90/$03.50 © 1990 Elsevier Science Publishers B.V.

its characteristics vary with the composition and temperature of the feed mixture [7,8]. There is very little information available on the way in which the activation energy of permeation of the different components in the mixture is influenced by the nature of the counter-ions [9]. As it is possible, from a given starting material, to obtain samples which differ from each other only in the nature of the cations associated with the carboxylate groups fixed on the membrane, such data could possibly give some insight into the influence of the chemical properties of the membrane on pervaporative transport. The present work aims to study the behaviour of an ionomer membrane composed of poly(acrylic acid) grafted onto a polyethylene matrix. A single membrane was modified by loading with different alkali ions, and was studied in the pervaporation of water–ethanol mixtures at different temperatures. A reference polyethylene film was studied under the same conditions in order to determine the transport properties of the hydrocarbon matrix of the membrane.

Experimental

Membrane

The ionomer membrane, made by radiation grafting of acrylic acid onto polyethylene films, was kindly provided by the Acome Corporation (France). The membrane was designed for use as a separator in batteries. In the dry state, it is 35 μm thick and has an exchange capacity of 3 eq/kg. The membrane was prepared in two steps: first by electron-beam irradiation of a polyethylene film, followed by radical grafting of acrylic acid from aqueous solutions containing Mohr's salt to prevent homopolymerization outside the films [7].

The chemical structure of such a membrane may be schematically represented as follows:

$$(CH_2\text{–}CH_2)_x\text{–}(CH_2\text{–}CH)_y[CH_2\text{–}CH(COOH)\text{–}]_z$$

where x, y and z may vary along the polymer chain. The polyethylene film was grafted throughout the matrix, i.e. the grafting is effective right to the core of the film.

The protons of the poly(acrylic acid) grafts can be exchanged by soaking the acid membrane in an aqueous molar solution of the desired alkaline hydroxide at room temperature. The number of times the sample was submitted to repeated ion exchanges was limited, and no significant change in the membrane properties was observed.

The polyethylene film used as base material for grafting was 20 μm thick and contained no ion exchange groups.

Pervaporation procedure

Vacuum pervaporation experiments were performed with two different types of testing apparatus. Most of the results were obtained with an automated

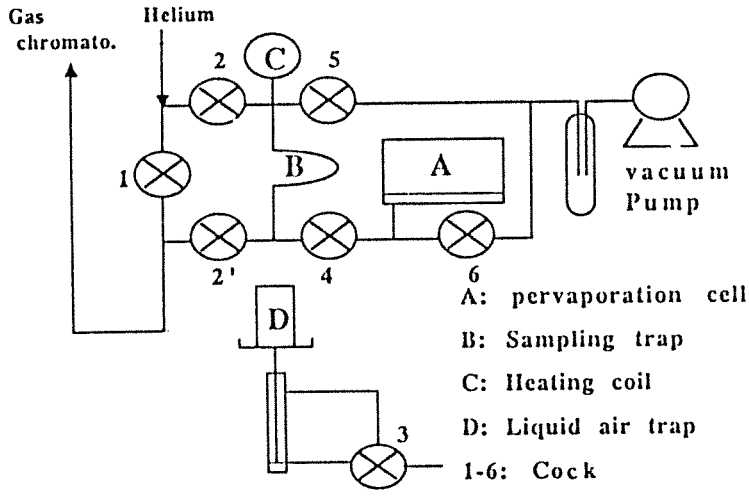


Fig. 1. Automated pervaporation apparatus.

apparatus (Fig. 1), in which the permeate extracted into vacuum was condensed in a cooled copper loop for a time period which was automatically adjusted by computer. Characteristics are rapidly and reliably obtained with the automated apparatus, since there is no loss due to evaporation or to adherence of the condensate to the wall of the cold traps. The classical pervaporation technique was also used in order to check the absolute values of permeation flux.

From the measured permeation flux and permeate composition, the partial permeation fluxes of water and ethanol are calculated. The activation energy of permeation of each solvent is calculated from the slope of the Arrhenius plot.

