



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>

1360315159

03INPL001N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLECULAIRE

Ecole Doctorale : Science et Ingénierie - Ressources Procédés Produits Environnement

[M] 2003 TOUCHAL, S.

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés

Soutenue publiquement le 06 janvier 2003

par

Samira TOUCHAL

SYNTHESES DE NOUVEAUX

MATERIAUX POLYMERES HYDROSOLUBLES

APPLICATION A LA SEPARATION DE MELANGES DE SOLVANTS

ORGANIQUES DE TYPE ALCOOL / ETHER PAR PERVAPORATION

MEMBRES DU JURY

Président : Monsieur D. SACCO

Rapporteurs : Monsieur Q.T. NGUYEN

Monsieur J.J. VILLENAVE

Examineurs: Monsieur D. ROIZARD

Monsieur L. PERRIN

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

À mes Parents ...

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy dirigé par Madame Edith Dellacherie, Professeur.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Denis Roizard, Chargé de Recherche, pour avoir accepté de prendre la relève de la direction de cette thèse, d'avoir corrigé ce manuscrit et d'avoir mené à terme cette étude. Je le remercie aussi pour les conseils qu'il m'a prodigués au cours de ce travail. Je remercie Monsieur Laurent Perrin, Maître de Conférences, pour avoir co-dirigé ce travail, d'avoir été disponible aux multiples questions posées, pour la partie expérimentale des mesures de sorption en phase vapeur et pour sa bonne humeur.

Je tiens à remercier Messieurs Quang-Trong Nguyen et Jean-Jacques Villenave, Professeurs, pour avoir accepté de juger ce travail en étant les rapporteurs de ce manuscrit et je tiens à saluer leurs disponibilités exemplaires. Je remercie plus particulièrement Monsieur Jean-Jacques Villenave, Professeur, déjà directeur de mon stage de DEA d'avoir accepté d'être rapporteur une seconde fois de mon travail. Que Monsieur Daniel Sacco, Professeur, reçoive ici mes remerciements pour avoir accepté de présider au jury de thèse.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Jean-Noël Jaubert, Maître de Conférences, magicien des données thermodynamiques, qui a été disponible pour répondre à mes multiples questions ; Monsieur André Vicherat, Ingénieur de Recherche, responsable des analyses RMN du laboratoire pour les multiples discussions sur les spectres et leurs analyses ; sans lui, beaucoup de subtilités de caractérisation liées à la spectroscopie RMN seraient passées à la trappe ; Monsieur Pierre Mutzenhardt, Maître de Conférences, pour m'avoir permis de caractériser certains produits sur un appareil de l'Université Nancy I ; Monsieur Henri Lenda, Technicien, pour sa disponibilité et surtout sa rigueur au travail qui ne laisse planer aucun doute sur les résultats transmis ; Monsieur Gérard Delaveau, verrier à la retraite aujourd'hui, sans qui certaines manipulations expérimentales n'auraient pu être exécutées aussi rapidement ; je tiens aussi à remercier le personnel technique de l'atelier du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, dirigé par Monsieur René Lorrain, qui a toujours été rapide dans l'exécution de pièces, essentielles au fonctionnement des expériences de pervaporation ; Monsieur Serge Etienne, Professeur, pour m'avoir permis d'utiliser l'appareil d'analyse enthalpique différentielle de l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux ; Madame Marie-Christine Grassiot, Technicienne, pour les analyses de masses molaires.

Je remercie spécialement Monsieur Robert Clément, Maître de Conférences, pour sa disponibilité tout au long de ce travail de thèse, tant pour des questions relatives à la partie synthèse de ce mémoire, que pour les conseils donnés et les corrections qu'il a acceptées de faire.

J'associe à ces remerciements toutes les personnes qui m'ont apporté aide et soutien au laboratoire comme Mariàngels, Dasha, Florent, mais aussi Akim, Dominique, Jeannine, Frédéric, Alexandra, Philippe, Jean-Marie, Nicolas, Guillain... Je les remercie pour l'ambiance qu'ils font régner au laboratoire.

Abréviations et symboles

Liste des symboles

a_i^C	Partie combinatoire de l'activité (modèle UNIQUAC)
a_i^{FV}	Activité de l'espèce i (modèle UNIQUAC FV)
c_i'	Concentration massique de l'espèce i dans le pervaporat (%)
$\overline{DP}_n$	Degré de polymérisation moyen en nombre
a_i^{HB}	Activité de l'espèce i (modèle UNIQUAC HB)
a_i	Activité thermodynamique de l'espèce i
C_i	Concentration massique de l'espèce i dans la charge (%)
E_a	Energie d'activation
f	Force de frottement
F_i	Force motrice de l'espèce i
G	Taux de gonflement (g/100 g)
J	Flux de matière global pour une épaisseur de 5 μm (kg/h.m ²)
J_i	Flux partiel de l'espèce i pour une épaisseur de 5 μm (kg/h.m ²)
k_s, k_p	Constantes d'affinité du modèle ENSIC
m	Masse de liquide sorbé
m_0	Masse de polymère sec
M_c	Masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation (g/mol)
M_n	Masse moléculaire moyenne en nombre (g/mol)
M_w	Masse moléculaire moyenne en poids (g/mol)
q_i'	paramètre de surface modifié du solvant pur i (modèle UNIQUAC)
R	Constante des gaz parfaits
u_i	Mobilité de l'espèce i
UNIQUAC	UNIversal-QUAsi Chemical
V_i	Volume molaire partiel du composé i (m ³ /mol)
Z	Nombre de coordination

Liste des symboles grecs

θ_i'	Fraction surfacique modifiée (modèle UNIQUAC)
θ_i	Fraction surfacique (modèle UNIQUAC)
ϕ_i	Fraction volumique occupée par le composé i
μ_i^0	Potentiel chimique de référence de l'espèce i (J/mol)
μ_i	Potentiel chimique de l'espèce i (J/mol)
α	Facteur de séparation
β	Facteur d'enrichissement
χ	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins (système binaire)
χ_{ij}	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins (système ternaire)
δ	Déplacement chimique (ppm)
γ_i	Coefficient d'activité de l'espèce i
ρ_i	Masse volumique du composé i
τ_{ij}	Paramètre d'interaction binaire (modèle UNIQUAC)

Liste des abréviations utilisées pour le rapport

$\overline{M}_n$	Masse molaire en nombre (g/mol)
$\overline{M}_w$	Masse molaire en poids (g/mol)
$\overline{DP}_n$	Degré de polymérisation
2-PrOH	2-propanol
ACVA	Acide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique
AIBN	2,2'-azobisisobutyronitrile
copo(DMA-NVP)	Poly(N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide)-co-N-vinylpyrrolidinone)
copo(TMA-NVP)	Poly(méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio)propyl]methacrylamide-co-N-vinylpyrrolidinone)
DMA	N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide)
DMF	N,N-diméthylformamide
DMS	Sulfate de diméthyle
ETBE	Ethyl-tert-butyl éther
EtOH	Ethanol
iPr2O	Di-isopropyl éther
KBr	Bromure de potassium
MEK	Ethylméthylcétone (ou butan-2-one)
MeOH	Méthanol
MTBE	Tert-butyl-méthyl éther
Na ₂ S ₂ O ₅	Métabisulfite de sodium
Na ₂ S ₂ O ₈	Persulfate de sodium
NVP	N-vinylpyrrolidinone
Poly(TMA)	Poly(méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio)propyl]methacrylamide)
PVP	Poly(N-vinylpyrrolidinone)
TMA	Méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio)propyl]methacrylamide

Liste des abréviations utilisés pour la bibliographie

CA	Acétate de cellulose
CAB	Acétate butyrate de cellulose
CAP	Acétate propionate de cellulose
CN	Nitrate de cellulose
CTA	Tri-acétate de cellulose
DMAEMA	Diméthyl-amino éthylméthacrylate
EGDMA	Ethylène glycol diméthacrylate
IPN	Réseaux Inter-Pénétrés
PE	Polyéthylène
PEG	Poly éthylène glycol
PEG200DMA	Poly Ethylène glycol diméthacrylate
PVA	Alcool Polyvinylique
s-IPN	Semi Inter-Penetrating Networks
TEEMA	Triéthoxy éthyl méthacrylate
VA	Acétate de vinyle

Sommaire

Introduction générale

1

Chapitre I Revue et analyse bibliographique

I.	PROCEDES DE SEPARATION UTILISANT UNE MEMBRANE	6
II.	LA PERVAPORATION	7
1	<i>Historique</i>	7
2	<i>Principe</i>	10
III.	EXAMEN BIBLIOGRAPHIQUE DE LA SEPARATION PAR PERVAPORATION	11
III.I	DESHYDRATATION DE SOLVANTS ORGANIQUES PAR PERVAPORATION	12
III.II	SEPARATION DE MELANGES ORGANIQUES PAR PERVAPORATION	13
1	<i>Introduction</i>	13
2	<i>Séparation de mélanges alcool/éther par pervaporation</i>	14
a)	Séparation de mélange méthanol/tert-butyl-méthyl-éther	15
b)	Séparation de mélange éthanol/éthyl-tert-butyl-éther	16
(i)	Séparation à l'aide de films polymères de type s-IPN et IPN	16
(ii)	Séparation à l'aide de films à base de copolymères à blocs	18
(iii)	Séparation à l'aide de films à base de mélanges de polymères	19
III.III	CONCLUSIONS	22
IV.	RÉFÉRENCES	23

Chapitre II Matériels et méthodes

I.	METHODES DE CARACTERISATIONS	28
I.I	PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	28
1	<i>Viscosimétrie</i>	28
a)	Théorie	28
b)	Mode opératoire	29
c)	Relation de Mark-Houwink	30
2	<i>Test de solubilité</i>	30
I.II	DETERMINATION DES MASSES VOLUMIQUES	30
I.III	ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE	30
1	<i>Généralités</i>	30
2	<i>Mode opératoire</i>	31
I.IV	ANALYSE STRUCTURALE	31
1	<i>Analyse spectroscopique</i>	31
a)	RMN du proton et du carbone ^{13}C	31
b)	Analyse infrarouge	31
2	<i>Détermination des masses molaires par diffusion de la lumière laser multiangle (MALLS)</i>	31
a)	Principe	31
b)	Equipements	32
c)	Conditions expérimentales utilisées	32
I.V	DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES COPOLYMERES ET DES MELANGES D'HOMOPOLYMERES	33
1	<i>Détermination de la composition des copolymères par RMN ^{13}C</i>	33
2	<i>Analyse élémentaire</i>	34
I.VI	MODELISATION DE LA STRUCTURE DES COPOLYMERES	34
1	<i>Rappels cinétiques</i>	34
a)	Rappels sur la cinétique des réactions de copolymérisation	34
b)	Equation de copolymérisation	35
2	<i>Mesure expérimentale des rapports de réactivité</i>	36
a)	Finemann-Ross et Fineman-Ross inversée	36
	Fineman-Ross	36
	Fineman-Ross inversée	36
b)	Kelen-Tüdös	37
c)	Ajustement des paramètres de la courbe d'incorporation	37
3	<i>Quantification de la longueur moyenne des séquences</i>	39

II.	TRANSFERT DE MATIERE DANS UN FILM DENSE	39
II.I	METHODE DE CALCUL DES ACTIVITES PAR LA THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES DE PHASE	40
1	<i>En phase vapeur</i>	40
2	<i>En phase liquide</i>	40
II.II	LA SORPTION ISOTHERME	41
1	<i>La sorption isotherme en phase liquide (mélanges binaires)</i>	41
2	<i>La sorption isotherme en phase vapeur (liquides purs)</i>	43
a)	Description du montage expérimental	43
b)	Description d'une mesure de sorption-désorption	45
	Réalisation d'une sorption	45
	Réalisation d'une désorption complète de l'échantillon	45
II.III	LA PERVAPORATION	45
III.	RÉFÉRENCES	48

Chapitre III Synthèses des polymères

I.	SYNTHESE DES POLYMERES	50
I.I	LA POLY(N-VINYLPYRROLIDINONE) OU PVP	51
I.II	LE POLY(N-[3-(DIMETHYLAMINO)PROPYL]METHACRYLAMIDE) OU POLY(DMA)	54
I.III	LE POLY(METHYL SULFATE DE N-[3-(TRIMETHYLAMMONIO)PROPYL] METHACRYLAMIDE OU POLY(TMA)	55
1	<i>Synthèse en milieu organique</i>	55
2	<i>Synthèse en milieu aqueux</i>	55
3	<i>Caractérisation enthalpique différentielle</i>	56
II.	SYNTHESE DES COPOLYMERES DE LA N-VINYL-PYRROLIDINONE	57
II.I	POLY(N-[3-(DIMETHYLAMINO)PROPYL]METHACRYLAMIDE)-CO-N-VINYL-PYRROLIDINONE) OU COPO(DMA-NVP)	57
1	<i>Détermination de la composition du copo(DMA-NVP) par RMN ¹³C</i>	57
2	<i>Composition du copo(DMA-NVP)</i>	58
3	<i>Détermination des rapports de réactivité</i>	59
	Composition finale du copolymère : discussion	59
4	<i>Longueur moyenne des séquences</i>	60
II.II	LE POLY(METHYL SULFATE DE N-[3-(TRIMETHYLAMMONIO)PROPYL]METHACRYLAMIDE-CO-N-VINYL-PYRROLIDINONE) OU COPO(TMA-NVP)	62
1	<i>Influence de la concentration en amorceur</i>	62
2	<i>Détermination de la composition du copo(TMA-NVP) par RMN ¹³C</i>	62
3	<i>Composition du copolymère</i>	63
4	<i>Rapports de réactivité</i>	64
a)	Calcul à taux de conversion modéré	64
(i)	Fineman-Ross	64
(ii)	Fineman-Ross inversée	65
(iii)	Kelen-Tüdös	65
(iv)	Ajustement des paramètres de la courbe d'incorporation	66
(v)	Discussion	66
(vi)	Compositions en TMA dans le copolymère : discussion	66
b)	Calcul à taux de conversion élevé	68
c)	Conclusion	69
5	<i>Longueur moyenne des séquences</i>	69
6	<i>Masses molaires</i>	71
7	<i>Caractérisation enthalpique différentielle</i>	71
II.III	EFFET DE LA CHARGE CATIONIQUE SUR LA COPOLYMERISATION	72
III.	SOLUBILITE DES MATERIAUX	73
IV.	CONCLUSIONS SUR LA SYNTHESE DES MATERIAUX POLYMERES	74
V.	TRAITEMENT THERMIQUE DE RETICULATION	74
VI.	SOLUBILITE DES MATERIAUX APRES TRAITEMENT THERMIQUE	74

VII.	FILMS A ETUDIER POUR LEURS PROPRIETES DE TRANSPORT	75
VII.I	EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES FILMS	76
VII.II	ANALYSE DES MASSES MOLAIRES	81
VII.III	DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES FILMS PAR RMN ^{13}C	81
VII.IV	ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE	81
VII.V	ANALYSE ELEMENTAIRE	82
VII.VI	DETERMINATION DES MASSES VOLUMIQUES	83
VIII.	CONCLUSIONS SUR LA PREPARATION DES FILMS	83
IX.	RÉFÉRENCES	83

Chapitre IV Propriétés de transport

I.	MECANISME DU TRANSFERT DE MATIERE	85
I.I	APPROCHE THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE	85
I.II	APPROCHE DE STEFAN-MAXWELL	86
II.	GRANDEURS CARACTERISTIQUES ASSOCIEES AU TRANSFERT	87
III.	MODELE DE SORPTION DIFFUSION	89
III.I	SORPTION ISOTHERME	90
1	<i>Modélisation des sorptions de solvants purs</i>	91
a)	Modèles corrélatifs	91
(i)	Cas des systèmes binaires	91
(i)	Modèle de Flory-Huggins	91
(ii)	Modèle de Flory-Rehner	91
(iii)	Modèle ENSIC "ENGaged Species Induced Clustering"	92
(ii)	Cas des systèmes ternaires	92
(i)	Modèle de Flory-Huggins	92
(ii)	Modèle ENSIC	93
b)	Modèle prédictif UNIQUAC	94
(i)	Cas des systèmes binaires	94
(i)	Modèle UNIQUAC	94
(a)	Modèle UNIQUAC-FV	96
(b)	Modèle UNIQUAC-HB	97
(c)	Modèle UNIQUAC-FV+HB	97
(ii)	Cas des systèmes ternaires	98
(i)	Modèle UNIQUAC	98
2	<i>Conclusions</i>	99
IV.	SORPTION D'ETHANOL ET D'ETHYL-TERT-BUTYL ETHER	100
IV.I	INFLUENCE DES PARAMETRES STRUCTURAUX	101
1	<i>Influence de la composition des films</i>	101
a)	Sorption en phase vapeur	101
b)	Sorption en phase liquide	104
2	<i>Influence du type de films : différence copolymère/mélange de polymère</i>	106
a)	Sorption en phase vapeur	106
b)	Sorption en phase liquide	108
IV.II	MODELISATION DES ISOTHERMES EXPERIMENTALES	109
1	<i>Description des systèmes binaires</i>	110
a)	Modèles corrélatifs	110
(i)	Isothermes de sorption par le modèle de Flory-Huggins	110
(ii)	Isothermes de sorption par le modèle de Flory-Rhener	111
(iii)	Isothermes de sorption par le modèle ENSIC	112
(iv)	Conclusions sur les modèles corrélatifs	114
b)	Modèles prédictifs	115
(i)	Modèle UNIQUAC	116
(ii)	Modèle UNIQUAC FV	117
(iii)	Modèle UNIQUAC HB	117
(iv)	Modèle UNIQUAC FV+HB	118
(v)	Conclusions sur les modèles prédictifs	119

2	Description du système ternaire par les modèles semi-prédictifs	120
a)	Modélisation par UNIQUAC et ses dérivés	120
b)	Facteur de couplage du Film A	121
IV.III	CONCLUSIONS SUR L'ETAPE DE SORPTION	122
V.	PERMEATION DE MELANGES ALCOOL-ETHER PAR PERVAPORATION	124
V.I	INFLUENCE DES PARAMETRES STRUCTURAUX DES FILMS	126
1	Mélange éthanol/éthyl-tert-butyl éther	126
a)	Influence de la composition des films	126
(i)	Influence de la composition de la charge	126
(ii)	Influence de la température	130
b)	Influence de la structure des films	132
(i)	Influence de la composition de la charge	132
(ii)	Influence de la température	134
2	Mélange éthanol/di-iso-propyl éther	135
a)	Influence de la composition de la charge	135
b)	Influence de la température	137
V.II	COMPARAISON DES RESULTATS DE PERVAPORATION AVEC LA LITTERATURE	139
V.III	INFLUENCE DES CONSTITUANTS DE LA CHARGE ALCOOL/ETHER	143
1	Influence de l'alcool	143
a)	Influence de l'activité des composés	143
b)	Influence de la température	145
2	Influence de l'éther	146
a)	Influence de l'activité des composés	147
b)	Influence de la température	149
V.IV	CONCLUSIONS SUR LA PERVAPORATION	149
VI.	RÉFÉRENCES	150

Chapitre V Partie expérimentale – Caractérisations

I.	REACTIFS COMMERCIAUX	154
I.I	LA N-VINYLPYRROLIDONE (NVP)	154
a)	Spectroscopie I.R.	154
b)	Spectroscopie RMN ¹ H	155
c)	Spectroscopie RMN ¹³ C	155
I.II	LA N-[3-(DIMETHYLAMINO)PROPYL]METHACRYLAMIDE (DMA)	156
a)	Spectroscopie I.R.	156
b)	Spectroscopie RMN ¹ H	157
c)	Spectroscopie RMN ¹³ C	158
II.	LE METHYL SULFATE DE N-[3-(TRIMETHYLAMMONIO) PROPYL] METHACRYLAMIDE (TMA)	158
II.I	SPECTROSCOPIE I.R.	159
II.II	SPECTROSCOPIE RMN ¹ H	160
II.III	SPECTROSCOPIE RMN ¹³ C	161
III.	LES POLYMERES	161
III.I	LA POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) (PVP)	162
1	Spectroscopie I.R.	162
2	Spectroscopie RMN ¹ H	163
3	Spectroscopie RMN ¹³ C	164
4	Analyse élémentaire	164
III.II	LE POLY(METHYLE SULFATE DE N-[3-(TRIMETHYLAMMONIO) PROPYL]) METHACRYLAMIDE (POLY(TMA))	165
1	Spectroscopie I.R.	165
2	Spectroscopie RMN ¹ H	166
3	Spectroscopie RMN ¹³ C	166
III.III	LE POLY(N-[3-(DIMETHYLAMINO)PROPYL]METHACRYLAMIDE) (POLY(DMA))	167
1	Spectroscopie IR	167
2	Spectroscopie RMN ¹ H	168
3	Spectroscopie RMN ¹³ C	169

IV. LES COPOLYMERES	169
IV.I LE POLY(N-[3-(DIMETHYLAMINO)PROPYL]METHACRYLAMIDE)-CO-N-VINYLPYRROLIDONE) (COPO(DMA-NVP))	169
1 Spectroscopie IR	169
2 Spectroscopie RMN 1H	170
3 Spectroscopie RMN ^{13}C	171
IV.II LE POLY(METHYL SULFATE DE N-[3-(TRIMETHYLAMMONIO)PROPYL]METHACRYLAMIDE-CO-N-VINYLPYRROLIDONE) (COPO(TMA-NVP))	172
1 Spectroscopie I.R.	172
2 Spectroscopie RMN 1H	173
3 Spectroscopie RMN ^{13}C	173
V. FILMS DE POLYMERES	174
VI. SORPTION	175
VII. PERVAPORATION	175
VIII. RÉFÉRENCES	176
<u>Conclusion générale</u>	178
Annexe A : Valeurs des résultats de sorption et de pervaporation	182
Annexe B : Etalonnage du chromatographe d'exclusion stérique	187
Annexe C : Spectres de spectroscopie I.R.	189
Annexe D : Spectres de spectroscopie RMN 1H	204
Annexe E : Spectres de spectroscopie RMN ^{13}C	213
Annexe F : Caractéristiques et représentations des alcools et des éthers	222

Introduction générale

La pervaporation est une méthode de séparation par membranes qui permet de fractionner les mélanges liquides difficiles à traiter (exemple : les azéotropes) par des méthodes conventionnelles telle que la distillation. Le principe de cette séparation consiste à vaporiser une partie du mélange à fractionner à travers une membrane non-poreuse. Cette dernière est le plus souvent formée d'un polymère convenablement choisi; son épaisseur peut-être de l'ordre de quelques micromètres à l'échelle industrielle et d'une centaine de micromètres à l'échelle du laboratoire. Les faibles épaisseurs favorisent d'importants flux de matière à travers les membranes. Récemment, l'utilisation de matériaux inorganiques a aussi fait son apparition en pervaporation. Dans ce cas, les membranes minérales utilisées permettent un transfert des petites molécules, comme l'eau ou le méthanol. Ceci est réalisé grâce aux structures micro-poreuses régulières (taille des pores de l'ordre du nanomètre) et aux adsorptions sélectives de ces membranes. Les membranes zéolithes par exemple, sont utilisées pour la déshydratation des alcools [1-3], des hydrocarbures isomères [4] ou aromatiques [5].