Results and discussion

Pervaporation

Influence of counter-ions

The variations of permeation flux of water and ethanol as a function of water content for membranes loaded with different counter-ions are shown in Fig. 2. The acid membrane (H^+ as counter-ion) behaves in a different way to all the other membranes; it shows much higher permeability to ethanol, particularly in ethanol-rich mixtures (Fig. 2a), and a smaller increase in permeability with increasing water content in the feed than the same membrane loaded with alkali ions (Fig. 2b). The acid membrane was the only one to show a pseudo-azeotropic point, i.e. the membrane, which was selective to water at low water content, became selective to ethanol at high water content, whereas all the other membranes were selective to water over the whole concentration range). The feed water content at which the reversal in selectivity occurred was 80

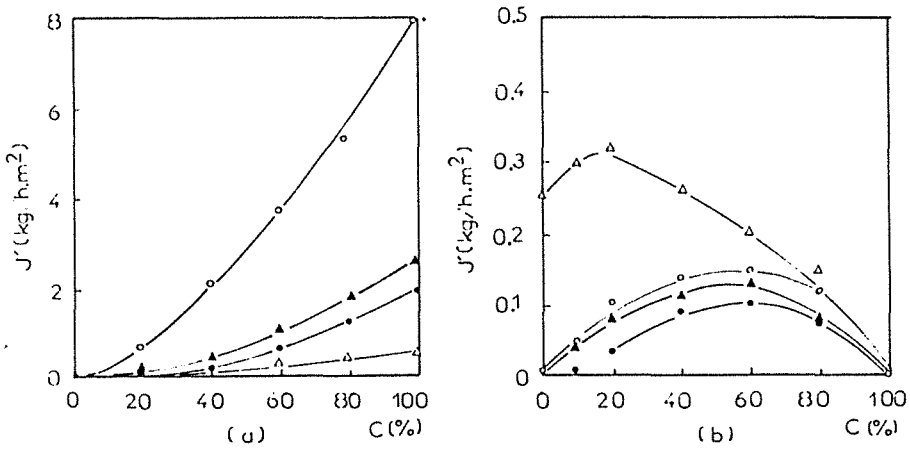


Fig. 2. Partial permeation fluxes, J', of water (a) and ethanol (b) as a function of water content, C, in the feed for membranes loaded with different counter-ions at 30°C. K^+ (○); Na^+ (▲); Li^+ (●); H^+ (△).

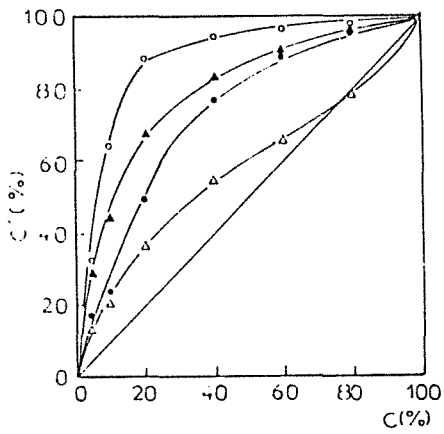


Fig. 3. Water content in the permeate (C') versus water content in the feed (C) at 30°C. K^+ (○); Na^+ (▲); Li^+ (●); H^+ (△).

wt.% at a pervaporation temperature of 30°C (Fig. 3), but only 60 wt.% at 60°C. The singular behaviour of the acidic membrane can be attributed to the weak ionic character of acrylic acid (see general discussion).

If one examines both the pervaporation fluxes and the water content in the permeate (i.e. the selectivity of the membranes to water), the membrane loaded with potassium ions appears to be both more selective and more permeable than any other membrane, except the acid membrane, which is more permeable than the potassium membrane at low water contents (Figs. 2 and 3). This is an interesting feature, since there is none of the trade-off between selectivity and permeability that is usually observed with membranes made of different materials. Increasing selectivity is obtained with the following sequence of counter-ions: $H^+ < Li^+ < Na^+ < K^+$, as already observed in the case of sulphonate membranes [1,3,4]. But, in contrast to sulphonate membranes, the

permeability, instead of decreasing, increases according to the same sequence. These results will be analysed in the general discussion.

Influence of pervaporation temperature

As the pervaporation temperature increases, the total flux for a given feed mixture increases. The variation of total flux as a function of the reciprocal of the absolute temperature is generally linear, and an apparent activation energy can be drawn from the slope of this Arrhenius-like plot [8]. It was found that this relationship also exists for the partial permeation fluxes of water and ethanol, for different forms of the membrane (Fig. 4) and for different compositions of the liquid mixture (Tables 1 and 2).

A major point is that the activation energy for ethanol permeation is always higher than that for water permeation, whatever the nature of the counterions. It should be noted that the activation energies for an industrial composite membrane with poly(vinyl alcohol) as the active layer, measured under identical conditions, are the same for water and for alcohol (Tables 1 and 2).

It could be suggested that this difference in activation energy is due to the heterogeneous nature of the current membrane, which is composed of poly(acrylic acid) chains grafted to a number of sites of the polyethylene network [7]. However, Cabasso et al. [3] reported an identical activation energy for alcohol and water in the case of a membrane well known for its heterogeneous nature, the Nafion® membrane [5]. On the other hand, the membrane obtained by chemical sulphonation of polyethylene film, which can be considered to be homogeneous, exhibits an activation energy much higher for ethanol than for water [8]. It has been suggested that alcohol and water do not permeate through the same regions of the membrane, e.g. that water permeates

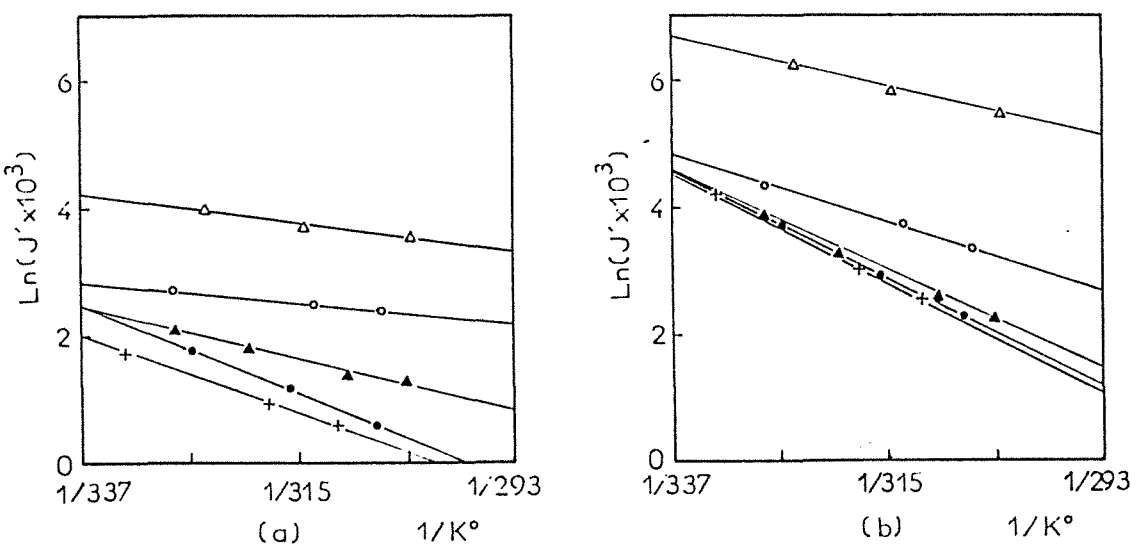


Fig. 4. Activation energy of partial water (a) and ethanol (b) permeation fluxes at 5 wt.% water content in the feed for different membranes. K^+ (○); Na^+ (▲); Li^+ (●); H^+ (△); PE (+).

TABLE 1

Activation energy of partial water flux at different water contents in the feed and for different membranes

Membrane or ion	E_w (kcal/mol)		
	5%	10%	30%
K^+	3	1	0
Na^+	8	6	0
Li^+	14	9	3
H^+	5	5	7
PE[a]	12	–	–
PVA[b]	30	17	–

[a]Polyethylene membrane, 20 μm.
[b]Poly(vinyl alcohol) membrane, 4 μm.