Depuis les années 1970, la pervaporation a été étudiée en détails puis appliquée industriellement, au début des années 80, à la préparation d'éthanol de très haute pureté et plus généralement à la déshydratation de solvants organiques. Les déshydratations ont été principalement effectuées avec des polymères comportant des motifs hydrophiles, comme l'alcool polyvinylique (PVA) ou les acétates de cellulose [6,7]. La pervaporation offre en effet un moyen de séparation non-polluant et économique pour les mélanges azéotropiques, qui sont des limites infranchissables pour la distillation classique sans la nécessité d'ajouter un tiers corps pour le passage de l'azéotrope : par exemple la purification de l'éthanol anhydre par distillation nécessite l'ajout d'un tiers corps, le benzène. Mais la pervaporation peut aussi être employée pour la séparation de mélanges de solvants totalement organiques.

Des recherches fondamentales liées à la connaissance des processus élémentaires du transfert de matière par pervaporation ont déjà été effectuées au Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire (LCPM) [8] et ont apporté une contribution particulièrement importante pour la séparation de mélanges eau / solvant organique [9,10] et solvant organique/solvant organique [11,12].

Au niveau du laboratoire, la pervaporation est d'abord une méthode d'étude fondamentale qui permet de caractériser les interactions physico-chimiques entre polymère et petites molécules ; ces interactions gouvernent la perméation à travers le film polymère. L'étude et le développement des séparations des mélanges totalement organiques, comparativement à la séparation des mélanges hydro-organiques, sont bien moins importants. Pourtant, de nombreux travaux concernant ce domaine sous forme de brevets ayant comme sujet les séparations de mélanges issus de l'industrie pétrolière ont été publiés [13,14].

Depuis les années 90, la séparation de mélanges totalement organiques par pervaporation a connu un nouvel intérêt en Europe. Par exemple, l'une des premières collaborations du laboratoire avec l'Institut Français du Pétrole, date de 1991. Elle concernait le problème de l'extraction de l'éthanol dans les mélanges de type éthanol/éthyl-tert-butyl éther, ETBE [15,16]. Cet éther est un promoteur d'indice d'octane destiné à être commercialisé en Europe en remplacement des additifs au plomb. Une des causes de pollution

environnementale des carburants à haut indice d'octane vient du tétraéthyle de plomb qui est utilisé comme additif anti-détonnant. Afin de réduire l'émission de ce polluant, les principaux groupes pétrochimiques recherchent activement des substituants du tétraéthyle de plomb capables d'améliorer l'indice d'octane des essences tout en réduisant la pollution due aux moteurs dans l'air ambiant et dans le sol des villes.

L'ETBE est produit industriellement par synthèse chimique selon une réaction équilibrée entre l'isobutène et l'éthanol. Afin de déplacer la réaction, l'éthanol, d'origine agricole, doit être ajouté en excès. La séparation des composants du mélange réactionnel par distillation conduit à une composition azéotrope contenant 21% d'alcool en poids. Afin d'obtenir l'ETBE pur, il faut soit fractionner sous pression réduite pour dépasser la composition azéotrope limitante, soit utiliser la technique de lavage à l'eau. Ces solutions conduisent à un important surcoût de production de l'éther. La pervaporation permet de séparer un tel mélange à moindre coût.

Les films de polymères les plus performants vis-à-vis de la déshydratation des solvants organiques par pervaporation, comme les films de polymères à base d'acétate de cellulose ou d'alcool polyvinylique, sont peu adaptés au fractionnement de mélanges entièrement organiques de type alcool/éther. Il est nécessaire alors pour enrichir les études sur la séparation de ce mélange par pervaporation de trouver des nouveaux matériaux polymères.

Le travail que j'ai entrepris s'inscrit dans ce cadre. L'un des objectifs fixé est de mettre au point des nouveaux matériaux capables de faire de nouveaux films possédant de bonnes performances vis-à-vis du fractionnement du mélange éthanol/éthyl-tert-butyl éther. Mais nous avons aussi cherché à apporter des connaissances supplémentaires qui permettent de mieux comprendre les processus qui se produisent lors du transfert de matière à travers un film dense par pervaporation, pour ce type de mélange particulier. L'originalité de ce travail réside dans l'utilisation de polymères hydrosolubles. En effet, il est de plus en plus demandé aux entreprises de travailler avec des solvants non-polluants de façon à respecter l'environnement. Si on envisage d'utiliser des matériaux polymères pour une mise au point d'une nouvelle membrane, les polymères hydrosolubles seraient d'un avantage certain.

Le mélange de référence éthanol/ETBE étudié dans ce travail est formé de deux composés polaires. L'éthanol est protique et fortement polaire tandis que l'éther est aprotique et de faible polarité. Lors des séparations de mélanges hydro-organiques, il apparaît que la présence de sites basiques au sens de Lewis [17] est nécessaire à une bonne sélectivité du film de polymère vis à vis de l'éthanol, dans la limite où le film de polymère résiste. En effet, les sites basiques permettent la création d'interactions spécifiques de type liaison hydrogène. Ainsi dans le cas d'un mélange totalement organique alcool/éther, la possibilité d'interactions spécifiques entre le polymère et le composé le plus protique du mélange, l'éthanol, devrait aussi favoriser fortement le transfert de ce dernier. Les matériaux devront donc disposer dans leur formulation, de sites basiques pouvant créer des interactions spécifiques avec l'éthanol. Nous avons donc choisi de travailler avec la N-vinyl-pyrrolidinone, pour la présence de son groupement amide qui est un site basique au sens de Lewis : en effet la sélectivité induite par la pyrrolidinone pour l'éthanol est connue.

Nous cherchons aussi à mettre en place un système qui permette de faire l'étude des relations structure/propriétés entre le matériau polymère et les mélanges de type alcool/éther. Pour cela nous avons cherché à obtenir des matériaux polymères *filmogènes hydrosolubles*, permettant à l'échelle du laboratoire, de former des films de l'ordre de 100 μm , et pouvant avoir une structure évolutive progressive et contrôlée du réseau macromoléculaire. Ces structures doivent aussi être résistantes aux différents mélanges alcool/éther avec lesquels ils seraient en contact. Afin de travailler avec un tel « cahier des charges », nous avons choisi d'associer à la pyrrolidinone, un motif de sel d'ammonium quaternaire, qui devrait maintenir a priori le caractère hydrosoluble au matériau et assurer une bonne stabilité en milieu organique. Ces unités de pyrrolidinone et de sel d'ammonium quaternaire seront la base des films de pervaporation étudiés.

En se référant aux travaux précédents [11,16,18,19] sur la mise au point de polymères permselectifs à l'éthanol, il apparaît que différentes méthodes de synthèse sont classiquement utilisées.

- La formation de réseaux interpénétrés ou semi-interpénétrés. Ces matériaux permettent d'associer des polymères non miscibles au sein d'une matrice [15]. Ces réseaux peuvent avoir des structures isotropes ou anisotropes parfois difficiles à caractériser.
- Le greffage ou la modification chimique d'un polymère de départ permettant l'introduction des deux structures chimiques ciblées [16]. Lors de telles étapes, il se produit souvent des réactions secondaires difficiles à contrôler.
- La copolymérisation de monomères [18].
- La synthèse préalable de deux homopolymères portant chacun l'un des motifs souhaités ou leur précurseur direct. Cette synthèse est suivie de la réalisation de matériaux par mélanges (ou alliages) de ces homopolymères de départ [9].

Chacune des méthodes citées a ses propres avantages et inconvénients en ce qui concerne d'une part les propriétés filmogènes des polymères, souvent liées au contrôle du degré de polymérisation des monomères ou à la réticulation des matériaux, et d'autre part en ce qui concerne le contrôle et la caractérisation des microstructures formées. Ce dernier point est fondamental dans le cadre d'une étude centrée sur la mise en évidence de relations propriétés/structures. Seules les deux dernières méthodes de préparation de films citées ont été retenues pour ce travail : la copolymérisation et la synthèse d'homopolymères pour la formation des films. L'utilisation de copolymères et d'homopolymères sera associée à une étude portant sur la polymérisation et la détermination des rapports de réactivité des monomères.

Ce mémoire rapporte l'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de ces objectifs initiaux : il se décompose en deux grandes parties :

- synthèse de nouveaux matériaux hydrosolubles, à base d'entité de N-vinyl-pyrrolidinone et de monomère acrylamide,

- étude et analyse des propriétés de transport des films de polymères, en sorption et en pervaporation en relation avec leurs structures.

Dans un premier chapitre, après un rappel des caractéristiques relatives aux séparations qui mettent en oeuvre des films membranaires, nous présentons la méthode de séparation qui nous intéresse : la pervaporation. Puis, après avoir situé le problème industriel de la séparation des mélanges azéotropiques constitués d'alcool/éther (surtout les mélanges de type éthanol/ETBE), nous présentons l'état de la recherche sur la séparation des mélanges organiques de type alcool/éther, le choix des matériaux étudiés lors de cette thèse et les raisons de ces choix. Sans être un chapitre qui traite de tous les films de polymères utilisés pour de telles séparations, ce premier chapitre a pour ambition d'amener le lecteur à comprendre pour quelles raisons les monomères N-vinyl-pyrrolidinone et acrylamide ont été utilisés lors de ce travail.

Le second chapitre expose les outils et les méthodes utilisés aussi bien pour la synthèse des matériaux que pour l'étude des propriétés de transport.

Le troisième chapitre présente la synthèse des nouveaux matériaux. Cette partie est le centre du travail effectué pour obtenir des polymères originaux dotés de propriétés sélectives pour la séparation de mélanges alcool/éther par pervaporation. Ce chapitre présente aussi la préparation et la caractérisation des films permselectifs utilisés en pervaporation.

Le quatrième chapitre correspond à l'étude du transfert de matière à travers les films dont la préparation aura été décrite précédemment dans le Chapitre III. Nous introduisons les lois et les théories sur le transfert de matière, ainsi que les principaux modèles théoriques utilisés pour traiter les résultats expérimentaux des étapes du transport pervaporatif. Les propriétés de transport des films sont présentées d'abord du point de vue de leurs propriétés de sorption, puis de pervaporation. Ces études ont été menées avec différents mélanges de type alcool / éther qui permettent d'évaluer l'influence du type d'alcool et du type d'éther sur le transfert de matière. Cette étude permet d'apprécier l'influence respective des interactions « polymère / alcool / éther » sur les effets observés en sorption et en pervaporation.

Le cinquième et dernier chapitre rassemble la caractérisation des matériaux nouveaux obtenus lors de ce travail. Les spectres obtenus en spectroscopie infra-rouge et résonance magnétique nucléaire y sont répertoriés. Plus qu'un catalogue des matériaux synthétisés, ce chapitre est le garant de la rigueur du travail présenté.

Références

1. **T. Sano, et al.** *Separation of Ethanol/Water Mixture by Silicalite Membrane on Pervaporation* **J. Membrane Science** 95 p.221 (1994)
2. **M. Kondo, et al.** *Tubular-type pervaporation model with zeolite NaA* **J. Membrane Science** 133 p.133 (1997)
3. **I. Kumakiri, T. Yamaguchi, and S. Nakao** *Preparation of Zeolite A and Faujasite Membranes from a Clear Solution* **Ind. Eng. Chem.** 38 p.4682-4688 (1999)
4. **C.J. Gump, R.D. Noble, and J.L. Falconer** *Separation of hexane isomers through nonzeolite pores in ZSM-5 zeolite membranes* **Ind. Eng. Chem. Res.** 38 p.2775 (1999)

5. **G. Xomeritakis and M. Tsapatsis** *Permeation of aromatic isomer vapors through oriented MFI-type membranes made by secondary growth* **Chem. Mater.** 11 p.875 (1999)
6. **Sander, U.** *Application industrielle du procédé de pervaporation pour la déshydratation de l'alcool* **Actualité Chimique** p.144-150 (1988)
7. **Néel, J.** *Une nouvelle technique de fractionnement par membrane: la pervaporation* **Actualité Chimique** p.135-144 (1988)
8. **Favre, E.** *Modélisation de l'équilibre de sorption et du transfert de matière dans des membranes à base de polydiméthylsiloxane* **Thèse de Doctorat de l'INPL, Nancy** (1994)
9. **Ping, Z.** *Déshydratation d'alcool par pervaporation sur membranes hydrophiles. Relations entre la nature et la structure des matériaux membranaires et le pouvoir séparateur du film* **Thèse de Doctorat de l'INPL, Nancy** (1994)
10. **R. Clément, et al.** *Extraction of organics from aqueous solutions by pervaporation. A novel method for membrane characterization and process design in ethyl acetate separation* **J. Membrane Science** 66 (192) p.203 (1992)
11. **Noezar, I.** *Conception de membranes performantes pour l'extraction d'éthanol de l'éthyltertiobutyl éther par pervaporation - Réalisation et étude de membranes denses et asymétriques à partir d'alliages de polymères* **Thèse INPL, Nancy** (1994)
12. **Nilly, A.** *Etude de la perméation du toluène et du n-heptane dans des réseaux polaires originaux de type polyuréthane. application à leur séparation par pervaporation* **Thèse de Doctorat de l'INPL, Nancy** (1999)
13. **W.S.W. Ho, et al.** *Halogenated polyurethanes* **U.S. Patent 5,028,685** (1991)
14. **Schucker, R.C.** *Thin film composite prepared by deposition from a solution* **U.S. Patent 4,921,611** (1990)
15. **Billard, P.** *Mise au point et études de structures-propriétés de matériaux polymères semi-interpénétrés pour la séparation de mélanges organiques par pervaporation - Application aux cas des mélanges aromatique-alcane et alcool-éther* **Thèse INPL, Nancy** (1999)
16. **Léger, C.** *Conception de membranes de pervaporation et étude des relations structures-propriétés - Membranes denses de type réseaux semi-polymères interpénétrés basées sur les esters celluloseux utilisables pour extraire l'éthanol de l'éthyl tertibutyl éther* **Thèse de Doctorat de l'INPL, Nancy** (1994)
17. **P. Aptel, et al.** *Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto poly(tetrafluoroethylene) films. II. Some factors determining pervaporation rate and selectivity* **J. Appl. Polym. Sci.** 18 p.365-378 (1974)
18. **Jonquière, A.** *Influence de la structure des matériaux et perméants sur les propriétés de sorption et de transfert dans des systèmes polymère/liquides organiques - Application à la séparation par pervaporation de mélanges alcool-éther à l'aide de polyuréthaneimides (PUI) et modélisation du transfert dans le cas d'un système ternaire* **Thèse INPL, Nancy** (1994)
19. **D. Roizard, et al.** *Alcohol/ether Separation by Pervaporation. High Performance Membrane Design* **Separation Science and Technology** 34 (3) p.369-390 (1999)

Chapitre I

Revue et analyse bibliographique

Dans ce premier chapitre, nous exposons brièvement les méthodes les plus connues de séparation à base de membranes. Puis nous donnons un historique de celle qui est étudiée au cours de ce travail, la pervaporation. Ensuite, une revue de l'utilisation de la pervaporation pour la séparation de mélanges type alcool/éther est faite ; plus que l'aspect procédé, c'est le choix des matériaux polymères employés en pervaporation qui est détaillé.

I. Procédés de séparation utilisant une membrane

La migration d'espèces chimiques, observée dans les procédés à membranes, résulte de la migration compétitive de ces entités à travers un film souvent aussi appelé « membrane » dans le texte et la littérature. La vitesse de transport de chacune de ces espèces est gouvernée par différents paramètres qui déterminent localement les flux des composés i et j à séparer. Ces paramètres sont :

- * les forces motrices appliquées : F_i et F_j
- * les mobilités de i et de j : u_i et u_j
- * les concentrations de i et de j dans le polymère : C_i et C_j .

Ainsi les flux de ces espèces peuvent s'écrire en l'absence de phénomène de couplage :

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

A force motrice constante, ces équations montrent que les flux de matière dépendent d'une part de la concentration des espèces dans le polymère, et d'autre part de la diffusion de ces espèces à travers les films.

Les méthodes de séparation à base de membranes sont en général classées suivant la nature des forces motrices, F_i et F_j , qui contrôlent le transport selon qu'elles proviennent des gradients de température, d'activité chimique, de potentiel électrique, de pression, s'exerçant entre les deux faces de la membrane. D'autres types de classements peuvent toutefois être proposés : famille de membrane utilisée, taille des espèces à séparer, nature des phases en présence de part et d'autre de la membrane...

Le Tableau 1, permet de visualiser les différences entre les principaux procédés de séparation utilisant une membrane.

Procédé de séparation	Nature des phases Charge/Perméat	Type de membrane	Force motrice due au gradient de :	Applications du procédé
Microfiltration	Liquide/Liquide	Microporeuse	Pression (10-500 kPa)	Filtration stérile Clarification
Ultrafiltration			Pression (0,1-1 MPa)	Séparation de macromolécules en solution
Osmose inverse		Dense	Pression (2-10 MPa)	Séparation de sels et petits solutés de l'eau
Dialyse		Microporeuse	Concentration	Séparation de sels et solutés de petites masses de solution de macromolécules
Electrodialyse		Dense et ionique	Potentiel électrique	Désalination de solutions contenant des ions
Perméation gazeuse	Gaz/gaz	Dense	Potentiel chimique	Séparation de mélanges gazeux
Distillation membranaire	Liquide/Vapeur	Microporeuse		Désalination de solutions aqueuses
Pervaporation		Dense		Séparation de mélanges liquides

Tableau 1 : Principaux procédés industriels de séparation à membrane

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 coûteuse en énergie et nécessite d'utiliser un agent d'entraînement du solvant à distiller. Ce problème peut être résolu pour certains mélanges liquides par l'emploi de la pervaporation.

II. La pervaporation

La pervaporation est apparue dans l'industrie au cours des années 80. Un historique de cette méthode est fourni par Koops [1]. Nous proposons un bref rappel des étapes clés de la pervaporation.

1 Historique

La pervaporation est une méthode de fractionnement relativement récente. Ce n'est qu'en 1906 que Kahlenberg [2] observe pour la première fois le phénomène élémentaire correspondant, pour la séparation d'un mélange hydrocarbure-alcool à travers un film de caoutchouc. Le terme spécifique de "pervaporation" a été proposé en 1917 par Kober [3] lorsqu'il constata le transfert de l'eau à travers un film en nitrate de cellulose. Par la suite, les travaux effectués sur ce sujet ont permis à la pervaporation de passer du statut de simple phénomène physico-chimique observé pour un système liquide/solide à celui de méthode de fractionnement membranaire d'un mélange liquide.

Ainsi en 1956, Heisler [4] effectue la première étude quantitative sur la pervaporation en fractionnant un mélange éthanol-eau à l'aide d'un film en cellulose. Par la suite, les brevets et les publications ayant soit un lien avec la séparation de mélanges d'hydrocarbures, soit un lien avec d'autres mélanges intéressants les industriels se multiplient (exemple : amélioration de l'indice d'octane des essences par extraction préférentielle des hydrocarbures linéaires plus diffusibles que leurs isomères ramifiés). En 1961, des films en éthyl de cellulose utilisés par Binning et coll. [5] séparent pour la première fois des mélanges organiques pour le compte d'Exxon-American Oil Company. Les brevets déposés protégeaient alors les résultats obtenus par Binning [6, 7]. Malgré les bonnes performances réalisées, la pervaporation ne fut pas retenue car elle fut jugée moins avantageuse que le recours aux procédés de craquage et de reformage catalytique qui avaient été mis en place entre temps.

En Europe, dans le courant des années 1970, Néel [8] développe à partir de polymères polaires hydrophiles, des films efficaces pour la déshydratation des alcools. Néel et ses collaborateurs attirèrent l'attention sur le fait que les films formés à partir de polymères polaires (alcool polyvinylique, cellulose, PVP, polyacrylamides N-disubstitués...) sont très perméables à l'eau et permettent de déshydrater efficacement les mélanges liquides hydro-organiques.

A la suite de la crise pétrolière du début des années 70, la pervaporation apparaît potentiellement comme un procédé économique de séparation. Elle permet d'alléger les coûts du fractionnement dans le cas de certaines séparations difficiles par les techniques classiques telles que la distillation, où toute la charge est vaporisée [9]. En effet, lors d'un transfert pervaporatif à travers un film perméable, l'énergie nécessaire pour fractionner un mélange liquide correspond en grande partie à celle nécessaire pour vaporiser la fraction du mélange à récupérer, alors qu'en distillation, c'est la totalité de la charge liquide qui doit être vaporisée. Au cours des années soixante-dix, la majorité des travaux fut consacrée à la déshydratation de l'éthanol. Ce dernier était parfois utilisé comme source d'énergie de substitution à l'essence issue du pétrole ou comme solvant pharmaceutique.

Au début des années 80, la société allemande GFT (Gesellschaft Für Trennverfahren), réalise l'installation d'une dizaine d'unités industrielles de déshydratation de solvants en Europe et aux Etats-Unis (cf. Tableau 2).

Année	Lieu	Production	Capacité (L/j)
1982	Brésil	Ethanol anhydre	1 400
1984	Iran	Ethanol à usage pharmaceutique (94→99,9%)	15 000
	Pays-Bas	Déshydratation de l'isopropanol	100
	Allemagne	Ethanol anhydre	12 000
	Allemagne	Ethanol à usage pharmaceutique (94→99,9%)	2 000
1985	GB	Méthanol, éthanol, isopropanol, acétone, MEK, THF	5 000
	Japon	Ethanol	15 000
	Allemagne	Ethanol, d'isopropanol	250
	Allemagne	Acétone	2 000
1986	GB	Déshydratation de l'isopropanol	6 000
1987	USA	Déshydratation de l'éthanol	10 000
	Allemagne	Déshydratation de solvants	10 000
	Japon	Déshydratation de solvants (88→99,7%)	15 000
1988	France	Déshydratation de l'éthanol (94→99,8%)	150 000
	Japon	Déshydratation de solvants (99,5→99,7%)	4 500
	Japon	Déshydratation de l'éthanol	38 000
1989	France	Déshydratation de l'éthanol	30 000
	Japon	Déshydratation de l'éthanol	4 800
	GB	Déshydratation de l'isopropanol	15 000
1990	Suisse	Déshydratation d'éther	6 000
	Allemagne	Déshydratation d'acétone (96,5→99,8%)	6 600
1991	Japon	Déshydratation de l'isopropanol	12 600
	Italie	Déshydratation de l'éthanol	12 900
1992	France	Déshydratation de l'isopropanol	7 200
	France	Déshydratation MTBE (97,5→99,87%)	3 600
1993	Japon	Déshydratation d'éther	1 000
	Slovénie	Déshydratation de l'éthanol	5 000
	Allemagne	Déshydratation de l'éthanol	12 300
1994	Inde	Déshydratation de l'isopropanol	12 400
	Hongrie	Déshydratation de l'éthanol (95→99,5%)	30 000
1995	Japon	Déshydratation de l'éthanol (95→99,5%)	7 000
	Italie	Déshydratation de l'éthanol	10 000
1996	France	Déshydratation de l'isopropanol	22 000
	Pays-Bas	Fractionnement d'azéotrope du méthanol	45 000
	USA	Déshydratation de l'isopropanol	45 000

Tableau 2 : Unités de pervaporation GFT implantées dans le monde entre 1982 et 1996
Informations communiquées par la société GFT

Jusqu'à présent, les applications industrielles concernent principalement la déshydratation de solvants organiques aprotiques (acétone, THF, étherdiéthylique...) ou protiques (méthanol, éthanol, isopropanol) à travers des films très hydrophiles comme l'alcool polyvinylique [10, 11]. Si la déshydratation des composés organiques est relativement bien maîtrisée, il en va autrement pour d'autres applications potentielles de la pervaporation comme :

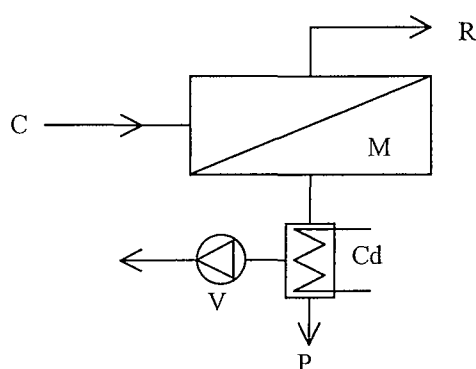
- l'élimination de traces de substances organiques volatiles contaminant l'eau telles que le dichlorométhane, le chloroforme, l'acétone...[12-14]
- la récupération de substances organiques nobles provenant de certains effluents industriels. Certains composés organiques, même très peu volatils, peuvent être extraits de leur solution aqueuse par pervaporation (récupération du phénol entraîné dans certains effluents industriels [15]).
- l'extraction et la récupération d'arômes alimentaires ou d'huiles essentielles [16, 17]. Il s'agit en général d'aldéhydes, de cétones, d'esters ou de dérivés hétérocycliques. Les arômes alimentaires sont isolés de leur solution à l'aide d'un film fortement organophile et hydrophile (à base d'élastomère silicone par exemple).
- le fractionnement de mélanges organiques [18]. Les mélanges d'aromatiques et d'alcanes constituant les essences présentent souvent une composition azéotropique dont le fractionnement par des méthodes classiques est coûteux. La pervaporation peut alors constituer un moyen économique et performant de séparation [19].

De la même manière, la purification de l'éthyl-tert-butyl éther, l'ETBE, substituant du tétraéthyle de plomb dans les carburants à haut indice d'octane, de l'azéotrope qu'il forme avec l'éthanol peut être effectuée sans pollution par pervaporation [20, 21]. Cependant, la faible perméabilité des films denses, utilisés en pervaporation, oblige à utiliser des films de faibles épaisseurs afin d'assurer la rentabilité d'une production industrielle. Cette faible perméabilité limite encore considérablement le champ d'application de ce procédé de séparation. Des efforts ont donc été entrepris pour, à terme, améliorer les performances des films de pervaporation, soit par préparation de nouveaux matériaux, soit par modification des films existants.

2 Principe

La pervaporation est une méthode qui permet de fractionner les mélanges liquides difficiles à traiter par les procédés conventionnels de purification des mélanges. Sans se substituer totalement aux méthodes classiques, elle peut les compléter dans un procédé hybride quand elles deviennent inefficaces (cas de la distillation des mélanges azéotropiques). Avec la distillation membranaire, c'est le seul procédé de séparation par membrane, qui fait intervenir un changement d'état au cours de l'opération [22].

La pervaporation [23] consiste à faire circuler un mélange liquide à traiter au contact d'une fine pellicule de polymère permselective dense (dénudée de pores) dont la face opposée est maintenue sous pression réduite afin d'extraire en continu les vapeurs qui la traversent (cf. Figure 1).



P : Pervaporat	V : Pompe à Vide	P : Perméat Condensé
M : Membrane	C : charge Liquide	Cd : Condenseur
R : Rétentat		

Figure 1 : Principe de la pervaporation

Cette méthode est basée sur des différences de solubilité et de diffusivité des constituants dans le matériau dense. La charge à traiter circulant directement au contact du film, le perméat pénètre et diffuse à travers le film puis sort par la face aval maintenue sous pression réduite par un pompage continu. La force motrice est le gradient d'activité établi pour chaque composé entre les deux côtés du film polymère par abaissement de sa pression de vapeur à l'aval. Le perméat est alors recueilli sous forme liquide après avoir été condensé sur une paroi froide.

III. Examen bibliographique de la séparation par pervaporation

L'efficacité de la pervaporation dépend principalement des propriétés intrinsèques des polymères utilisés lors de la préparation des films membranaires : la sélection du polymère est alors une tâche essentielle dans le développement du processus de pervaporation. Il est nécessaire de conférer à la barrière permselective qu'est le matériau, des propriétés qui lui donnent des affinités spécifiques vis-à-vis de l'un des solvants du mélange à séparer. Ces affinités dépendent des fonctions chimiques du polymère.

Les performances liées au transfert de matière dépendent aussi en partie de la microstructure du film. Cette microstructure dépend du type de matériau polymère utilisé pour former le film. En présence de films à base de copolymères, la longueur des séquences des copolymères est un critère important à prendre en compte. Cela revient à discuter de la structure à blocs ou de la structure statistique du copolymère. En présence de films à base de mélanges de polymère, il convient de discuter de la miscibilité ou non des mélanges. Bien évidemment, au-delà de ces critères liés aux polymères et à leurs structures, le matériau doit être résistant aux conditions d'utilisation.

Lors de cet examen bibliographique, nous rappelons quelques points importants sur la déshydratation des solvants organiques. Par la suite, nous nous focalisons sur la séparation de mélanges de type alcool/éther en présentant par types de films utilisés, les performances et les résultats.

III.1 Déshydratation de solvants organiques par pervaporation

L'essentiel des applications industrielles actuelles de la pervaporation se situe dans le domaine de la déshydratation de solutions organiques avec notamment, la déshydratation d'éthanol [24-26] comme cela a déjà été mentionné précédemment. Pour la purification de ces produits, la pervaporation n'est une solution que dans la mesure où les mélanges à traiter contiennent moins de 20% d'eau. Industriellement, séparer des mélanges contenant plus de 20% d'eau exige des surfaces membranaires plus importantes avec des temps de traitement des mélanges à séparer plus longs. Ceci occasionne des coûts de production élevés qui ne sont plus en faveur des économies d'énergie recherchées par l'industrie.

Depuis les années 80, la littérature abonde de références sur les séparations eau/alcool [27-35] avec des films essentiellement à base d'alcool polyvinylique (PVA) et d'esters de cellulose. Les études effectuées sur la déshydratation ont permis de comprendre et de connaître, en les définissant, les caractères principaux que doivent posséder les matériaux membranaires pour permettre la séparation des mélanges de solvants eau/alcool.

De ces travaux précurseurs, il en ressort des conclusions simples mais importantes pour saisir les phénomènes qui se produisent **lors de la pervaporation**.

- 1) Au contact d'un mélange liquide, un matériau polymère peut gonfler plus ou moins selon la composition du mélange et ses affinités avec le polymère. Si la sorption du liquide à travers le film polymère est importante, la perméabilité du film l'est aussi, mais la conséquence est une sélectivité souvent limitée.
- 2) Le film polymère qui sorbe préférentiellement un des composés, quand celui-ci est pur, est généralement plus perméable aussi à ce composé. Cette perméabilité dépend des affinités du composé avec la couche active et de la diffusion de ce composé à travers cette couche.
- 3) La diffusion de chaque espèce du mélange dépend de facteurs physiques comme la taille et la forme des molécules, mais aussi de facteurs d'affinités physico-chimiques, comme les interactions entre les solutés et les chaînes macromoléculaires, et les interactions entre les deux solutés du mélange ; cependant l'importance relative de ces facteurs sur la diffusion des perméants est très difficile à quantifier. Par exemple, en présence d'un matériau membranaire peu cristallin, les chaînes de polymères enchevêtrées sont en mouvement continu au-dessus de sa température de transition vitreuse, tandis qu'en présence d'un polymère plus cristallin, le matériau est plutôt rigide.
- 4) Les films polymères avec des sites de base de Lewis sont très efficaces pour séparer des mélanges où l'un des composants est un donneur de proton. Le résultat est meilleur si le second composant n'a pas d'interaction attractive avec le premier composant ou avec le film [36]. Ainsi la solubilité de solvants comme l'eau, les alcools, le chloroforme, à travers les films, est aidée par la présence de fonctions basiques (comme celles présentes sur la pyrrolidinone) qui favorisent la formation de liaisons hydrogènes entre le solvant et le film polymère.

Peu d'études existent sur la séparation par pervaporation de mélanges eau/solvants organiques autres que les alcools. Mais de manière générale, la séparation par pervaporation

des mélanges eau/solvant organique, est facilitée par le fait que la taille de la molécule d'eau est petite par-rapport à celle des molécules de solvant : en plus des affinités eau/polymère, la diffusion de l'eau à travers les films est facilitée.

III.II Séparation de mélanges organiques par pervaporation

1 Introduction

Actuellement dans l'industrie, les mélanges totalement organiques, sont séparés de manière générale par distillation et comme pour les mélanges aqueux, la présence d'azéotrope rend les coûts économiques de ces procédés de séparation élevés.

En 1964, un premier article traitant de la séparation de liquides totalement organiques par des films polymères est publié [37] par une équipe de recherche en Inde. Les films de polymère sont soit en polyéthylène pour des séparations de mélanges alcool/benzène, soit en cellophane pour des séparations de mélanges hydro-alcooliques. Mais il faudra attendre 1976, avec le travail de P. Aptel [36], qui traite de la séparation par pervaporation de nombreux mélanges de liquides organiques par un film sur support téflon greffée avec de la N-vinyl-pyrrolidinone, pour enrichir la littérature de premiers résultats sur ce type de mélanges. Plus tard, en 1982 Mulder, à l'aide de films basés sur des esters de cellulose, essaie de séparer des xylènes isomères [38]. Le souci de séparer les alcools des éthers a amené Chen et al. à utiliser des films en acétate de cellulose [39, 40]. En 1989, le Nafion a servi aussi à séparer le méthanol des hydrocarbures de type C₄ [41]. L'un des polymères phares utilisé pour la déshydratation des alcools, l'alcool polyvinilique a été repris par Pasternak et al. pour séparer le méthanol des liquides organiques oxygénés comme le MTBE ou le diméthyl carbonate [42, 43]. Aux Etats-Unis, en collaboration avec Texaco, plusieurs brevets traitant de la séparation de mélanges totalement organiques, de type alcool/éther par pervaporation, à base de poly(4-vinyl-pyridine) sont publiés [44].

Tous ces articles et brevets cités précédemment ont été des éléments importants prouvant que la pervaporation donnait des résultats encourageants pour les séparations de liquides organiques, mais ces publications fournissaient assez peu de descriptions de relations entre la structure des films polymères et leurs propriétés de transport. Il existe en effet peu d'études systématiques visant à relier les propriétés de pervaporation à la structure des matériaux. Pourtant, la séparation de mélanges de liquides organiques par pervaporation est une méthode très attractive tant par son potentiel que par son intérêt économique évident recherché par l'industrie pétrochimique [45, 46]; elle peut permettre de réduire fortement les coûts de fonctionnement en diminuant la quantité de chaleur nécessaire comparativement à la distillation. De plus, du point de vue du procédé, elle est facile à mettre en place par son caractère modulaire et sa facilité d'automatisation. Jusqu'ici, l'utilisation de membranes commerciales pour la séparation de mélanges totalement organiques est surtout limitée par la stabilité des films dans les solvants organiques à séparer [47, 48]. Afin d'améliorer la résistance chimique des films membranaires lors de leurs utilisations, une approche commune consiste à soit réticuler les matériaux [49, 50], soit à utiliser des films à base de mélanges de polymères [49-51].

2 Séparation de mélanges alcool/éther par pervaporation

Le souci de réduire la pollution atmosphérique due à l'émission de gaz toxiques par les moteurs utilisant des supercarburants améliorés par l'addition de tétraéthyle de plomb, a conduit à la mise au point de nouveaux anti-détonnants. Ainsi, aux Etats-Unis, la loi sur la politique énergétique, *Energy Policy Act* promulguée en 1992, oblige les compagnies pétrolières à ajouter un composé oxygéné à leur carburant dans le but de réduire les émissions dues aux gaz d'échappement. L'utilisation des composés oxygénés pour accroître le taux d'octane remonte à l'époque où la décision d'éliminer progressivement l'essence au plomb a été prise en regard des risques pour la santé. Ces composés peuvent être :

- le méthanol, qui est un dérivé du gaz naturel,
- le tert-butyl-méthyl-éther (MTBE),
- l'éthyl-tert-butyl-éther (ETBE),
- le tert-amylméthyléther (TAME), et le tert-amyléthyléther (TAEE), qui sont des éthers complexes du méthyle et de l'éthyle aux caractéristiques semblables à celles du MTBE et de l'ETBE.

Industriellement le besoin d'obtenir des quantités importantes de MTBE et d'ETBE est croissant. Récemment, dans le secteur des carburants par exemple, la crise pétrolière de l'automne 2000 a conduit le gouvernement français à relancer la production d'ETBE de 350000 tonnes/an à 500000 tonnes/an pour l'additivation des carburants (source: Rapport d'activité de l'ADEME 2000). Il est en effet possible d'ajouter jusqu'à 15% d'ETBE dans les essences. En l'absence de crise pétrolière, d'un point de vue économique, il n'est pas avantageux pour les distributeurs de carburant d'ajouter un taux maximum d'ETBE. Mais quand le prix de production de l'ETBE devient compétitif par-rapport au prix du baril de pétrole, cette production supérieure en ETBE est facilitée ; il y a alors plus d'ajout d'ETBE dans les essences à ces périodes de crise.

Industriellement, le MTBE et l'ETBE sont synthétisés par addition du méthanol ou de l'éthanol sur l'isobutène contenu dans la coupe C₄ du steam-cracking. La réaction est produite en présence d'un excès d'alcool par-rapport aux proportions stœchiométriques pour éviter des réactions secondaires comme la formation d'oligomères de l'isobutène. Le réactif en excès pose toutefois le délicat problème de la purification des produits de réaction car l'alcool donne des azéotropes multiples avec les hydrocarbures et avec l'éther formé. C'est à ce niveau de la production que la pervaporation peut être avantageusement mise en œuvre. ETBE et MTBE présentent des propriétés très voisines, mais l'ETBE a l'avantage de donner un meilleur indice d'octane et d'avoir une faible volatilité, cela induit moins d'émissions de composés organiques dans l'atmosphère. De plus, l'ETBE peut être synthétisé avec l'éthanol d'origine agricole, le méthanol, utilisé pour la production de MTBE, est lui d'origine pétrochimique. L'origine renouvelable et nationale de l'éthanol agricole confère à la production d'ETBE des points positifs par-rapport à la production de MTBE. De plus, l'agence américaine de protection de l'environnement, *Environmental Protection Agency*, a appuyé des réductions massives dans l'utilisation du MTBE, car si celui-ci se dégrade rapidement dans l'air, il perdure très longtemps dans les sols et les eaux souterraines. L'ETBE se trouve donc

être un candidat plus intéressant que le MTBE dans l'application sur le remplacement du tétraéthyle de plomb dans les essences.

Au cours de ce travail bibliographique, nous nous sommes intéressés :

- au mélange méthanol/tert-butyl-méthyl-éther (MeOH/MTBE),
- au mélange éthanol/éthyl-tert-butyl-éther (EtOH/ETBE), qui sera le mélange de référence de notre étude.

a) Séparation de mélange méthanol/tert-butyl-méthyl-éther

Très axé sur l'optimisation du procédé de séparation de mélange méthanol/tert-butyl-méthyl-éther/alcanes (MeOH/MTBE/alcanes) et présentant à ce titre de nombreux schémas de procédés couplant des réacteurs de tours de distillation et des appareils de pervaporation [39, 52], le brevet de CHEN et al. [39] en 1988, l'un des premiers travaux sur la séparation du mélange MeOH/MTBE, de la compagnie Air Products and Chemicals, mentionne l'utilisation de films en acétate de cellulose, en alcool polyvinylique, en polysulfone ou en résines silicones et dérivés polyacétyléniques substitués. Ce brevet souligne les meilleures performances des films en acétate de cellulose.