TABLE 2

Activation energy of partial ethanol flux at different water contents in the feed and for different membranes

Membrane or ion	E_e (kcal/mol)		
	5%	10%	30%
K^+	11	8	9
Na^+	15	12	8
Li^+	17	12	8
H^+	8	7	8
PE[a]	17	–	–
PVA[b]	30	17	–

[a,b]See Table 1.

preferentially through the hydrophilic ionic part, and alcohol permeates through the hydrophobic polyethylene part [3]. In order to clarify this point, we determined the activation energies for water and ethanol through the original polyethylene film, and found a higher activation energy for ethanol than for water, although a polyethylene film does not contain zones with different chemical affinities (Tables 1 and 2). It therefore seems that the activation energy of permeation is related to the molecular mechanism of permeation rather than directly to physical zones. If the sorption contribution to the permeation energy was low [10,11], the difference in activation energy would result from the diffusion process, i.e. from the difference in the energy barrier for ethanol diffusion.

The activation energy for permeation of both water and ethanol at the three compositions studied decreases as the counter-ion is changed from Li^+ to Na^+

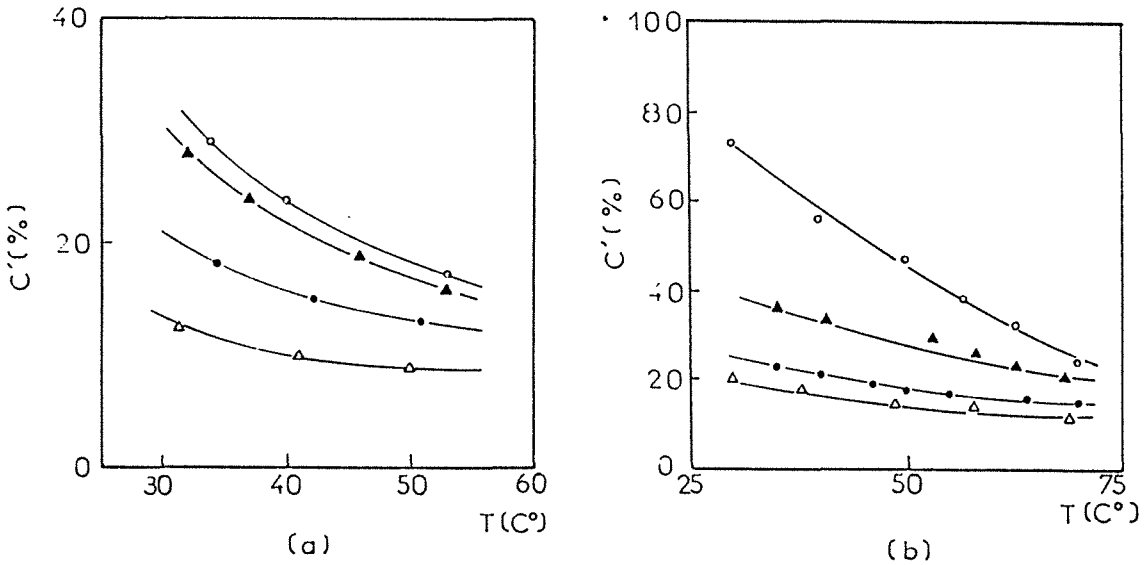


Fig. 5. Water content in the permeate versus temperature of pervaporation for the 5:95 (a) and 10:90 (b) water-ethanol mixtures and for membranes loaded with different counter-ions. K^+ (○); Na^+ (▲); Li^+ (●); H^+ (△).

and K^+ (Tables 1 and 2). At a given composition, the acid membrane exhibits the lowest activation energy for ethanol permeation, among all the membranes. Its activation energy for water permeation is low compared with that of all the other membranes except the potassium membrane, which shows the lowest activation energy. In the series of membranes, the pure polyethylene and the lithium membranes show the highest activation energy for ethanol pervaporation in the low water content range (Table 2).