De nombreux articles furent publiés au cours des cinq années qui suivirent [40, 43, 53-56]. Ces publications étaient axées sur la performance des films polymères du point de vue des sélectivités ou des flux de perméation. Suivant les auteurs, des films à base d'alcool polyvinylique [57], d'acide acrylique [42], de résines échangeuse d'ions [42] ou de polyimide [58] sont utilisés. Par exemple, le polystyrène sulfoné [54] qui sorbe préférentiellement les molécules polaires, a été utilisé pour séparer le mélanges MeOH/MTBE ; de très bonnes sélectivités, supérieures à 99% ont été observées mais elles sont associées à des valeurs de flux de perméation basses, inférieures à 0,08 kg/h.m². L'intérêt de ce type de films réside cependant dans sa résistance aux solvants à séparer.

Suite aux travaux effectués au Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire, Q.T. Nguyen et la société GFT ont déposé un brevet européen montrant l'intérêt d'alliages à base d'esters cellulosiques, très sélectifs et perméables [59], pour la séparation de mélanges MeOH/MTBE et EtOH/ETBE. Ces matériaux cellulosiques ne sont cependant pas utilisés pour la mise au point de membranes industrielles, les performances des films étant altérées pour des températures supérieures à 80°C.

Dans le Tableau 3, quelques performances de films de pervaporation pour la séparation MeOH/MTBE sont présentées. Nous donnons les compositions des films, celle du mélange de départ, C_{MeOH} , le flux global, la température de l'expérience, ainsi que la concentration en méthanol du perméat, C'_{MeOH} .

Matériau	C _{MeOH} (% massique)	Flux global (kg/h ⁻¹ .m ⁻²)	C' _{MeOH} (% massique)	T (°C)	Réf.
CA <i>Acétate de cellulose</i>	0,83-6,9	0,024-0,07	10,4 – 97,1	22,5-48,9	[42, 43]
Polyimide	4,1	0,6	98,3	60	[58]
PVA <i>Alcool polyvinilique</i>	5-30	0,06-0,08	13 – 63	45	[40]
Nafion 117	3,2-5,3	0,027	45 – 58	ambiante	[41]
Nafion 417		0,09	45 – 58		
		0,32	45 – 58	50	
CA	6,63	0,70	77,6	1-120	[39]
	6,89	0,47	96,7	1-120	
CA	5	0,07	99,2	40	[59]
CAB <i>Acétate butyrate de cellulose</i>		2,55	87,5		
CA/CAB 30/10		0,42	98,3		
CA/VP-co-VA 60/40 <i>VP-co-VA : vinyl-pyrrolidinone-co-acétate de vinyle</i>		0,4	99,9		

Tableau 3 : Exemples de résultats obtenus pour séparer un mélange MeOH/MTBE entre 1989 et 1994

Compte tenu de la disparité des conditions expérimentales, la comparaison précise des performances est difficile à faire ; cependant on peut remarquer que les films possédant des sélectivités élevées ont aussi des flux de perméation faibles. La plus grande valeur du flux est de 2,5 kg/h.m² est observée pour un film en acétate butyrate de cellulose à 40°C, avec une sélectivité de l'ordre de 87%, pour un mélange initial à séparer à 5% de méthanol. Même si les flux de perméation ne sont pas très élevés, dans les procédés qui associent tours de distillation et pervaporation, l'étape de pervaporation à travers les films reste intéressante car elle permet de « casser » les azéotropes rendant du même coup la distillation plus efficace et moins coûteuse en énergie.

b) Séparation de mélange éthanol/éthyl-tert-butyl-éther

Pour cette séparation, nous présentons plus particulièrement trois types de films polymères :

- les films à base de réseaux inter-pénétrés ou semi inter-pénétrés [60],
- les films à base de copolymères à blocs,
- les films à base de mélanges de polymère [61].

(i) Séparation à l'aide de films polymères de type s-IPN et IPN

Les premiers travaux de recherche de l'interpénétration de deux systèmes réticulés furent réalisés par les équipes de Sperling [62] et de Frisch [63] dans le début des années 70, bien que ce fut Millar [64] qui introduisit le terme « réseaux polymères interpénétrés ». Un ouvrage très complet, concernant les IPN fut publié au moment où ces matériaux commençaient à se développer industriellement. Depuis, des applications industrielles concrètes comme la mise au point d'adhésifs [65], d'isolants phoniques [66], de membranes

de gélules médicales [67], de lentilles de contact [68], de membranes de perméation gazeuse [69, 70], de membranes d'ultrafiltration [71] ou encore de membranes de pervaporation [69, 72, 73] ont vu le jour.

Un matériau de type « réseaux polymères interpénétrés », IPN, est constitué :

- soit par deux réseaux réticulés enchevêtrés entre eux, mais non liés chimiquement (réseau *polymère interpénétré total*). La nomenclature anglo-saxonne utilise l'abréviation **IPN** (Interpenetrating Polymer Networks),
- soit par un polymère linéaire emprisonné physiquement dans un réseau réticulé, (réseau *semi polymère interpénétré*). La littérature anglo-saxonne utilise le terme **s-IPN** (semi-Interpenetrating Polymer Networks).

Résultats

Le cas du fractionnement de mélanges de solvants organique/organique par pervaporation à l'aide de films polymères de types IPN et s-IPN est très rarement traité [74]. Dans le tableau ci-dessous sont résumés les meilleures performances de films à base d'ester de cellulose (polymère linéaire) et de diméthacrylate (réseau réticulé) [75]. La composition des films de polymère, les flux partiels de perméation en éthanol ramenés à une épaisseur de 5 μ m, $J_{5\mu m}$, ainsi que la concentration en éthanol dans le perméat, C'_{EtOH} sont précisés.

Matériau	$J_{5\mu m}$ kg/h.m ²	C'_{EtOH} % massique	Réf.
CA- CTA <i>Acétate de cellulose- Tri-acétate de cellulose</i>	0,08	100	
CAP <i>Acétate propionate de cellulose</i>	0,7	96	
CAB <i>Acétate butyrate de cellulose</i>	1,7	89	
CA-TEEMA, PEG200DMA 50-25-25 (% molaire) <i>TEEMA: triéthox éthyl méthacrylate</i>	0,5	97	[75]
CA-GA-EGDMA 20-60-20 (% molaire) <i>GA-EGDMA: acrylate de glycidyle-éthylène glycol diméthacrylate</i>	0,12	96,5	
CAP-EGDMA 50-50 (% molaire)	2	96	
CAB-EGDMA 50-50 (% molaire)	4,4	89,5	
CAB-EGDMA 75-25 (% molaire)	3	90	[76]

Tableau 4 : Caractéristiques des films s-IPN en ester de cellulose et de réseau diméthacrylate mélange EtOH/ETBE: 20 % en poids d'EtOH T=40 °C

Les films à base d'acétate de cellulose (ou de tri-acétate de cellulose) ont des sélectivités très fortes vis à vis de l'éthanol : $C' \approx 100\%$; mais cette sélectivité est associée à des flux de perméation faible. En présence d'actétate propionate ou d'acétate butyrate de cellulose, les flux d'éthanol sont multipliés par 20, tout en gardant une sélectivité très importante, entre 89 et 96%. Ainsi, les propriétés de pervaporation peuvent être modulées avec la nature de l'ester substitué. Plus la chaîne hydrocarbonée de l'ester est longue, meilleure est l'effet de plastification, et plus bas est la température de transition vitreuse des matériaux. La mobilité plus importante du segment dans le matériau permet alors d'avoir un

flux de perméation plus grand. De plus, l'utilisation de monomères méthacrylate, qui contiennent des bases de Lewis C=O, permet d'avoir des propriétés sélectives intéressantes.

L'utilisation de films à base d'IPN permet d'avoir une meilleure tenue mécanique en limitant le gonflement du film : la conséquence est une forte sélectivité. Mais le problème est que le réseau constitué de cette manière, favorisant une sélectivité importante, est lié à de faibles valeurs de perméation.

(ii) Séparation à l'aide de films à base de copolymères à blocs

L'utilisation de copolymères à blocs a permis d'affiner l'étude des relations propriétés-structures. En effet cette famille de matériaux permet une évolution progressive et contrôlée de la structure. Ces matériaux sont caractérisés par l'association de deux types de structures élémentaires répétitives de propriétés très différentes, appelé « bloc rigide » et « bloc souple ». Ce second bloc correspond à un oligomère à basse température de transition vitreuse et à masse molaire modulaire. Le premier bloc permet d'obtenir des jonctions polaires ; il est issu de réaction de copolymérisation à base d'imide, d'uréthanes.... Les copolymères à blocs se prêtent plus aisément à l'étude des relations propriétés/structures que les réseaux de polymères inter-pénétrés car pour ces derniers il est plus difficile de contrôler la structure. Nous présentons dans le Tableau 5, quelques performances de ce type de films.

Matériau	$J_{5\mu m}$ kg/h.m ²	C' _{EtOH} % massique	T (°C)	Réf.
PUI/PEG 300 <i>PUI : polyurethane-urea-imide</i>	0,15	99		
PUI/PTMG 650 <i>PTMG : polytétraméthylèneglycol</i>	7,9	59	60	[76]
PUI/PCD 850 <i>PCD : polycarbonatediol</i>	0,3	75		
PUI/PCL1250/MDI/AP <i>PCL : polycaprolactone diol - MDI : diphenylméthane diisocyanate</i> <i>AP : anhydride pyromellitique</i>	8,39	57,8	60	[77]
PUI/PCL530/MDI/ODPA <i>ODPA : 3,3',4,4'-Anhydride oxydiphthalique</i>	0,01	98,4	30	
PAI/PTMG650 <i>PAI : polyamideéimides-R=Ph</i>	3,7	62	50	
PAI/PTMG650 <i>PAI : R=Ph-C(CH₃)₂-Ph</i>	0,75	70	30	[78]

**Tableau 5 : performances de films de polymères de type PU et PI
mélange EtOH/ETBE 20% poids d'éthanol**

L'utilisation de films de copolymères à blocs pour la séparation EtOH/ETBE permet surtout d'étudier les relations structure/propriétés après caractérisation des polymères. Nous donnons dans le Tableau 5 quelques valeurs significatives qui permettent des comparaisons avec les films à base de réseaux polymères inter-pénétrés dont les performances sont présentées dans le Tableau 4. Comme les films à base d'IPN, les films à base de copolymère à blocs sont très sélectifs : leur sélectivité est supérieure à 89%. Mais, cette sélectivité forte, comme dans le cas des films à base d'actétate de cellulose (cf. Tableau 4), est associée à des flux de perméation faibles. En contrepartie, lorsque les flux de perméation sont élevés, comme le PUI/PCL 1250/MDI/AP du Tableau 5, les sélectivités chutent de moitié.

Généralement, en présence de films à base de copolymère à blocs, la sélectivité dépend de la nature du bloc souple oligomère : elle augmente quand le bloc est de nature éther ou ester à masse molaire faible ; en présence de bloc long, la sélectivité diminue, mais le flux de perméation augmente.

(iii) Séparation à l'aide de films à base de mélanges de polymères

Il existe deux types de mélanges de polymères : les mélanges miscibles et les mélanges non-miscibles de polymères. Il est difficile de caractériser le degré de miscibilité d'un mélange de polymère. Souvent deux polymères non-miscibles forme un matériau peu-stable avec des risques d'extraction de l'un des polymères du mélange ; il peut y avoir aussi une séparation de phase totale. Avec un mélange de deux polymères miscibles, nous sommes en présence d'un alliage défini par des propriétés nouvelles, différentes de celles des polymères de départ.

Résultats

Les premiers films à base de mélanges de polymères utilisés en pervaporation pour la séparation de mélanges de liquides totalement organiques datent des années soixante-dix [79]. Au laboratoire, pour la séparation du mélange EtOH/ETBE, I. Noezar avait utilisé des films à base d'alliage de polymères d'acétate de cellulose et de poly(vinylpyrrolidinone-co-acétate de vinyle) [80]. Nous présentons dans le tableau suivant, les performances de films ayant servi à la séparation de mélange d'éthanol et d'éthyl-tert-butyl-éther par pervaporation. Nous donnons dans ce tableau la composition des films polymères testés en pervaporation, les valeurs des flux partiels en éthanol ramenés à une épaisseur de 5 μm , $J_{5\mu\text{m}}$ ainsi que la composition du perméat en pourcentage massique d'éthanol: C'_{EtOH} . Les résultats analysés à partir des flux ramenés à une épaisseur vingt fois plus petite n'entraînent pas de conséquences spécifiques de fausser les interprétations des résultats.

Matériau	Composition matériau	$J_{5\mu m}$ kg/h.m ²	C' _{EtOH} % massique	Réf.
CA-CTA <i>Acétate de cellulose-Tri-acétate de cellulose</i>	100	0,07-0,15	99-100	[80, 81]
CAB <i>Acétate butyrate de cellulose</i>	100	0,92-2,98	95-79,7	[80, 82]
CAP <i>Acétate propionate de cellulose</i>	100	2,27	80	[81]
CA/CAP	70/30 30/70	0,2 1,9	99,6 84,6	
CAP/CAB	70/30	1,14	94,7	[83]
CAP/PVP <i>PVP: poly(N-vinyl-pyrrolidinone)</i>	95/5	0,525	97,75	[84]
CA/VP-co-VA <i>VA: acetate de vinyle</i>	70/30 60/40 50/50	0,3 0,45 1,15	99,3 99,9 98,7	[81]
CTA/VP-co-VA	70/30	0,4	98,5	
	60/40	0,72	98,9	
	50/50	1,03	99,2	
	40/60	1,75	98,2	
Poly(DMAEMA) <i>Poly(diméthyl-amino-éthyl méthacrylate)</i>	100	0,55 à 60°C	98,2	[82]
Poly(NVP-co-DMAEMA) 25% éthanol/ 75%ETBE	50/50	3,72 à 95°C	97,4	

**Tableau 6 : performances de quelques films
mélange EtOH/ETBE – 20 % en poids d'EtOH T=40°C**

Le Tableau 3 et le Tableau 6 présentent les mêmes tendances de résultats pour deux types de structure de films et pour deux mélanges alcool/éther différents : dans le Tableau 3 le mélange étudié est le mélange MeOH/MTBE tandis que dans le Tableau 6, le mélange étudié est le mélange EtOH/ETBE. D'après les valeurs des flux du Tableau 6, il apparaît qu'il n'est pas facile d'obtenir à la fois un flux de perméation important et une sélectivité élevée. Ainsi par exemple, si avec le film en acétate de cellulose pure, il est possible de récupérer un perméat composé pratiquement à 100% d'éthanol, les valeurs des flux sont faibles: elles n'atteignent même pas 0,1 kg/h.m². En présence du mélange EtOH/ETBE, comme en présence du mélange MeOH/MTBE (cf. Tableau 4), en passant de l'acétate de cellulose, au butyrate ou même à l'acétate propionate de cellulose, les valeurs des flux s'améliorent en passant de 0,1 kg/h.m² à 2,27 kg/h.m², mais une perte de la sélectivité de 20% est observée. Les homopolymères, peuvent être aussi utilisés sous forme de mélanges. Le mélange par exemple de CA et de CAP permet d'améliorer considérablement le flux (passage de 0,09 kg/h.m² à 0,2 kg/h.m²), tout en gardant une sélectivité intéressante de 99,6%. Le mélange de CAP et de PVP, favorise une meilleure sélectivité que le film à base de CAP pure (passage de 80% à 97,75 % en concentration d'éthanol dans le perméat), mais les flux de perméation ne sont pas plus élevés (flux de 0,53 kg/h.m² pour cet alliage alors que pour un film de CAP pure, le flux est de 2,27 kg/h.m² environ). Mais les films à base d'acétate de cellulose, même s'ils

présentent des flux et des sélectivités intéressantes, sont solubles dans beaucoup de solvants organiques, comme les éthers, les cétones et certains alcools d'une part et gonflent partiellement mais suffisamment pour que les films soient détruits, d'autre part. En plus des propriétés de perméation (flux et sélectivité) recherchées des films, il est nécessaire de leur conférer une bonne stabilité dans les solvants avec lesquels ils sont mis en contact.

Dans un brevet, Funkhouser et al. présentent cependant des résultats très intéressants [81]. En effet, à l'aide de films à base de mélanges de polymères (ou de copolymères), les auteurs ont réussi à améliorer les flux de perméation à travers les films de polymère tout en gardant les sélectivités (bonnes, voire très bonnes, de l'ordre de 97% en poids d'éthanol dans le perméat). Les films utilisés sont des mélanges d'esters de cellulose avec des polymères pouvant être de la poly(vinyl-pyrrolidinone), des copolymères de vinyl-pyrrolidinone et d'acétate de vinyle ou du poly(éthylène glycol). Les bonnes performances des films ont été surtout observées avec des mélanges de matériau polymère contenant des motifs de pyrrolidinone. Ainsi, un film, résultat du mélange de polymère d'acétate de cellulose avec un copolymère de pyrrolidinone et d'acétate de vinyle, voit ses flux de perméation passer de 0,3 kg/h.m² à 1,15 kg/h.m² sans pour autant accuser une baisse de sélectivité qui reste de l'ordre de 98% en poids d'éthanol dans le perméat récupéré. Il est apparu pour ces auteurs, qu'à l'aide des autres mélanges d'homopolymères, en faisant varier la composition des films de pervaporation, les flux restaient relativement faibles.

L'étude d'un film membranaire constitué d'un mélange de copolymère de pyrrolidinone et d'acétate de vinyle, et d'un polymère d'acétate de cellulose [85], a mis en évidence que les interactions des liaisons hydrogènes du groupe carbonyle situé sur la pyrrolidinone, et du groupe hydroxyle de l'éthanol, sont à l'origine de la sélectivité de pervaporation. Ceci a été constaté, en augmentant le taux de poly(N-vinyl-pyrrolidinone-co-acétate de vinyle) dans le film et en constatant alors l'augmentation de la capacité de sorption. En effet, le groupe amide tertiaire de la pyrrolidinone est une forte base de Lewis bien plus forte que celle du groupe acétate. Ces affinités entre le solvant du mélange à extraire et le film membranaire, induisent alors une forte solubilité du copolymère dans l'éthanol. Mais, le mélange de ce dernier avec un ester de cellulose, insoluble à l'éthanol, rend le copolymère résistant au mélange EtOH/ETBE. La sélectivité de sorption pour l'éthanol diminue cependant avec le taux de copolymère (soit de pyrrolidinone) dans le film. Par conséquent, la diminution de la perméabilité du film est le résultat d'une synergie de sorption dans le matériau. En effet, même si l'éthyl-tert-butyl-éther pur est peu absorbé par le film, la sorption de l'éthanol facilite la perméation de l'éther. L'augmentation linéaire du flux d'éthyl-tert-butyl-éther avec le taux d'éthanol dans la charge confirme cette hypothèse. Ces interactions permettent à l'éther, qui n'est pas le composé le plus aisé à extraire à travers ce matériau membranaire, de pénétrer plus aisément.

Dans le Tableau 6, en s'affranchissant de la température de l'expérience et de la composition du mélange EtOH/ETBE à séparer, le flux le plus important est obtenu à l'aide d'un film de copolymère, le poly(diméthylaminoéthylméthacrylate-co-N-vinyl-pyrrolidinone), à 50% molaire de motifs de pyrrolidinone [82] : ce flux s'élève à 3,72 kg/h.m² à 95°C. Ce résultat est issu d'un brevet GFT. Dans ce même brevet, la performance d'un film de

poly(DMAEMA) est donnée aussi à 60°C pour un même mélange (cf. Tableau 6). Issus d'un brevet, ces résultats ne sont pas mis en relation avec la structure ou même la composition des films. L'intérêt de ces matériaux, en plus des flux de perméation et des sélectivités intéressantes, est leur caractère soluble dans l'eau ou dans des mélanges eau/éthanol (ceci pour le poly(DMAEMA)). Le niveau des propriétés de séparation observé est tel qu'une étude fondamentale de la perméabilité de ce type de matériaux semble intéressante à réaliser. Il nous a donc semblé judicieux d'analyser les propriétés de transport de ce type de matériaux en faisant évoluer leur structure de façon contrôlée.

III.III Conclusions

L'objectif de cette analyse était de rappeler les principaux résultats expérimentaux sur la séparation alcool/éther et surtout EtOH/ETBE et de définir les caractéristiques des polymères nécessaires pour la préparation des matériaux de propriétés évolutives favorisant le transport sélectif des alcools.

L'examen, de la littérature sur le transport de matière par pervaporation de trois types de structure différentes fait ressortir les principaux paramètres gouvernant la variation de la sélectivité. Mais le système de films à base de mélanges de matériaux polymères donne de meilleurs résultats comparativement aux autres systèmes. Afin d'améliorer la stabilité du film de pervaporation d'une part et de favoriser la sélectivité des films vis à vis des liquides organiques d'autre part, l'utilisation de mélange de polymères est un moyen efficace pour parvenir à l'obtention de ces deux qualités. De plus, pour disposer de structures modulables sans avoir à synthétiser de nouveaux monomères/polymères et étudier le transport dans des micro-environnement de propriétés différentes, l'utilisation des mélanges apparaît comme étant très intéressante. Souvent l'intérêt des mélanges de polymère est aussi de permettre de réticuler l'autre polymère en présence et ainsi de rendre résistant le matériau à des fins d'utilisations particulières, comme la mise en contact avec un solvant de l'un des polymères par exemple. Cette voie de préparation des films a été choisie afin de réaliser la partie matériaux de notre étude parallèlement à l'utilisation de copolymères. A l'aide de ces deux types de préparation, il est possible de faire évoluer les compositions des films en contrôlant les longueurs et la nature des chaînes qui sont autant de paramètres pouvant permettre de stabiliser les films et accroître leur intérêt industriel potentiel.