Examination of the change in permeate water content with temperature for a given composition shows that the selectivity to water decreases significantly with increasing temperature (Fig. 5). The decrease is sharper for the potassium membrane than for Na^+ and Li^+ membranes. It can easily be shown that the variation in water content in the permeate is related to the difference in activation energies for water and ethanol. The permeate water content, C', is defined as the ratio of partial water flux to the sum of the partial water and ethanol fluxes, whose variations with temperature are represented by the Arrhenius law:

$$C' = \frac{J_w^\circ \exp\left[-\frac{E_w}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_R}\right)\right]}{J_w^\circ \exp\left[-\frac{E_w}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_R}\right)\right] + J_e^\circ \exp\left[-\frac{E_e}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_R}\right)\right]} \quad (1)$$

which can be written in simplified form:

$$C' = \frac{1}{1 + \frac{J_e^\circ}{J_w^\circ} \exp\left(-\frac{E_e - E_w}{RT}\right)} \quad (2)$$

where J_w° and J_e° are, respectively, the water and ethanol fluxes at the reference temperature of pervaporation (T_R, K), E_w and E_e are the respective activation energies for water and ethanol permeation (kcal/mol), R is the ideal gas constant and T is the temperature (in K) of pervaporation. Equation (2) indicates that, the higher is the value of the difference between the activation energies for ethanol and water permeations, the faster is the decrease in the water content in the permeate (C') with increasing temperature.

Table 3 gives the values of the difference ($E_e - E_w$) for membranes loaded with different counter-ions at three compositions of the mixture. The observed faster decrease in selectivity with increasing temperature when the counter-ion is changed from Li^+ to Na^+ or K^+ (Fig. 3) corresponds well with the increasing difference in the activation energy for permeation of ethanol and of water (Table 3).

Concerning the change in the activation energy with the composition of the feed mixture, the higher the water content, the lower the activation energies for water and ethanol permeation (Tables 1 and 2). This behaviour can be attributed to the increase in swelling of the membranes at increasing water content, which results in a lowering of the energetic barrier for diffusion owing to the plasticization of the polymer by the swelling agents. The lowering of activation energy due to swelling is even observed for probe molecules [11] at very low concentrations in water–ethanol mixtures, thus confirming the proposed interpretation. In the case of the acid membrane, as the membrane has a lower affinity to water, the increase in water content does not lead to any appreciable decrease in the activation energy (Tables 1 and 2); in other words,

TABLE 3

Difference ($E_e - E_w$) at different water contents in the feed for different membranes

Membrane or ion	$E_e - E_w$ (kcal/mol)		
	5%	10%	30%
K^+	8	7	9
Na^+	7	6	8
Li^+	3	4	5
H^+	3	2	6
PE[a]	5	–	–
PVA[b]	0	0	–

[a,b]See Table 1.

water has little plasticizing effect on this membrane. This behaviour is consistent with the relative constancy of the fluxes through the acid membrane compared with those through salt membranes.

General discussion on the physico-chemical mechanism of observed behaviour

Because of the complexity of the transport mechanism in the pervaporation of liquid mixtures, the analyses based exclusively on pervaporation data are necessarily more or less speculative. Schematically, the transport mechanism involves a sorption phenomenon and a diffusion phenomenon of the solvents in the membrane. For this reason, complementary studies (sorption, diffusion, infrared spectroscopy, conductimetry) have been performed in order to obtain partial but more easily analysed information on the system. The results of these physico-chemical studies will be published in a further paper. The key feature which is evidenced by these studies is the change in ionization of the carboxylic groups, dependent on the nature of the counter-ion and the composition, nature and, finally, the temperature of the liquid mixtures. The extent to which the carboxylic groups undergo ionization in a given medium increases according to the following sequence of counter-ions: $H^+ < Li^+ < Na^+ < K^+$; i.e. the population of separate ions, compared to the population of ion pairs in the membrane medium, increases according to the same sequence. On the other hand, these studies also showed that (i) the affinity of the ion pairs to water is higher than to ethanol and (ii) the dissociated ions (COO^- and M^+) exhibit stronger interactions than the non-dissociated ion-pairs (COO^- and M^+), in which the bare ions are in close contact with each other. The increase in both permeability and selectivity observed at any composition when the counter-ion is changed from Li^+ to Na^+ or K^+ can thus be explained by an increase in the degree of ionization of the alkaline carboxylate groups, and the consequent increase in solvent uptake, especially for water. In a similar manner, the improvement in permeability at higher water content can be attributed to the increase in the population of ionized carboxylates, and therefore in the extent of swelling, with increasing water content.