La création d'interactions spécifiques de types liaison hydrogène entre les solvants à séparer et les films polymères est due à l'introduction de sites basiques dans la structure du polymère. L'obtention de ces interactions spécifiques est primordiale pour espérer avoir de bonnes propriétés de transport. La pyrrolidinone apparaît comme la plus appropriée pour fournir les meilleurs résultats. En effet elle peut avoir des interactions fortes avec les alcools, ceci grâce à son groupe amide tertiaire connue pour son caractère de forte base de Lewis. Sa présence peut être alors synonyme de flux important de perméation vis à vis de l'alcool. Afin d'augmenter la stabilité des films, nous avons choisi d'associer à ce motif sélectif un monomère proche du diméthyl-amino-éthyl de méthacrylate déjà employé dans le brevet GFT, le diméthyl-amino-propyl méthacrylamide, qui a l'intérêt d'être un monomère commercial, soluble dans l'eau. Propice aux liaisons hydrogènes, ce monomère facilitera

toutes les opérations réalisées dans l'eau, ce qui est l'un des points original de notre étude en comparaison avec les autres études académiques effectuées jusqu'ici.

Par conséquent, voulant disposer de matériaux *polymères hydrosolubles permsélectifs à l'éthanol*, permettant une évolution progressive et contrôlée de la composition, la synthèse de mélanges et de copolymères de N-vinyl-pyrrolidinone et de diméthyl-amino-propyl méthacrylamide, est apparue comme un moyen prometteur pour réaliser nos objectifs concernant l'étude de la pervaporation de mélanges alcool/éther.

IV. Références

1. **G.H. Koops and C.A. Smolders** *Estimation and evaluation of polymeric membranes materials for pervaporation membranes* "Pervaporation membrane separation processes", **R.Y.M. HUANG ED., Elsevier Science Publishers (1991)**
2. **Kahlenberg, L.** *On the nature of the process of osmosis and osmotic pressure with observations concerning dialysis* **J. Phys. Chem** 10 (141) (1906)
3. **Kober, P.A.** *Pervaporation, perstillation and percrystallisation* **J. Amer. Chem. Soc.** 36 (944) (1917)
4. **E. G. Heisler, et al.** *Solute and temperature effects in the pervaporation of aqueous alcoholic solutions* **Science** 124 (1956)
5. **R. C. Binning, et al.** *Separation of liquid mixtures by permeation* **Ind. and Eng. Chem.** 53 (1) p.45-50 (1961)
6. **Binning, R.C.** *Separation technique through a permeation membrane* **U. S. Pat. n° 2. 985. 588** (1961)
7. **Binning, R.C.** *Separation of mixtures* **U. S. Pat. n° 2. 981. 680** (1961)
8. **P. Aptel, et al.** *Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto polytetrafluoroethylene films. Part I Some fractionations of liquid mixtures by pervaporation* **J. Appl. Polym. Sci.** 16 (1061) (1972)
9. **J. Néel and R. François** *La pervaporation: une nouvelle technique de fractionnement des mélanges liquides. Aspects physico-chimiques du procédé* **Journal de Chimie Physique** 85 (2) (1988)
10. **Sander, U.** *Application industrielle du procédé de pervaporation pour la déshydratation de l'alcool* **L'actualité Chimique** p.144-150 (1988)
11. **Néel, J.** *Une nouvelle technique de fractionnement par membrane : la pervaporation* **L'actualité Chimique** p.135-144 (1988)
12. **H. Heustache and G. Histi** *Separation of aqueous organic mixtures by pervaporation and analysis by mass spectrometry or a coupled gaz chromatograph-mass spectrometer* **J. Membr. Sci.** 8 p.105-114 (1981)
13. **Blume and R.W. Baker** *Separation and concentration of organic solvents from water using pervaporation* **Proc. of the 2nd Int. Conf. on Perv. Processes in the Chem. Ind.** San Antonio (USA), Bakish Mat. Corp., Englewood, N. J., 111 (1987)
14. **Q. T. Nguyen and K. Nobe** *Extraction of organic contaminants in aqueous solution by pervaporation* **J. Membr. Sci.** 30 p.11-22 (1987)

15. **Boddeker, K.W.** *Pervaporation of aqueous phenol* **Proc. of the 2nd Int. Conf. on Perv. Processes in the Chem. Ind., San Antonio (USA), Bakish Mat. Corp., Englewood, N. J.** p.141-145 (1987)
16. **A. Voilley, et al.** *Extraction of aroma compounds by the pervaporation technique* **Proc. of the 3rd Int. Conf. on Perv. Processes in the Chem. Ind., Nancy (France), Bakish Mat. Corp., Englewood, N. J.** p.429-438 (1988)
17. **R. Clément, et al.** *Extraction of organics from aqueous solutions by pervaporation. A novel method for membrane characterization and process design in ethylacetate separation* **J. Membr. Sci.** (66) p.193-203 (1992)
18. **R.W. Baker, et al.** *Membrane Separation Systems. Recent Developments and Future Directions* **Ed. Noyes Data Corporation** (1991)
19. **Billard, P.** *Mise au point et études structures-propriétés de matériaux polymères semi-interpénétrés pour la séparation de mélanges organiques par pervaporation* **Thèse de doctorat INPL, Nancy** (1999)
20. **A. Jonquières, et al.** *Comparison of UNIQUAC with related models for modelling vapour sorption in polar materials* **J. Membr. Sci.** 150 p.125-141 (1998)
21. **Léger, C.** *Conception de membranes de pervaporation et étude des relations structures-propriétés* **Thèse de Doctorat INPL, Nancy** (1994)
22. **W.J. Koros, Y.H. Ma, and T. Shimidzu** *Terminology for membranes and membranes processes-IUPAC recommendations* **Pure & Appl. Chem.** 68 (7) p.1479-1489 (1996)
23. **Néel, J.** *Introduction to Pervaporation "Pervaporation membrane separation processes"*. Edité par R.Y.M. Huang, Elsevier Science Pub. ed. p.1-109 (1991)
24. **R. Datta, S.P. Tsai, and M.P. Henry** *Microporous Ionomeric Materials and Methods of Preparation* **U.S. Patent 6,464,880 B1** (2002)
25. **Cohen, Y.** *Ceramic Supported Polymer (CSP) Pervaporation Membrane* **U.S. Patent 6,440,309 B1** (2002)
26. **G.J. Bratton, K.D. Buck, and T.D.V. Taylor** *Membrane* **U.S. Patent 6,383,563** (2002)
27. **Z. Changluo, L. Moe, and X. Wei** *Separation of Ethanol-Water Mixtures by Pervaporation: Membrane Separation Processes* **Desalination** 71 (1) (1989)
28. **H.J.C. Hennepe, et al.** *Zeolite-filled silicone Rubber Membranes: I. Membrane Preparation and Pervaporation Results* **Journal of Membrane Science** 35 (39) (1987)
29. **T. Hirotsu and M. Isamaya** *Water-Ethanol Separation by Pervaporation through Plasma-Grafted Polymerized Membranes of 2-Hydroxyethyl Methacrylate with Acrylic Acid of Methacrylic Acid or Methacrylic Acid* **Journal of Membrane Science** 45 (137) (1989)
30. **K.C. Hoover and S.T. Hwang** *Pervaporation by a continuous Membrane Column* **Journal of Membrane Science** 10 (253) (1982)
31. **M.H.V. Mulder and C.A. Smolders** *On the Mechanism of Separation of Ethanol-Water Mixtures by Pervaporation. I. Calculation of Concentration Profiles* **Journal of Membrane Science** 17 p.41-58 (1984)
32. **U. Sanders and P. Soukup** *Design and Operation of Pervaporation Plant for Ethanol Dehydration* **Journal of Membrane Science** 36 (463) (1988)

33. **E. Nagy, O. Borlai, and J. Stelmaszek** *Pervaporation of Alcohol-Water Mixtures on Cellulose Hydrate Membranes* **Journal of Membrane Science** 16 (79) (1983)
34. **A. Niemoller, et al.** *Radiation-Grafted Membranes for Pervaporation of Ethanol-Water Mixtures* **Journal of Membrane Science** 36 (385) (1988)
35. **K. Okamoto, et al.** *Pervaporation of Water-Ethanol Mixtures through Polydimethylsiloxane Block-Copolymer Membranes* **Polymer** 6 (747) (1987)
36. **P. Aptel, et al.** *Application of the pervaporation process to separate azeotropic mixtures* **Journal of Membrane Science** 1 p.271-287 (1976)
37. **J.W. Carter and B. Jagannadhaswamy** *Separation of organic liquids by selective permeation through polymeric films* **Brit. Chem. Eng.** 9 (523) (1964)
38. **M.H.V. Mulder, F. Krutz, and C.A. Smolders** *Separation of Ionomeric Xylenes by Pervaporation through Cellulose Ester Membranes* **Journal of Membrane Science** 11 (349) (1982)
39. **M.S. Chen, et al.** *Pervaporation process for separating alcohols from ethers* **U.S. Patent 4,774,365** (1988)
40. **M.S.K. Chen, G.S. Markiewicz, and K.G. Venugopal** *Development of membrane pervaporation TRIM process for methanol recovery from CH₃OH/MTBE/C₄ mixtures* **AIChE Symp. Ser.** 85 (85) (1989)
41. **B.A. Farnand and S.H. Noh** *Pervaporation as an alternative process for the separation of methanol from C₄ hydrocarbons in the production of MTBE and TAME* **AIChE Symp. Ser.** 85 (89) (1989)
42. **M. Pasternak, et al.** *Membrane process for Separation of Organic Liquids* **U.S. Patent 4,960,519** (1990)
43. **V.M. Shah, et al.** *Opportunities for membranes in the production of octane enhancers* **AIChE Symp. Ser.** 85 (93) (1989)
44. **Bartels, C.R.** *Separation of Organic Oxygenates* **U.S. Patent 5,152,898** (1992)
45. **Wynn, N.** *Reaction and Separations - Pervaporation Comes of Age* **Chem. End. Progress** 97 (10) p.66-72 (2001)
46. **Bruschke, H.E.A.** *Industrial application of membrane separation processes* **Pure Appl. Chem.** 67 p.105 (1995)
47. **X. Feng and R.Y.M. Huang** *Liquid separation by membrane pervaporation: A review* **Ind. Eng. Chem. Res.** 36 p.1048-1066 (1997)
48. **T. Kai, T. Yamaguchi, and S. Nakao** *Preparation of organic/inorganic composite membranes by plasma-graft filling polymerization technique for organic-liquid separation* **Ind. Eng. Chem. Res.** 39 p.3284-3290 (2000)
49. **J.W. Rhim and R.K. Kim** *Pervaporation separation of MTBE-methanol mixtures using cross-linked PVA membranes* **J. Appl. Polym. Sci.** 75 p.1699-1707 (2000)
50. **S.C. George, K.N. Ninan, and S. Thomas** *Pervaporation separation of chlorinated hydrocarbon and acetone mixtures with crosslinked styrene-butadiene rubber and natural rubber blend membranes* **J. Membrane Sci.** 176 (1) p.131-142 (2000)
51. **A.A. Bhat and V.G. Pangarkar** *Methanol-selective membranes for the pervaporative separation of methanol-toluene mixtures* **J. Membrane Science** 167 (2) p.187-201 (2000)

52. **W. Stephan, R.D. Noble, and C.A. Koval** *Design methodology for a membrane/distillation column hybrid process* **Journal of Membrane Science** 99 (259) (1995)
53. **C. Streicher, L. Asselineau, and A. Forestière** *Separation of alcohol/ether/hydrocarbon mixtures in industrial etherification processes for gasoline production* **Pure Appl. Chem.** 67 p.985 (1995)
54. **W.J. Chen and C.R. Martin** *Highly methanol-selective membranes for the pervaporation separation of methyl t-butyl ether/methanol mixtures* **Journal of Membrane Science** 104 p.101-108 (1995)
55. **H.C. Park, N.E. Ramaker, and M.H.V. Mulder** *Separation of MTBE-Methanol Mixtures by Pervaporation* **Separation Science and Technology** 30 (419) (1995)
56. **T. Sano, et al.** *Separation of Methanol/Methyl tert-Butyl Ether Mixture by Pervaporation using silicalite membrane* **Journal of Membrane Science** 107 (193-196) (1995)
57. **Y. Cen, M. Wesslein, and R.N. Lichtentaler** *Pervaporation of liquid mixtures through PVA-membranes - new experimental results, in R. Bakish (Ed.)* **Proceedings of Fourth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry** p.2 (1989)
58. **K. Nakagawa and M. Matsuo** *Process for producing ether compounds* **U.S. Patent 5,292,963** (1994)
59. **Q.T. Nguyen, et al.** *Cellulose Ester Blend Membraness, Process for Making Same end their Use* **Eur. Pat. Application 92111467.8** (1992)
60. **Sperling, L.H.** *Interpenetrating Polymer Networks: an overview* **Polym. Mater. Sci. Eng.** 65 p.80-81 (1991)
61. **Noezar, I.** *Conception de membranes performantes pour l'extraction d'éthanol de l'éthyltertiobutyléther par pervaporation - Réalisation et étude de membranes denses et asymétriques à partir d'alliage de polymères* **Thèse INPL, Nancy** (1994)
62. **D.W. Friedman and L.H. Sperling** *Synthesis and mechanical behaviour of IPNs PEA/PS* **J. Polym. Sci Part A2** 7 (2) p.425 (1969)
63. **D. Klemptner and H.L. Frisch** *Topologically interpenetrating elastomeric network* **J. Polym. Sci. Part A2** 8 (6) p.921 (1970)
64. **Millar, J.R.** *IPNs styrene divinylbenzene copolymers with two and three IPNs, and their sulfonate* **J. Chem. Soc. Faraday Trans** 1311 (1960)
65. **Y.S. Lipatov, R.A. Veselovski, and Y.K. Znachkov** *Some propertes of glues based on IPNs* **Journal of Adhesion** 10 p.157 (1979)
66. **D. Klemptner, et al.** *Sound attenuation of IPN foams* **J. Appl. Polym. Sci.** 32 (4197) (1986)
67. **G. Akovali, K. Biliyar, and M. Shen** *Gradient polymer by diffusion polymerisation* **J. Appl. Polym. Sci.** 20 (2419) (1976)
68. **Poussin, D.** *Thèse d'Etat n°850* **Université de Bordeaux I** (1985)
69. **Y.K. Lee, et al.** *Cationic/anionic IPN membranes for the pervaporation of ethanol-water mixtures* **J. Memb. Sci.** 52 p.157 (1990)
70. **D.S. Lee, et al.** *Gas transport in IPN membranes, effect of crosslinked state and annealing* **J. Memb. Sci.** 75 (1-2) p.15 (1992)
71. **Grant, R.** *Porous membranes of IPNs* **PCT Int. Appl. WO 8900593 A1** (26 Jan) (1989)

72. **Y.K. Lee and S.C. Kim** *Hydrophilic/hydrophobic IPN membranes for the pervaporation of ethanol-water mixtures* **Polym. Bull.** 20 (3) p.261 (1988)
73. **Y.K. Lee, et al.** *IPN Membranes for pervaporation of Ethanol/Water mixture* **Polym. J. Sci.** 23 (5) p.427-433 (1991)
74. **Néel, J.** *Pervaporation* Edition "Technique et Documentation" (1997)
75. **Q.T. Nguyen, et al.** *Novel Membranes Made from a Semi-interpenetrating Polymer Network for Ethanol-ETBE Separation by Pervaporation* **Polymers for Advanced Technologies** 8 p.487-497 (1997)
76. **D. Roizard, et al.** *Alcohol/ether Separation by Pervaporation. High Performance Membrane Design* **Separation Science and Technology** 34 (3) p.369-390 (1999)
77. **Jonquière, A.** *Influence de la structure des matériaux et perméants sur les propriétés de sorption et de transfert de matière dans des systèmes polymère/liquides organiques* **Thèse de Doctorat INPL** (1994)
78. **A. Jonquière, et al.** *Synthesis and Characterization of New Highly Permeable Polyamideimides from Dianhydride Monomers Containing Amide Functions: An Application to the Purification of a Fuel Octane Enhancer (ETBE) by Pervaporation* **Journal of Poly. Science: Part A: Polymer Chemistry** 38 p.614-630 (2000)
79. **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 p.2117-2137 (1974)
80. **I. Noezar, et al.** *Cellulose Ester-Based Polymer Blend Membranes for Ethanol-ETBE Separation* **Proceedings of Euromembrane '95, Vol.1, R. Bowen, R. Field and J. Howell, eds, University of Bath, UK** p.368 (1995)
81. **G.P. Funkhouser and K.A. Frost** *Polymeric Compositions and Methods for USE in Low Temperature Well Applications* **U.S. Patent 5,840,784** (1998)
82. **H.A. Steinhäuser and H.E.A. Bruschke** *Pervaporationsmembranen und Ihre Verwendung* **European Patent 0 674 940 A3** (1995)
83. **G.S. Luo, M. Niang, and P. Schaetzel** *Pervaporation Separation of ETBE and Ethanol Mixtures with a Blended Membrane* **Journal of Membrane Science** 125 (237) (1997)
84. **G.S. Luo, M. Niang, and P. Schaetzel** *A High Performance Membrane for Sorption and Pervaporation Separation of Ethyl tert-Butyl Ether and Ethanol Mixtures* **Separation and Purification Technology** 34 (3) p.391-401 (1999)
85. **Q.T. Nguyen, et al.** *Poly(vinyl pyrrolidone-co-vinyl acetate)-Cellulose Acetate Blends as Novel Pervaporation Membranes for Ethanol-Ethyl Tertio-butyl Ether Separation* **Polymers for Advanced Technologies** 8 p.477-486 (1997)

Chapitre II

Matériels et méthodes

Ce chapitre décrit les méthodes utilisées pour caractériser les polymères et leurs propriétés synthétisés au cours de ce travail ainsi que leurs propriétés de transport.

I. Méthodes de caractérisations

I.1 Propriétés physico-chimiques

1 Viscosimétrie

C'est en 1930 que Staudinger a émis l'hypothèse, suivant laquelle l'accroissement de la viscosité d'un solvant par dissolution d'un polymère pouvait être relié quantitativement à la valeur de la masse molaire du soluté. La viscosimétrie a constitué dans notre travail, un moyen simple de caractériser les polymères en solution, et plus particulièrement, de les classer par leur masse molaire viscosimétrique moyenne, d'un point de vue qualitatif, en comparant les valeurs de viscosité intrinsèque obtenues.

a) Théorie

La viscosité intrinsèque dépend du couple polymère-solvant considéré et de la température à laquelle les mesures sont effectuées ; la dimension de cette grandeur est homogène à l'inverse d'une concentration. La variation de la viscosité avec la concentration a fait l'objet de nombreuses études, aussi différentes formules empiriques ou théoriques ont-elles été proposées.

L'une des plus fréquemment employées est celle de Huggins : $\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 C$,

dans laquelle le coefficient k_1 est sensiblement constant pour une série homologue de polymères dans un solvant donné, sous réserve que les échantillons présentent une faible hétérogénéité de masses molaires.

Outre la variation de la viscosité avec la concentration en polymère, les expériences relatives aux solutions macromoléculaires diluées ont révélé une influence du gradient de vitesse de l'écoulement. En effet, du point de vue hydrodynamique, ces solutions se comportent comme des fluides non-newtoniens, c'est à dire que la force de frottement sur un élément de fluide n'est pas proportionnelle au gradient de vitesse. En conséquence, la viscosité définie précisément comme le coefficient de proportionnalité dépend du gradient de vitesse appliqué. Ce comportement s'explique par le fait que certaines parties de la macromolécule se trouvant dans des régions de l'écoulement ayant des vitesses très différentes, ont tendance à se déplacer les unes par rapport aux autres. Il s'ensuit une déformation et une orientation privilégiée de la molécule auxquelles s'opposent les barrières de potentiel des rotations internes et le mouvement brownien.

En pratique, dans la plupart des viscosimètres usuels, l'influence du gradient de vitesse peut être négligée, sauf si les composés analysés sont des polyélectrolytes ou des composés de masse molaire très élevée ($> 10^6$ g/mol).