The singular behaviour of the carboxylic acid membrane can be interpreted on the basis of the weak acidic character of the acrylic grafts. The acrylic acid remains essentially non-ionized in the mixture and even in pure water ($K_a = 5.6 \times 10^{-5}$ at 25°C). The non-ionized carboxylic groups are usually involved in inter-group hydrogen bonding in media of low dielectric constant. In the presence of solvents possessing hydrogen bonding ability, such as water and ethanol, solvent sorption occurs due to cross hydrogen bonding between carboxylic acid groups and solvents. The fact that the permeate is enriched in the solvent presenting the higher activity (water in ethanol-rich mixtures, ethanol in water-rich mixtures) indicates that the permeability of the acid membrane to water and ethanol is equivalent, which is a situation confirmed by the result for pure water and pure ethanol pervaporation.

Another point concerns the contribution of polyethylene chains to the transport of solvent molecules. When pervaporation was performed on ungrafted polyethylene film, a substantial permeation flux was observed for ethanol (3×10^{-3} kg/hr-m^2 for the 20 μm thick membrane at 30°C), whereas the water permeability was very low (ca. 0.5×10^{-3} kg/hr-m^2). It should be noted that, according to different authors [12,13], grafted polyethylene is composed of a polyethylene network with polyacid grafts of various lengths dispersed in the polyethylene matrix. Thus the grafted membrane may be regarded as a two-phase material (due to the non-compatibility of the two types of chains), through which permeation can occur. From our pervaporation results, it is quite clear that water permeation through salt membranes occurs mainly through the ionized zones: their water fluxes increase rapidly with the water content (Fig. 2a) from a value close to that of the polyethylene membrane (Table 4, first column), while the water flux through the polyethylene membrane does not change very much with the water content. However, one might question whether the ethanol flux through the alkaline carboxylate membranes is due mainly to permeation through the polyethylene matrix or through the ionic zones.

Elements of the answer are obtained, first, from the comparison of the ethanol flux through the polyethylene film with that through different carboxylate membranes, and secondly, from the change in the activation energy for water and ethanol permeations relative to the water content. As the hydrophobic polyethylene phase of the grafted membrane would remain essentially unchanged by the enrichment of the feed in water (as shown by the constancy of the fluxes of the dense polyethylene film in the range 0–10 wt.% of water), the strong increase in the ethanol fluxes through the lithium, sodium or potassium membranes in the same concentration range, from a value close to that obtained through the polyethylene film (Table 4, fourth column), suggests an increasing contribution of the ionic zones to the permeation of ethanol with increasing water content.

On the other hand, the activation energy for ethanol permeation decreases

TABLE 4

Partial water and ethanol permeation fluxes (J') in the permeate and activation energy in pervaporation for different membranes. Water content in feed = 5 wt.%

Counter-ion	$J'_{water}\times10^3$ (kg/hr-m^2)			$J'_{ethanol}\times10^3$ (kg/hr-m^2)			E_a (kcal/mol)	
	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C	H_2O	Ethanol
K^+	9.8	11.6	13.7	20.3	35.7	63.7	3	11
Na^+	2.8	4.27	6.34	7.0	15.8	32.9	8	15
Li^+	1.1	2.5	4.9	5.6	14.0	32.2	14	17
H^+	30.8	39.2	49.4	208.6	315.0	463.8	5	8

much less with increasing water content than that for water permeation (Fig. 2b). The activation energy of ethanol permeation, [which at low water content is close to that of ethanol permeation through the polyethylene film (Table 2), particularly in the case of the Li^+ membrane] is less sensitive to water enrichment, due to the relative inertness of the polyethylene matrix to the water content. Only the part of the transport taking place in the ionic regions would be enhanced by the increase in swelling due to higher water content. In agreement with the explanation based on plasticization by swelling, the water permeation, which probably occurs through ionic regions, has an activation energy which is very sensitive to the increase in swelling of the ionic regions (i.e. lowering of the energetic barrier for diffusion) upon water enrichment of the feed. These results therefore argue for a transport of ethanol mainly in the polyethylene matrix at low water content, with increasing contribution of the transport through ionic regions with increasing water content. The latter contribution is greater for the potassium membrane than for the sodium and the lithium membrane, probably due to the more extensive swelling of the potassium membrane.