Ainsi, il est facile de calculer, avec l'utilisation de viscosimètre approprié :

- la viscosité spécifique : $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \approx \frac{t - t_0}{t_0}$,
- et la viscosité réduite : $\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$, avec :
 - η, η_0 : viscosités absolues de la solution de polymère et du solvant utilisé,
 - t, t_0 : temps d'écoulement de la solution de polymère et du solvant utilisé,
 - C : concentration de la solution.

Après avoir obtenu la viscosité réduite pour plusieurs concentrations, il suffit, pour obtenir la viscosité intrinsèque $[\eta]$, d'extrapoler les valeurs à la concentration nulle.

Cette opération ne présente pas de difficultés car dans le domaine de la viscosité réduite où le rapport η/η_0 , est inférieur à 2, la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration est très sensiblement linéaire : $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{red}) = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \right)$.

Nous tracé sur un même graphique la variation de $1/C \times \ln(t/t_0)$ et $1/C \times (t-t_0)/t_0$ en fonction de C : l'ordonnée à l'origine $[\eta]$ devant être la même (cf. Figure 1).

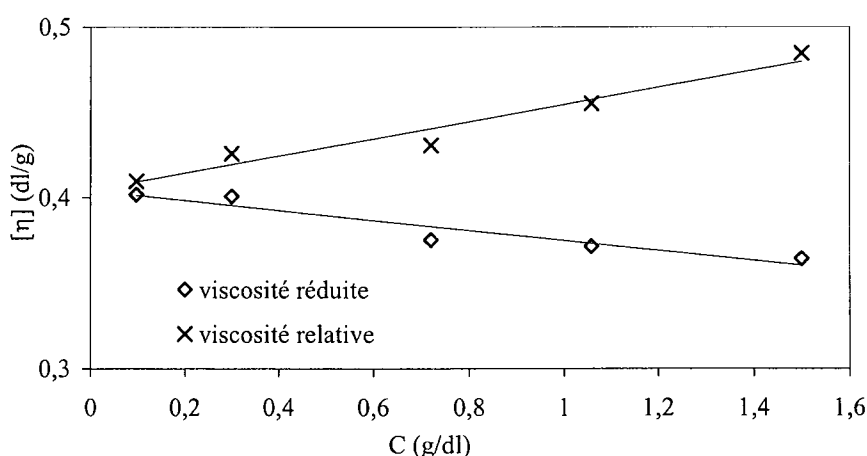


Figure 1 : variations des viscosités réduites et relatives en fonction de la concentration du polymère

b) Mode opératoire

Les mesures de temps d'écoulement sont réalisées à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbelohde (diamètre : 0,8 mm), placé dans un bain thermostaté à 25°C. Le viscosimètre peut contenir jusqu'à 30 mL de solution (solutions aqueuses de KBr : $[KBr]=0,5$ mol/L). Ainsi, nous pouvons faire les mesures à partir d'une solution mère ($C=1,5$ g/dL) diluée directement à l'intérieur du viscosimètre, ce qui permet de faire les mesures successivement. L'acquisition est assurée par un système automatisé Schott Geräte AVS 310 permettant d'imposer le nombre de mesures ainsi que le temps d'homogénéisation des solutions (par passages successifs dans le capillaire). Toutes les solutions introduites dans le viscosimètre ont été préalablement filtrées sur des membranes en téflon (Alltech) (diamètre des pores : 5 μ m).

c) Relation de Mark-Houwink

La viscosimétrie permet d'accéder à la valeur de la masse molaire moyenne viscosimétrique, $\overline{M}_v$, comprise généralement entre $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$. Nous ne pouvons cependant accéder à cette donnée que si les coefficients K et α sont connus (correspondant à un couple polymère/solvant précis) de la relation de Mark-Houwink : $[\eta]=K.M_v^\alpha$. Les paramètres K et α ne sont pas connus pour tous les polymères décrits dans cette étude.

2 Test de solubilité

Les tests de solubilité sont réalisés sur des matériaux polymères initialement sous forme de films de 100 μm d'épaisseur dans différents solvants. Les échantillons sont totalement immergés dans les solvants pendant plusieurs jours à température ambiante et à une température proche des températures d'ébullition des solvants.

I.II Détermination des masses volumiques

Les masses volumiques ont été déterminées à l'aide d'un pycnomètre électronique à hélium (Micrometrics Accu Pyc 1330) qui mesure la variation de la pression dans un volume calibré. Les mesures ont été faites avec des échantillons de films polymères d'environ 500 mg à température ambiante. La connaissance des densités volumiques des matériaux pour le calcul des fractions volumiques est nécessaire pour permettre de tracer les isothermes de sorption en fonction de la fraction volumique.

I.III Analyse enthalpique différentielle

Les thermogrammes en DSC sont obtenus à l'aide d'un calorimètre SETARAM de type DSC 92.

1 Généralités

La calorimétrie différentielle à balayage est une méthode d'analyse thermique qui permet de mesurer les échanges de chaleur du corps étudié en fonction de la variation de la température ou du temps.

Dans le cas des polymères, l'utilisation de cette technique permet d'obtenir la température de transition vitreuse (T_g) quand elle est détectable, d'observer l'existence éventuelle de phases cristallines et des transitions associées ou simplement de repérer des phénomènes de changement d'état. Les thermogrammes peuvent présenter des pics exothermiques ou endothermiques correspondant respectivement aux phénomènes de cristallisation et de fusion cristalline et dont l'aire représente la chaleur nécessaire au changement d'état ou de structure.

La température de transition vitreuse est la température à laquelle les polymères semi-cristallins ou totalement amorphes passent de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. A cette température, ils manifestent des variations brusques du volume spécifique, du coefficient de dilatation thermique et de la chaleur spécifique. C'est une transition thermique du second ordre liée à la partie amorphe et qui correspond à la modification du degré de liberté des segments de chaînes constituant cette phase. La valeur de la température de transition vitreuse

dépend de la flexibilité de la chaîne, des interactions entre-chaînes, ainsi que de la masse molaire, et de la cristallinité. Elle est repérée sur un thermogramme par un décalage de la ligne de base dans le sens endothermique.

2 Mode opératoire

Les mesures sont faites sur des creusets en aluminium contenant entre 10 et 20 mg de produit. Plusieurs cycles de montée en température à 10°C/min sont réalisés entre la température ambiante et 250°C afin de définir le point d'inflexion où se produit la transition vitreuse ou afin de visualiser des changements d'état des matériaux étudiés.

I.IV Analyse structurale

1 Analyse spectroscopique

Chaque spectre a été analysé au moyen de tables de déplacements chimiques, et par comparaison avec les spectres de produits parents.

a) RMN du proton et du carbone 13

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un appareil BRUKER AC 200P. Afin de suivre l'attribution des atomes de carbone et d'hydrogène, la formule développée des molécules, utilisé pour chaque spectre, ^{13}C et ^1H , est donnée en préambule des spectres.

La RMN du proton est réalisée à une fréquence de 200 MHz. Les spectres de RMN du carbone 13 sont faits à 50,32 MHz, pour une concentration en polymère de l'ordre de 10% en poids dans des solvants deutérés. Les déplacements chimiques, repérés par rapport au pic de ces solvants deutérés (référence interne), sont mesurés en ppm.

b) Analyse infrarouge

La spectroscopie infra-rouge a été réalisée à l'aide d'un spectromètre FTIR Perkin-Elmer 580. Les spectres sont réalisés à partir de pastille de KBr pour les solides cristallins. Pour les polymères, l'analyse est réalisée par transmission à partir d'un film obtenu par évaporation du solvant d'un collodion déposé sur une fenêtre de KBr.

2 Détermination des masses molaires par diffusion de la lumière laser multiangle (MALLS)

a) Principe

La théorie fondamentale de la diffusion de la lumière par des solutions de polymères découle des travaux de Debye et Zimm.

L'intensité de la lumière diffusée I_θ , à un angle donné par une solution diluée de polymère est donnée par l'équation :

$$I_\theta = \frac{KC}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2C + \frac{16Ih^2}{3\lambda^2} R_g \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad \text{avec} \quad K = \frac{4Ih^2}{\lambda N_A} \frac{dn}{dC}$$

avec:

- C : concentration du polymère en solution (g/mol),
- A_2 : second coefficient du viriel (mol.mL/g²),

- λ : longueur d'onde incidente (nm),
- R_g : rayon de giration moyen d'ordre z de la pelote macromoléculaire (nm),
- θ : angle de mesure par rapport au rayon incident (degré),
- N_A : nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),
- $\overline{M}_w$: masse moyenne en poids (g/mol),
- n : indice de réfraction de l'éluant, et
- dn/dC , variation de l'indice de réfraction avec la concentration en polymère (mL/g).

Un photodiffusiomètre permet de déterminer le rapport de Rayleigh :

$$\Delta R_\theta = \frac{\Delta I_\theta}{I_0} \frac{r^2}{V}, \text{ avec :}$$

- I_θ : intensité de la lumière diffusée par le volume V , mesurée à la distance r de l'échantillon, et
- I_0 : intensité de la lumière incidente.

Ainsi, le rapport $(1/\overline{M}_w)$, pour un échantillon monodisperse, peut être défini à l'aide de la méthode graphique de Zimm ; cette dernière consiste en une double extrapolation à angle nul et à concentration nulle de l'expression précédente.

b) Equipements

Le diffusiomètre laser multiangle dit MALLS (Multi-Angle Laser Light Scattering) est couplé à une série de colonnes chromatographique d'exclusion stérique. L'association de ces techniques notées CES-MALLS permet de définir les masses molaires moyennes $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$ des polymères, ainsi que les profils de distribution pour des polymères polydisperses, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer d'étalonnage [1].

Le système de chromatographie d'exclusion stérique est constitué :

- d'une pompe Waters 590,
- d'un dégazeur (Degazys DG 1310, Uniflow),
- d'une boucle d'injection de 200 μL , et
- d'une série de colonnes Shodex (SB-806, 805, 804 HQ) couplé à une pré-colonne de même type.

A la sortie des colonnes, se trouve un photodiffusiomètre de modèle miniDawn (Wyatt Technology Corporation). La longueur d'onde du laser est fixée à 690 nm. Trois photodiodes mesurent l'intensité diffusée à 45, 90 et 140°.

Une double détection est effectuée à l'aide d'un réfractomètre différentiel de type Waters 410 installé en série. Les mesures sont pilotées avec le logiciel Astra mis en place.

c) Conditions expérimentales utilisées

Les solutions, contenant les matériaux à analyser, de concentrations connues, sont préparés avec des échantillons secs de polymères. L'éluant KSCN (0,2 M), préparé avec l'eau millQ (système de filtration Millipore) est filtré sur une membrane Millipore de 0,1 μm , à température ambiante.

Nous avons vérifié que dans ces conditions, les polymères étaient élués quantitativement. Le débit de la pompe est fixé à 0,7 mL/min ; le système nécessite 24 heures pour être équilibré. Les solutions de polymères sont préparées la veille dans l'éluant, à des concentrations de 5 mg/mL. Elles sont ensuite filtrées le lendemain sur des filtres Millex HA de 0,45 μm puis injectées deux fois : les courbes sont alors traitées selon la méthode de Zimm.

Compte-tenu du fait que les polymères ne s'adsorbent pas sur les colonnes dans les conditions expérimentales choisies, les valeurs des rapports dn/dC ont pu être calculées directement par le logiciel après injection de quantités connues.

I.V Détermination de la composition des copolymères et des mélanges d'homopolymères

Les spectres ayant des pics très bien définis (souvent des singulets), la détermination des compositions des copolymères synthétisés à partir des spectres de RMN ^{13}C est possible.

L'analyse RMN ^1H n'a pas pu nous donner des renseignements sur les compositions, le calcul des pourcentages respectifs des différents types de proton à partir des rapports des aires intégrées étant rendu difficile par le recouvrement ou l'élargissement de certains pics. De plus, les déplacements des différents protons des deux motifs (acrylamide et NVP) sont souvent des massifs complexes.

1 Détermination de la composition des copolymères par RMN ^{13}C

Soit un copolymère (A-B). Nous cherchons à quantifier le taux de motif A dans le copolymère à partir de l'analyse de son spectre de RMN ^{13}C . Or chaque motif peut-être lié à un nombre « z_{C_i} » de carbones dont les déplacements chimiques sont connus. Le taux de chaque motif est

proportionnel à l'aire des pics correspondant : A_i .

Soient :

- N_A : nombre de moles de motifs A et,
- N_B : nombre de moles de motifs B présents dans la chaîne de copolymère.

Nous avons alors F_A , fraction molaire moyenne dans le copolymère du motif « A » :

$$F_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} = \frac{I}{I + \frac{N_B}{N_A}}. \text{ Or, les aires intégrées des pics } A_i \text{ de carbone sont proportionnelles aux}$$

nombre de moles correspondantes de carbone. Le rapport des valeurs d'intégration des pics cités ci-dessus nous donne donc le taux d'incorporation, donc la composition finale du copolymère en motifs A :

$$F_A = \frac{I}{\frac{A_B}{A_A} / z_{C_A}}, \text{ avec :}$$

- z_{C_A} : nombre de carbones liés aux aires d'intégrations A_A des carbones des motifs A, et
- z_{C_B} : nombre de carbones liés aux aires d'intégration A_B des carbones des motifs B.

34

2 Mesure expérimentale des rapports de réactivité

La connaissance des rapports de réactivité des monomères étudiés est indispensable pour prévoir l'évolution de leur copolymérisation. Ces valeurs r_A et r_B peuvent être obtenues de deux façons :

1. En essayant d'en prévoir les valeurs grâce à des corrélations semi-empiriques entre la structure chimique des espèces en cause et leur réactivité.
2. En les mesurant, ce qui revient à étudier préalablement, au stade expérimental, la copolymérisation du couple de monomères en question. Dans ce cas, les rapports de réactivité sont généralement calculés selon trois méthodes :
 - Fineman-Ross et Fineman-Ross inversée [2],
 - Kelen-Tüdös [3],
 - Régression non linéaire de la courbe d'incorporation expérimentale établie en admettant l'hypothèse du seul effet terminal.

Toutes ces méthodes nécessitent d'opérer sur des points expérimentaux mesurés à faible taux de conversion, afin d'obtenir une invariance de la composition du mélange initial de monomères durant la copolymérisation.

a) Finemann-Ross et Fineman-Ross inversée

Fineman-Ross

La méthode de Fineman-Ross est basée sur une transformation linéaire de l'expression

citée précédemment : $\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{1 + r_A \frac{[A]}{[B]}}{1 + r_B \frac{[B]}{[A]}}$. Cette méthode consiste à exprimer r_B sous la forme

d'une expression linéaire de r_A , dont les coefficients peuvent être déterminés expérimentalement

Nous pouvons écrire successivement :

$$1 + r_B \frac{[B]}{[A]} = \frac{[A]}{[B]} \frac{d[B]}{d[A]} r_A + \frac{d[B]}{d[A]}, \text{ d'où : } r_B = \left(\frac{[A]}{[B]} \right)^2 \frac{d[B]}{d[A]} r_A + \frac{[A]}{[B]} \left(\frac{d[B]}{d[A]} - 1 \right).$$

Nous posons :

$$F = \left(\frac{[A]}{[B]} \right)^2 \frac{d[B]}{d[A]} = \left(\frac{f_A}{1 - f_A} \right)^2 \frac{1 - F_A}{F_A} \text{ et } G = \frac{[A]}{[B]} \left(1 - \frac{d[B]}{d[A]} \right) = \frac{f_A}{1 - f_A} \left(\frac{2F_A - 1}{F_A} \right)$$

Les grandeurs expérimentales F et G sont donc liées par :

$$r_B = F r_A - G, \text{ soit } G = r_A \cdot F - r_B \text{ qui est l'équation de Fineman-Ross.}$$

Fineman-Ross inversée

La méthode dite de Fineman-Ross inversée est basée sur une réécriture de l'équation

de Fineman-ross : $G = r_A \cdot F - r_B$. A partir de cette dernière, $\left(\frac{G}{F} \right) = - \left(\frac{r_B}{F} \right) + r_A$ est obtenu. En

traçant $\left(\frac{G}{F}\right)$ en fonction de $\frac{I}{F}$, une droite dont l'ordonnée à l'origine est r_A et la pente $(-r_B)$ peut être obtenue.

b) Kelen-Tüdös

La méthode de Kelen-Tüdös diffère de celle de Fineman-Ross par le souci de répartir régulièrement les points expérimentaux (f_A, F_A) , afin d'accroître la précision de l'extrapolation. Elle correspond à une normation où une nouvelle variable X est introduite telle que : $X = \frac{F}{\alpha + F}$, et où α est un nombre arbitraire, généralement choisi égal à

$\sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}}$ et où $F_{\min}$ et $F_{\max}$ définissent l'intervalle de variation expérimentale de F_A . En

posant $Y = \frac{G}{\alpha + F}$, l'équation de Kelen-Tüdös s'écrit : $Y = \left(r_A + \frac{r_B}{\alpha}\right) \cdot X - \frac{r_B}{\alpha}$

c) Ajustement des paramètres de la courbe d'incorporation

En plus de méthode simple d'ajustement de la courbe d'incorporation aux points expérimentaux considérés à très faible taux de conversion, nous avons utilisé une procédure de calcul qui tient compte de l'avancement de la réaction.

Cette méthode d'intégration numérique permet de calculer les compositions moyennes des copolymères formés avec une méthode de régression non linéaire pour ajuster les valeurs de r_A et r_B . La justesse de résultats suppose que les deux hypothèses suivantes soient vérifiées.

Hypothèse 1 :

A chaque instant, la composition du copolymère (A-B) en formation peut être décrite par la fonction d'incorporation $F_A = f(f_A)$ suivante (effet terminal classique) :

$$F_A = \frac{f_A^2 (r_A - 1) + f_A}{f_A^2 (r_A + r_B - 2) + 2 f_A (1 - r_B) + r_B} \quad \text{(Relation 1)}$$

Hypothèse 2 :

Les espèces A et B n'existent que sous les deux formes monomères ou copolymère, c'est à dire que la fraction des oligomères est considérée comme étant négligeable.

Données expérimentales :

Pour chaque ensemble de points, nous disposons :

- de la fraction molaire initiale f_A en espèce monomère A dans le réacteur de synthèse,
- de la fraction molaire moyenne, F_A , en espèce A, mesurée dans le copolymère obtenu (celle-ci est déterminée à l'aide des spectres de RMN ^{13}C),
- de la valeur du taux de conversion massique ρ_{exp} , mesuré.

Les concentrations molaires en monomère $[A]$ et $[B]$ sont directement déduites de la valeur de f_A .

* Principe du calcul :

A partir d'un état donné du milieu réactionnel, représenté par les concentrations instantanées en monomères [A] et [B], un faible avancement de la copolymérisation se traduit par les variations infinitésimales de concentrations $-d[A]$ et $-d[B]$ et par celle du taux de conversion $d\rho$, soit : $d\rho = \frac{dm_A + dm_B}{(m_A + m_B)_0}$ (m_i et m_{i0} : masses de l'espèce monomère i présentent

à l'instant considéré et à $t=0$) avec : $dm_A = \frac{d[A]}{[A]_0} (m_A)_0$ et $[A]_0 = \frac{1}{V} \frac{(m_A)_0}{M_A}$ (V : volume du

milieu réactionnel). Ce qui donne : $d\rho = \frac{d[A].M_A + d[B].M_B}{[A]_0.M_A + [B]_0.M_B}$ **(Relation 2)** avec,

$$dm_A = d[A].V.M_A \text{ et } (m_A)_0 = [A]_0.V.M_A$$

A chaque instant, la composition instantanée du copolymère formé est déduite au moyen de la fonction d'incorporation :

$$F_A = \frac{d[A]}{d[A] + d[B]} = f(f_A) \text{ **(Relation 3)** avec } f_A = \frac{[A]}{[A] + [B]} \text{ **(Relation 4).**}$$

Ce qui conduit à l'expression de la variation de [B] en fonction de la composition instantanée incorporée : $d[B] = d[A].\frac{1-F_A}{F_A}$ **(Relation 5).**

Les **(Relation 2)** et **(Relation 5)** donnent : $d\rho = \frac{d[A].(M_A + \frac{1-F_A}{F_A} M_B)}{[A]_0.M_A + [B]_0.M_B}$ **(Relation 6).**

Ce qui s'écrit aussi : $d[A] = \frac{d\rho.([A]_0.M_A + [B]_0.M_B)}{M_A + \frac{1-F_A}{F_A} M_B}$ **(Relation 7).**

Ce qui conduit aux nouvelles concentrations en A et B dans le milieu réactionnel, suite à l'avancement infinitésimal $d\rho$.

*** Calcul de la composition moyenne du copolymère associé à un taux de conversion fixé**

Afin d'obtenir la composition du copolymère, deux étapes sont nécessaires.

1) Initialisation :

Pour chaque ensemble de données, nous fixons : $Rdt_{calc}=0$, $[A]=[A]_0$ et $[B]=[B]_0$.

2) Intégration numérique :

Pour tout avancement infinitésimal du taux de conversion, $d\rho$, il correspond $d[A]$ et $d[B]$, et implicitement, les nouvelles valeurs de [A] et [B] sont mises à jour.