The difference in the activation energies for permeation through the lithium, sodium and potassium membranes may be explained on the same basis: the potassium type swells the most (as confirmed experimentally) and therefore poses the lowest energetic barrier to the transport, followed by the sodium and the lithium membranes.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Société Acome for providing the membranes, and the Direction of Electricité de France for financial support.

References

1 A. Wenzlaff, K.W. Böddeker and K. Hattenbach, Pervaporation of water-ethanol mixture through ion-exchange membranes, J. Membrane Sci., 22 (1985) 333.
2 I. Cabasso and Z.Z. Liu, The permselectivity of ion-exchange membranes for non-electrolyte liquid mixtures. I. Separation of alcohol/water mixtures with Nafion hollow fiber membranes, J. Membrane Sci., 24 (1985) 101.
3 I. Cabasso, Z.Z. Liu and T. Mackenzie, The permselectivity of ion-exchange membranes for non-electrolyte liquid mixtures. II. The effect of counterions, J. Membrane Sci., 28 (1986) 109.
4 R. François, Q.T. Nguyen and J. Néel, Use of ionic membranes in the fractionation of water-alcohol mixtures by the pervaporation process, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 23 (1989) 421.
5 T.D. Gierke, G.E. Munn and F.C. Wilson, The morphology in Nafion Perfluoronated membrane products, as determined by wide- and small-angle X-ray studies, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 19 (1981) 1687.

6 B.Y. Levy, A. Jenard and H.D. Hurwitz, Infrared investigation of ionic hydration in ion-exchange membranes, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 76 (1980) 2558.
7 I. Ishigaki, T. Sugo, K. Senoo, T. Okada, J. Okomoto and S. Machi, Graft polymerization of acrylic acid onto polethylene film by preirradiation method. Parts I and II, J. Appl. Polym. Sci., 27 (1982) 1033, 1043.
8 P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefonwicz, G. Morel and J. Néel, Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto poly (tetrafluoroethylene) films. I. Some factors determining pervaporation rate and selectivity, J. Appl. Polym. Sci., 18 (1974) 351.
9 I. Cabasso and E. Korngold, On the separation of alcohol/water mixtures by ion-exchange poly(ethylene) membranes, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 23 (1985) 577.
10 I. Cabasso, J. Jagur-Grodzinski and D. Vofsi, Polymer alloys of polyphosphonates and acetyl cellulose. IV. Separation of benzene, cyclohexene and cylcohexane, J. Appl. Polym. Sci., 18 (1974) 2137.
11 Q.T. Nguyen, Investigation of the transport properties of low molecular weight molecules through a cuprophan membrane. Part I. Dialysis and ultrafiltration, to be published.
12 J.K. Rieke, G.M. Hart and F.L. Saunders, Graft copolymers of polyethylene and acrylic acid, J. Polym. Sci., Part C, 4 (1964) 589.
13 Y. Nakano, H. Omichi and W.J. MacKnight, Dynamic mechanical properties of methacrylic acid-grafted polyethylene films, J. Appl. Polym. Sci., 29 (1984) 1041.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

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

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame ESCOUBES Marcelle, Directeur de Recherche CRNS, Université Claude Bernard Villeurbanne,

Monsieur RAULT Jacques, Directeur de Recherche, Université Paris Sud.

I·N·P LORRAINE

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

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

Monsieur PING Zhenghua

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

"Déshydratation des alcools par pervaporation sur membranes hydrophiles - Relations entre la nature et la structure des matériaux membranaires et le pouvoir séparateur des films"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GENIE DES PROCEDES"**

Fait à Vandoeuvre le, **1° Février 1994**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE NANCY

TEL. 33/83.59.59.59
FAX. 33/83.59.59.55