Connaissant [A] et [B], f_A et F_A instantanées sont déduits.

Un bilan de matière permet alors de calculer la composition moyenne du copolymère :

$$F_{A_{calc}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0 - [A] + [B]_0 - [B]} \text{ **(Relation 8)**}$$

La composition moyenne du copolymère est ainsi calculée en prenant en compte l'avancement de la réaction.

*** Calcul des rapports de réactivité (à l'aide de la méthode numérique de Rosenbrook)**

Là aussi, trois étapes sont nécessaires.

1) Initialisation :

Les valeurs initiales des paramètres r_A et r_B sont fixées arbitrairement.

2) Calcul du critère de convergence :

a) pour chaque point expérimental et avec les valeurs courantes de r_A et r_B , nous calculons la composition moyenne $F_{A \text{ calc}}$ associée au taux de conversion expérimental

b) Pour l'ensemble des n points, nous estimons la somme $\sum_I^n (F_{A_{\text{cal}}} - F_{A_{\text{exp}}})^2$

3) Ajustement :

Si la fonction d'erreur peut être améliorée, nous faisons varier r_A et r_B

*** Comparaison des taux d'incorporation**

Trois taux d'incorporation d'un motif de monomère dans le copolymère peuvent alors être comparés.

- 1) Le taux d'incorporation déterminé expérimentalement à partir de l'analyse des spectres de RMN ^{13}C : $(F_A)_{\text{exp}}$.
- 2) Le taux d'incorporation calculé à taux de conversion nul ($\rho=0$) $(F_A)_{\text{cal}}$. Cela revient à considérer f_A dans la **(Relation 1)** égal à f_A expérimental initial.
- 3) Le taux d'incorporation $(F_A)_{(0)\text{cal}}$ calculé par voie numérique par bilan de matière selon la **(Relation 8)** pour une valeur du taux de conversion égale au taux de conversion expérimental : soit $\rho_{\text{cal}} = \sum_0^\rho d\rho \equiv \rho_{\text{exp}}$ (calcul itératif par intégration numérique).

Les calculs de $(F_A)_{\text{cal}}$ et de $(F_A)_{(0)\text{cal}}$ sont réalisés avec les valeurs de r_A et r_B optimisées par la minimisation de la somme de $\sum_I^n (F_{A_{\text{cal}}} - F_{A_{\text{exp}}})^2$ selon la méthode de Rosenbrook.

3 Quantification de la longueur moyenne des séquences

Les nombres moyens de motifs A ou B intégrés dans les séquences correspondantes sont

donnés par les relations : $\overline{n}_A = \frac{f_A(r_A - 1) + 1}{1 - f_A}$ et $\overline{n}_B = \frac{1}{f_A} [f_A(1 - r_B) + r_B]$.

II. Transfert de matière dans un film dense

L'approche quasi généralement adoptée pour analyser le transfert de matière (liquide et vapeur) à travers un film dense de polymère, applique le modèle de « Sorption-Diffusion ». La première étape de sorption est l'établissement très rapide d'un équilibre thermodynamique entre le solvant (liquide ou vapeur), et le film à sa surface amont. L'étude de cet équilibre, représenté le plus souvent par des isothermes, apporte des renseignements importants sur cette première étape (sorption) souvent déterminante sur la sélectivité et les flux observés.

II.1 Méthode de calcul des activités par la thermodynamique des équilibres de phase

La base de tous les développements théoriques d'équilibre thermodynamique est l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les deux phases en équilibre (fluide et polymère en équilibre). La dérivation de cette égalité, dans le cas de systèmes « polymère/vapeur d'un constituant » et « polymère/mélange liquide binaire » fait apparaître la notion d'activité thermodynamique a_i , qui doit être déterminée dans la phase vapeur et dans la phase liquide.

1 En phase vapeur

Dans les conditions opératoires de la sorption vapeur, la pression totale reste faible et permet de calculer l'activité thermodynamique d'un constituant dans la phase vapeur selon :

$$a_s = \frac{P_s^{vap}(T_s)}{P_s^{vap}(T)}, \text{ où :}$$

- $P_s^{vap}(T)$: pression de vapeur saturante du composé à la température T
- T_s : température du liquide, et
- T : température du matériau.

Maintenir constantes ces deux températures, T et T_s , revient donc à conserver une même valeur de l'activité.

La loi d'Antoine $\log P = A - \frac{B}{C + T_s}$ est généralement utilisée pour décrire la relation entre

la température et la pression de vapeur saturante d'un corps pur. Elle permet une prédiction très satisfaisante de l'ordre de 0,3% pour la plupart des composés lorsque la pression totale est comprise entre 1,3 et 200 kPa [4].

Les coefficients A, B et C sont disponibles pour la plupart des composés dans les tables thermodynamiques publiées par la Dechema [5].

2 En phase liquide

Dans le cas des mélanges liquides non idéaux (cas de nos systèmes expérimentaux), l'activité thermodynamique d'un composé i ne peut être assimilée à sa fraction molaire (x_i) dans le mélange. Il faut prendre en compte le coefficient d'activité γ_i , facteur correctif. Ainsi :

$$a_i^{liq} = x_i \gamma_i^{liq} (T, P, x).$$

Plusieurs équations sont disponibles afin d'évaluer γ_i : Van Laar, Margules, Wilson, NRTL (Non Random Two Liquids), UNIQUAC. Ces différentes équations font intervenir deux ou trois paramètres qui ont été évalués par ajustement de données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur dans des conditions de température ou de pression qui sont précisées [5]. Dans le cas de nos mélanges, nous avons utilisé l'équation NRTL.

II.II La sorption isotherme

Les méthodes expérimentales les plus utilisées pour réaliser des mesures de sorption et construire une isotherme de sorption, sont des méthodes gravimétriques (après gonflement dans un liquide) et l'utilisation d'une microbalance de sorption dans le cas d'une vapeur.

Notre étude porte d'une part sur le gonflement des polymères dans le mélange EtOH/ETBE et d'autre part dans les vapeurs de chacun de ces solvants à l'état pur. Les mesures sont réalisées sur une plage d'activité la plus étendue possible, pour laquelle le matériau, sous forme de film, est stable et résistant aux solvants.

1 La sorption isotherme en phase liquide (mélanges binaires)

Les échantillons utilisés pour les mesures de sorption sont des films d'environ 400 milligrammes ayant une épaisseur de 100 μm . Ce sont les mêmes films qui ont servi à faire les expériences de pervaporation.

La masse m_0 du matériau sec est déterminée grâce à une balance de précision (0,1 mg) et l'échantillon est mis en contact soit avec l'un des solvants purs soit avec le mélange des deux solvants étudiés. L'ensemble est placé dans une étuve thermostatée à 50°C. L'échantillon est ensuite pesé de façon régulière : le polymère est rapidement essuyé avec du papier absorbant avant chaque pesée. Cette opération est effectuée jusqu'à obtention de l'équilibre thermodynamique, c'est à dire lorsque la masse m du polymère gonflé ne varie plus. Le gonflement massique est alors défini :

$$G = \frac{m - m_0}{m_0}, \text{ (g de solvant / g de polymère sec).}$$

La fraction volumique ϕ_i occupée par les pénétrants est définie par : $\phi_i = \frac{m_i / \rho_i}{\sum m_i / \rho_i}$, avec ρ_i ,

masse volumique de l'espèce i . Ainsi en faisant varier les activités des espèces du mélange où sont plongés les polymères, ϕ_i , la fraction volumique de l'espèce i absorbée par le polymère à l'équilibre thermodynamique, est décrite en fonction de l'activité a_i de l'espèce i : la courbe $\phi_i=f(a_i)$ est ce que nous désignons comme une isotherme de sorption.

Pour la sorption des mélanges binaires, nous utilisons des quantités de mélange suffisantes pour empêcher un changement de composition qui serait induit par la sorption préférentielle d'un des deux composés.

L'étape suivante - la désorption - permet de connaître la composition du mélange sorbé et de faire un bilan massique.

Dans le cas de l'étude des valeurs de gonflement dans les liquides purs (éthanol et ETBE), le bilan massique est calculé après avoir séché sous vide les films et vérifié que la masse du polymère après séchage est la même que la masse initiale. Il ne nous a pas été possible de déterminer avec une grande précision les gonflements partiels dus à l'ETBE des films étudiés en phase liquide.

Dans le cas des mélanges binaires, une fois l'équilibre thermodynamique atteint, l'échantillon est désorbé à l'aide d'une installation de désorption qui comprend un tube dans lequel le polymère est placé et un piège refroidi à l'azote liquide relié à une pompe à vide (Figure 2). Le film est ainsi séché à température ambiante pendant une heure, puis la température est élevée jusqu'à 50°C pendant 12 heures.

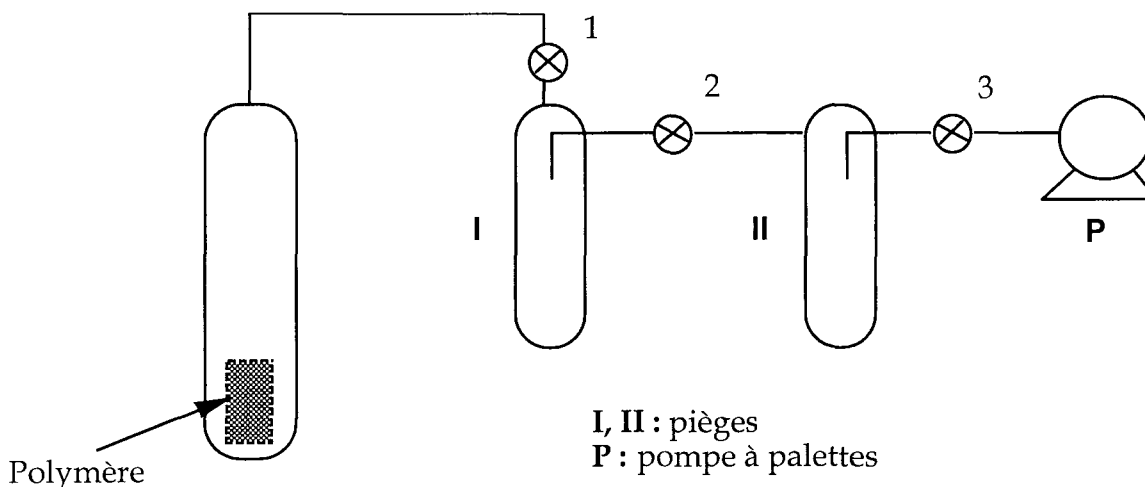


Figure 2 : représentation schématique du montage de désorption

Les vapeurs désorbées sont recondensées dans le piège refroidi à l'azote liquide puis une fois revenues à température ambiante le contenu du piège est analysé. Le liquide désorbé est pesé et analysé par chromatographie en phase gazeuse afin de déterminer sa composition massique : C'_{EtOH} et C'_{ETBE} .

Un bilan en masse est effectué pour vérifier que la masse de liquide désorbée est identique à celle sorbée par le polymère à l'équilibre thermodynamique. Nous vérifions que le polymère est sec après la désorption. Nous pouvons alors déterminer le gonflement partiel : $G_i = G \times C'_s$ (g de solvant i/g de polymère sec).

Analyse des mélanges binaires de liquides

Les analyses par CPG sont réalisées sur un appareil SHIMADZU GC- 8 A équipé d'un détecteur catharométrique (TCD), relié à un intégrateur Spectra-Physics 4400 dans les conditions suivantes :

- Température injecteur = 180°C
- Température colonne = 170°C
- Gaz vecteur : H_2 , Débit = 40 mL/min
- Colonne garnie : PORAPAK Q (apolaire), 100-120 mesh, $l = 1,5$ m.

Incertitudes expérimentales

Les incertitudes expérimentales liées aux mesures de gonflement des films en sorption en phase liquides sont de l'ordre de 10% quand elles sont calculées pour le gonflement partiel en éthanol et elles peuvent atteindre 100% pour celles liées aux gonflement partiel en ETBE.

2 La sorption isotherme en phase vapeur (liquides purs)

Ces mesures consistent à mesurer le gonflement du polymère dans la vapeur du solvant pur à différentes pressions partielles, c'est à dire à différentes activités de cette vapeur.

Les mesures de sorption sont réalisées à l'aide de la microbalance SARTORIUS 4201 à suspension magnétique libre en utilisant le montage et la méthode d'acquisition de données mises au point par L. Perrin [6].

Ce système thermogravimétrique comporte trois éléments principaux :

- une balance à fléau compensée de façon électromagnétique,
- un dispositif de contrôle de la température régnant dans l'enceinte de pesée,
- un dispositif pour imposer une pression de vapeur contrôlée dans l'enceinte de pesée.

L'intérêt du couplage magnétique est double. D'une part, il permet une conversion directe de la masse mesurée en signal électrique, d'autre part, il autorise un isolement complet de l'enceinte de pesée du milieu extérieur.

Les principales caractéristiques techniques de la balance sont regroupées dans le Tableau 1 :

Fonctionnement	Suspension magnétique libre
Vide	Statique
Charge minimale	10 g
Portée	20g
Charge maximale	30 g
Sensibilité	5 μ g
Fidélité	10 μ g
Précision	10 μ g
Fil du porte-échantillon	Platine

Tableau 1 : Principales caractéristiques de la micro-balance Sartorius 4201

Nous précisons :

- Sensibilité : minimum d'accroissement de masse détectée,
- Fidélité : reproductibilité de sa position d'équilibre sous une charge donnée,
- Précision : qualité qui résulte de la conjugaison de la sensibilité et de la fidélité pendant les mesures. La précision se détermine quantitativement par l'écart-type d'une série de pesée d'une masse donnée.

Les incertitudes expérimentales liées aux mesures de gonflement des films en phase vapeur pure d'éthanol et en phase vapeur pure d'ETBE sont très faibles. Elles sont de 5% maximum et de 3% minimum.

a) Description du montage expérimental

L'enceinte de sorption est reliée d'une part à un générateur de vapeur et d'autre part à une pompe à palettes double étage. Par ailleurs, cette enceinte est thermostatée, ce qui permet de fixer la température de sorption, notée T (cette température est donc aussi celle de l'isotherme de sorption).

Le générateur de vapeur est constitué d'un ballon contenant le liquide, qui est plongé dans un thermo-cryostat qui règle la température du liquide, notée T_s , et donc impose sa pression de vapeur saturante $P_s^{vap}(T_s)$. Lorsque ce ballon est connecté à la chambre de sorption (où le vide a été préalablement fait) il s'établit dans celle-ci la même pression de vapeur saturante $P_s^{vap}(T_s)$, alors que la température qui règne, T , est celle imposée par le thermostat de la chambre.

Dans ces conditions, l'activité du solvant en phase vapeur est donnée par: $a_s = \frac{P_s^{vap}(T_s)}{P_s^{vap}(T)}$, et

elle conserve cette valeur pendant toute la durée de l'expérience (avec $P_s^{vap}(T)$: pression de vapeur saturante à la température T).

Les pressions nécessaires ont été calculées par la relation d'Antoine [4] :

$$\log P = A - \frac{B}{C + T_s}, \text{ où } A, B \text{ et } C \text{ sont les coefficients d'Antoine pour un composé donné } (T_s$$

en °C, P en mm Hg).

	A	B	C
EtOH [5]	8,11220	1592,864	226,184

Tableau 2 : coefficients d'Antoine pour l'EtOH

Nous avons utilisé une relation de FROST-THODOS (7 paramètres) pour l'ETBE. Ces données confidentielles ont été fournies par l'Institut Français du Pétrole.

Le poids de l'échantillon de polymère est en permanence compensé de manière électromagnétique et le courant électrique nécessaire constitue une mesure de la masse à déterminer. L'ensemble des valeurs est enregistré par acquisition sur ordinateur.

Une série de mesures est réalisée à différentes activités, obtenues en faisant varier la température de la source de vapeur. Le gain de masse à temps infini (t_∞) est déterminé à l'équilibre de sorption qui est considéré comme atteint lorsque la variation de masse devient de l'ordre de grandeur de la sensibilité de la balance. La fraction volumique de solvant dans le polymère pour une activité donnée et par là même les isothermes de sorption sont établies en connaissant la masse volumique du solvant et celle du matériau utilisé. Le schéma simplifié du montage expérimental est donné Figure 3.

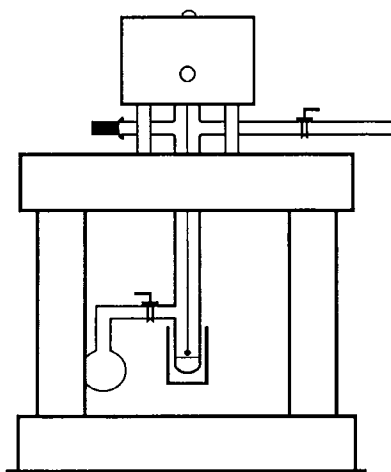


Figure 3 : schéma simplifié du montage expérimental utilisé en micro-gravimétrie

b) Description d'une mesure de sorption-désorption

L'échantillon utilisé est un feuillet de 2 cm² de quelques milligrammes de polymère initialement sec.

Réalisation d'une sorption

Le vide ayant été effectué dans la chambre de sorption, la source de vapeur est dégazée afin de s'assurer que l'atmosphère de sorption ne contiendra que des vapeurs de solvant.

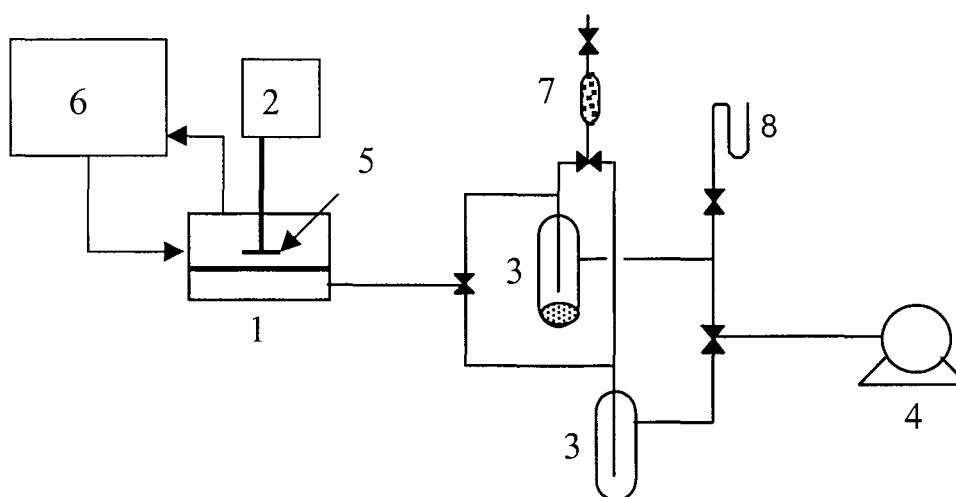
Ensuite la chambre de sorption est isolée de la pompe à vide et est connectée à la source de vapeur. Immédiatement, une chute brutale de la masse indiquée doit être observée (effet de la poussée d'Archimède) puis une augmentation progressive (phénomène de sorption). La pression mesurée prend très rapidement la valeur correspondant à la pression de vapeur saturante du solvant (le temps mis pour atteindre cette valeur est d'environ une seconde) et garde cette valeur durant toute l'expérience.

Réalisation d'une désorption complète de l'échantillon

A partir d'une situation correspondant au cas précédent, la chambre de sorption est isolée de la source de vapeur, puis connectée à la pompe à vide. Le comportement observé est symétrique au précédent. Une brusque augmentation de la masse indiquée (poussée d'Archimède) puis une diminution progressive (désorption de l'échantillon) est immédiatement observée.

II.III La pervaporation

Les expériences de pervaporation ont été réalisées dans une cellule en acier inoxydable reliée à un appareillage de récupération des vapeurs construit en verre. La Figure 4 représente le schéma du montage de pervaporation utilisé au cours de ce travail.



1	Cellule membranaire	5	Turbine à pales droites
2	Agitateur mécanique	6	Bain thermostaté
3	Pièges à azote liquide	7	Gel de silice
4	Pompe à vide	8	Manomètre à mercure

Figure 4 : Schéma du montage de pervaporation

Le film de polymère d'épaisseur « e » connue, est placé dans une cellule métallique plate (1) sur un support métallique fritté, de surface utile connue S. La face aval est maintenue sous pression réduite au moyen d'une pompe à vide (4) (P_{aval} comprise entre 0,1 et 0,5 mm Hg (soit entre 13 et 66 Pa), mesurée par un manomètre à mercure (8) (Vacustat Edwards 1G). Le mélange d'alimentation, de composition contrôlée par CPG est thermostaté à la température d'étude. Il circule vers la cellule de pervaporation au moyen d'une petite pompe où il est en contact continu avec la face amont du film.

Les vapeurs obtenues en aval sont récupérées en continu alternativement dans des pièges refroidis à l'azote liquide (3) placés en parallèle. Le pervaporat recueilli pendant un temps « t » est pesé et analysé par CPG.

Afin de minimiser les erreurs dues à la pesée et à l'évaporation des solvants avant analyse (précision : 10 mg), les pièges ne sont analysés que pour des masses de pervaporat d'au moins 400 mg. Il convient aussi de préciser que les valeurs des flux pris en compte sont des flux stables dans le temps (erreur strictement inférieure à 5% sur le flux global, avec une sélectivité constante). Les films de polymères testés (mélanges et copolymères) se stabilisent après des temps variables (quelques heures) selon la composition de la charge.

Nous définissons :

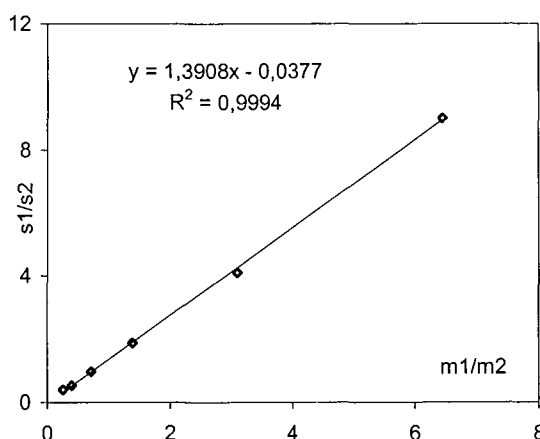
- C_i : fraction massique en espèce « i » dans le mélange d'alimentation,
- C'_i : fraction massique de l'espèce « i » dans le pervaporat ; la mesure de la sélectivité du film peut être faite en comparant les teneurs dans la charge et le pervaporat,

- J_i : flux massique du composé « i » : $J_{5\mu m} = \frac{e}{5} \times \frac{m}{\Delta t} \times \frac{1}{S}$, en kg/h. m². Le flux ainsi déterminé est rapporté à une épaisseur de référence de 5 μ m.

Le détecteur chromatographique s'étant révélé linéaire dans toute la plage étudiée, pour les différents mélanges, il permet de définir un coefficient d'étalonnage α reliant le rapport massique et le rapport des aires intégrées des pics qui correspondent aux deux constituants :

$$\frac{m_{alcool}}{m_{ether}} = \alpha \frac{S_{alcool}}{S_{ether}}.$$

En Annexe B est reportée la méthode de détermination de ces coefficients d'étalonnage ; nous donnons cependant pour exemple le graphe de détermination obtenu pour le mélange EtOH/ETBE (cf. Figure 5).



**Figure 5 : graphe de détermination des coefficients d'étalonnage de la CES
mélange EtOH(1)/ETBE(2)**

Nous reportons dans le Tableau 3, les temps de rétention des différents alcools et éthers utilisés dans nos essais de pervaporation, ainsi que les différents coefficients d'étalonnage obtenus dans les conditions d'utilisation citées ci-dessus.

Mélange	t_r alcool (s)	t_r éther (s)	α
EtOH/ETBE	41	250	0,719
EtOH/tBuOMe	41	143	0,74
MeOH/iPr2Oether	23	180	0,618
EtOH/iPr2Oether	41	180	0,741
2PrOH/iPr2Oether	60	180	0,832

**Tableau 3 : coefficients d'étalonnage obtenus pour différents mélanges binaires
alcool/éther dans les conditions utilisées de CPG**

Ces coefficients α permettent un calcul aisé des fractions massiques en alcool dans le mélange binaire étudié à partir des aires des pics obtenues pour les deux composés :

$$C = \frac{I}{1 + \frac{I}{\alpha \times S_{alcool} / S_{ether}}}$$

D'une manière générale, chaque mélange est au moins analysé deux fois et c'est la valeur moyenne qui est prise en compte.

Incertitudes expérimentales

Afin d'analyser les performances des divers films étudiés lors de travail, il est intéressant de prendre en compte les incertitudes expérimentales liées au calcul du flux partiel en alcool ramené à une épaisseur de 5 micromètres. Cette valeur de flux partiel est liée à la composition du mélange à séparer, à l'épaisseur du film, à la valeur analysée de la sélectivité, C' , composition en alcool récupéré dans le perméat ; en tenant compte de ces paramètres qui peuvent fluctuer (comme la composition du mélange à séparer, même si des précautions ont été prises pour éviter cela), l'incertitude est de l'ordre de 8%.

III. Références

1. **Podzimek, S.** *The Use of GPC Coupled with a Multiangle Laser Light Scattering Photometer for the Characterization of Polymers. On the Determination of Molecular Weight, Size, and Branching* **J. Appl. Polym.Sci.** 54 p.91-103 (1994)
2. **M. Fineman and S.D. Ross** **J. Polym. Sci.** 5 p.259 (1950)
3. **F. Tudos and T. Kelen** **J. Macromol.Sci. Chem** A16 p.1283 (1981)
4. **R. C. Reid, T.K. Sherwood, and J.M. Prausnitz** *The properties of gases and liquids* **McGraw Hill Book Compagny** (1977)
5. **J. Gmehling, U. Onken, and W. Arlt** *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection - Organic Hydroxy Compounds: Alcohols and Phenols* **Dechema, Chemistry Data Series, Vol. I, Part 2b** (1977)
6. **L. Perrin, et al.** *Sorption and diffusion of solvent vapors in poly(vinylalcohol) membranes of different cristallinity degrees* **Polym. Int.** 39 p.251-260 (1997)

Chapitre III

Synthèse des polymères

Ce chapitre présente la synthèse et la préparation de films polymères de structure et de composition modulable comportant des sites sélectifs aux alcools, utilisables pour la séparation alcool/éther par pervaporation. D'après la revue bibliographique du Chapitre I, la poly(N-vinyl-pyrrolidinone) apparaît comme un polymère hautement efficace pour la séparation alcool/éther, elle est en effet associée à de fortes valeurs de sélectivité. Cette capacité à être sélective est liée à la présence du groupe R-CON-R', qui se comporte comme une base au sens de Lewis vis à vis des fonctions alcools. La plupart des auteurs cités dans le Chapitre I, associent les motifs de N-vinyl-pyrrolidinone à des motifs de polymères filmogènes ayant en contrepartie pas ou peu d'affinité avec les espèces des mélanges à séparer. En effet, la PVP seule ne peut pas être étudiée pour ses propriétés de transport à cause d'une part de la difficulté à l'utiliser sous forme de films, et d'autre part de sa très forte affinité aux solvants polaires. Il est intéressant d'obtenir de nouvelles structures macromoléculaires incluant un fort taux de pyrrolidinone, tout en évitant les effets de couplage entre le matériau et les mélanges de solvants à séparer. De telles associations permettent d'analyser l'influence des motifs de pyrrolidinone sur les propriétés de perméation. L'analyse de son influence dépend donc du polymère ou du motif de monomère qui lui est associée. Par conséquent, nous avons cherché à obtenir de nouvelles structures macromoléculaires en essayant d'associer un fort taux de NVP à un motif qui permette l'obtention de films.

Dans le Chapitre I, en s'affranchissant des différences de conditions expérimentales (température, composition de la charge,...), les meilleures performances sont observées avec un copolymère de N-vinyl-pyrrolidinone, formant la couche active de la membrane composite décrite dans le brevet déposé par la société Deutsche Carbone A.G [1]. Ce matériau est constitué à 50% molaire de motifs de N-vinyl-pyrrolidinone et de motifs de méthacrylate de diaminoéthyle ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$). De façon à obtenir une série de matériau à propriétés évolutives ayant comme point de départ une structure sensiblement analogue à celle décrite dans le brevet de la Deutsch carbone [1], qui présente d'excellentes performances, nous avons choisi de synthétiser des polymères associant des sites de N-vinyl-pyrrolidinone à des motifs de type amino-méthacrylamide. Nous avons utilisé un motif de N-[3-Diméthylamino propyl] méthacrylamide (DMA) ayant par sa fonction amide une plus grande stabilité en milieu aqueux et un caractère de base de Lewis supérieur à celui d'une fonction ester. De plus sous forme de son sel quaternaire, le méthyl sulfate de triméthylamoniopropyl méthacrylamide (TMA), ce motif permettrait peut-être de contrôler le gonflement global des matériaux qui est le plus souvent à l'origine d'une perte importante de sélectivité.

Le mode de synthèse retenu a été la polymérisation radicalaire simple en solution avec un amorçage chimique. Nous avons étudié trois monomères en homopolymérisation et en copolymérisation pour obtenir des films ayant des taux variables de N-vinyl-pyrrolidinone. Ces monomères, homopolymères et copolymères sont décrits dans le Tableau 1.

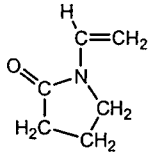
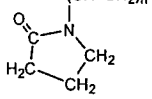
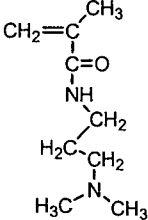
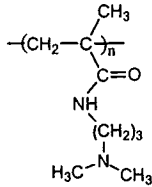
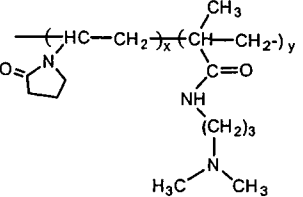
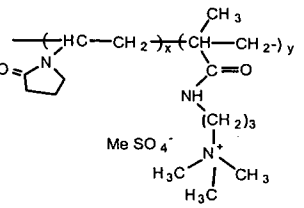
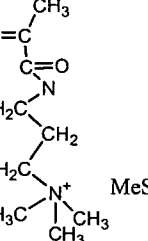
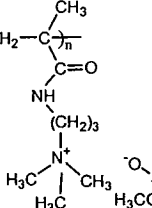
Monomère	Homopolymère	Copolymère	
NVP (1) N-vinyl-pyrrolidinone 	PVP Poly(N-vinyl-pyrrolidinone) 		
DMA (2) N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide 	Poly(DMA) Poly(N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide) 	Copo(DMA-NVP) (1)+(2) poly(N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide -CO- N-vinyl-pyrrolidinone) 	Copo(TMA-NVP) (1)+(3) poly(méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio)propyl]méthacrylamide -CO- N-vinyl-pyrrolidinone) 
TMA (3) méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio)propyl]méthacrylamide 	Poly(TMA) Poly(méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio)propyl]méthacrylamide) 		

Tableau 1 : Présentation des monomères, homopolymères et copolymères étudiés lors de ce travail

A partir des matériaux polymères présentés dans le Tableau 1, il apparaît que chaque matériau a des intérêts particuliers, pour leur utilisation, sous forme de films de pervaporation, pour des séparations de type alcool/éther. Tout d'abord, la PVP est fortement sélective aux alcools tandis que les polymères d'acrylamide, comme le poly(TMA) et le poly(DMA), peuvent stabiliser les films composés en partie de la PVP en limitant le gonflement. Les copolymères, copo(DMA-NVP) et copo(TMA-NVP), suivants les rapports de réactivité des couples de monomère DMA/NVP et TMA/NVP, peuvent soit permettre de disperser les motifs de NVP, dans le cas de copolymère de type statistique, soit regrouper les motifs de NVP, en cas de copolymères à blocs. Une autre possibilité d'obtention de films est de mélanger les homopolymères d'acrylamide quaternisés ou non à la PVP. Ce dernier choix est apparu intéressant lors de l'étude bibliographique du chapitre I.

I. Synthèse des polymères

Les synthèses du poly(DMA) et du copo(DMA-NVP) ont été réalisées afin de comprendre l'effet des sites chargés de l'ammonium quaternaire, du poly(TMA) et du copo(TMA-NVP), sur les rapports de réactivité, dans la copolymérisation de la N-vinyl-pyrrolidinone et du TMA, d'une part et sur les tests de solubilité d'autre part.

Tous les spectres permettant de caractériser les matériaux sont détaillés dans le Chapitre V « Partie Expérimentale-Characterisations » et répertoriés en annexe. Ces spectres nous permettent d'une part de vérifier la pureté des produits de départ et des produits synthétisés, et d'autre part de déterminer, sans ambiguïté, la composition des copolymères et des mélanges d'homopolymères. Les analyses viscosimétriques des matériaux ont été effectuées suivant le mode opératoire décrit dans le Chapitre II « Matériels et Méthodes ».

Nous présentons dans cette partie les synthèses des trois homopolymères :

- poly(N-vinyl-pyrrolidinone) : PVP,
- poly(N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide) : poly(DMA),
- poly(méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio)propyl]méthacrylamide : poly(TMA).

Toutes les synthèses ont été réalisées à des concentrations de 10% en masse dans le solvant (eau ou solvant organique). Tous les polymères et copolymères ont été récupérés par précipitation dans l'acétone, non-solvant commun de la PVP, du poly(DMA), du poly(TMA), du copo(DMA-NVP) et du copo(TMA-NVP).

I.1 La poly(n-vinylpyrrolidinone) ou PVP

Nous avons choisi de synthétiser la PVP même si celle-ci existe sous forme commerciale. Effectivement, étudiant par la suite, la copolymérisation de la N-vinyl-pyrrolidinone avec deux monomères. L'homopolymérisation du monomère NVP nous permet d'avoir des points de comparaison pour la suite de l'étude. La synthèse a été réalisée par voie radicalaire en solution aqueuse. Les essais ont été conduits en réacteur fermé agité sous atmosphère d'argon en présence de la forme acide de l'ACVA: l'acide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique à deux taux différents et à deux températures.

n° synthèse	% ACVA	T (°C)	Durée (h)	Taux de conversion $R_{dt_{exp}}$ (%)	$[\eta]$ intrinsèque dans H ₂ O à 25°C (ml/g)
1	0,4	68	2	43	85
2	0,4	80	18	65	64
3	0,1	68	24	80	140

Tableau 2 : Synthèses de la poly(N-vinyl-pyrrolidinone) en solution aqueuse

Les mesures de viscosité intrinsèque pour la poly(N-vinyl-pyrrolidinone) portent sur des solutions dans l'eau pure à 25°C. Les viscosités intrinsèques les plus importantes sont obtenues avec les synthèses effectuées avec de faibles taux d'amorceur. Nous donnons dans la Figure 1 les représentations des viscosités relatives et réduites de la PVP issue de la synthèse numéro 2 du Tableau 2.

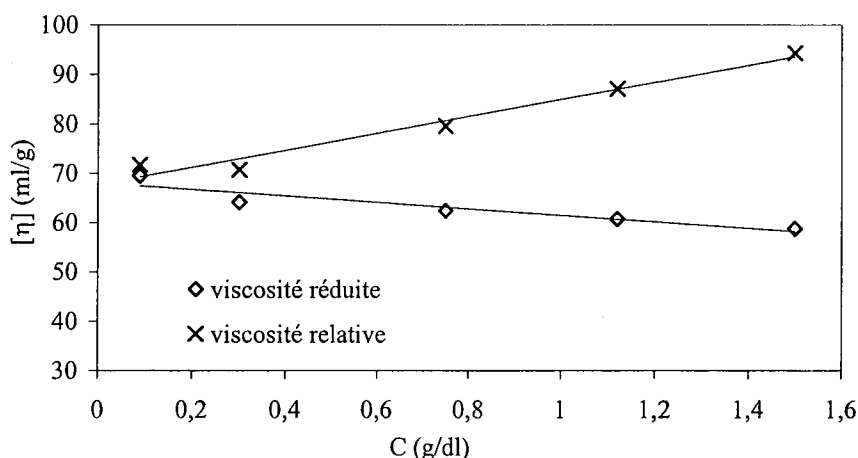


Figure 1 : variation de la viscosité intrinsèque de la PVP en fonction de sa concentration dans l'eau
T=25°C (Synthèse n°2 [η]=64ml/g)

La relation de Mark-Houwink-Sakurada établie pour ce polymère est $[\eta]=0,018 \overline{M}_v^{0,68}$ [2]. Cette dernière est valable pour des concentrations de polymère comprise entre 0,3 et 2%, ce qui correspond à des masses molaires moyennes variant entre 7000 et 1000000 g/mol. Les mesures de masse molaire à l'aide du CES-MALLS donnent les valeurs du Tableau 3.

$[\eta]$ (ml/g)	$\overline{M}_v$ ($\times 10^{-5}$ g/mol)	$\overline{M}_n$ ($\times 10^{-5}$ g/mol)	$\overline{M}_w$ ($\times 10^{-5}$ g/mol)
64	1,7	1,3	2,9
140	5,3	4,04	8,9

Tableau 3 : Masses molaires moyennes de la PVP synthétisée (Tableau 2) déterminées par CES-MALLS
(KSCN 0,2 M) - comparaison avec $\overline{M}_v$ (solution aqueuse à 25°C)

Les valeurs des masses obtenues par les deux méthodes sont conformes à la théorie car nous avons bien $\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w$.

La mesure de DSC pour la PVP a été réalisée sous atmosphère d'hélium. Il est connu que la PVP présente un fort caractère hygroscopique qui peut induire des modifications importantes de la température de transition vitreuse, T_g [3]. En effet, l'eau peut jouer le rôle de plastifiant et ainsi diminuer progressivement la T_g . Ainsi, dans la littérature, nous trouvons des valeurs conflictuelles de la température de transition vitreuse de la PVP, comprises entre 175°C à 54°C [4-7]. Des auteurs ont relié la température de transition vitreuse de la PVP à la

fraction massique de l'eau, w_{H_2O} , à l'aide de la relation suivante : $\frac{1}{T_g} = \frac{1 - w_{H_2O}}{T_{g_{PVP}}} + \frac{w_{H_2O}}{T_{g_{H_2O}}}$, où

$T_{g_{H_2O}} = -145^\circ\text{C}$ [3].

Selon ces auteurs, à l'aide de cette relation, les valeurs de la température de transition vitreuse de la PVP, peuvent être reliées à la fraction massique de l'eau sont résumées dans le tableau ci-dessous.

T_g (°C)	Fraction massique de l'eau (%)
174°C	0
138°C	3,8
91°C	8,7
65°C	12,5
47°C	16

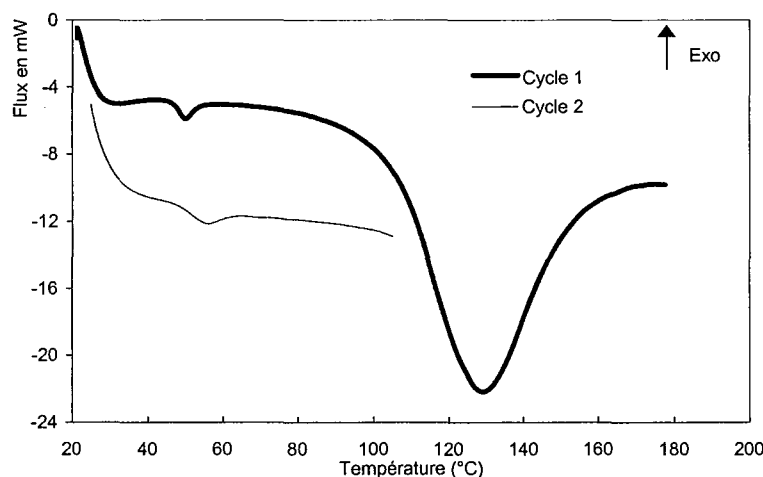
Tableau 4 : Valeurs expérimentales de T_g de la PVP [3]

Le Tableau 5 résume les températures des transitions caractéristiques de différents échantillons de PVP synthétisés au cours de ce travail.

T_g (°C)	Phénomène endothermique (°C)
Entre 51 et 61°C	Entre 107-187°C
ΔC_p = entre 0,2 et 0,3 J/g.K	ΔH =entre 200 et 280 J/g

Tableau 5 : Températures caractéristiques observées pour la PVP par DSC

Sans séchage préalable, on observe une faible valeur de température de transition vitreuse et un phénomène endothermique qui se produit à partir de 107°C. Etalé sur un large domaine de température, cette endotherme ne peut être assimilée à un pic de fusion du polymère étudié. En effet l'enthalpie associée est très élevée : entre 200 et 280 J/g ! L'analyse par DSC de l'eau pure dans des conditions expérimentales similaires, montre que dans les mêmes conditions, sa vaporisation produit un phénomène endothermique de 1800 J/g environ entre 71 et 135°C (valeur littérature : 2200 J/g). Cette enthalpie de vaporisation de l'eau, le pic observé correspond à une masse de 11 à 16% d'eau qui est la proportion d'eau rapidement absorbée par la PVP quand elle est laissée à atmosphère ambiante. Ce pic endothermique disparaît aux cycles suivants. Nous obtenons alors les thermogrammes suivants représentés ci-dessous pour les deuxième et troisième cycles après vaporisation de l'eau.

**Figure 2 : analyse enthalpique différentielle de la PVP**

Au deuxième cycle de l'analyse enthalpique différentielle, la température de transition vitreuse de la PVP est de l'ordre de 56°C, et est associée à une variation de chaleur spécifique de 0,25 J/g.K.

I.II Le poly(N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide) ou poly(DMA)

La polymérisation de la DMA a été réalisée dans l'eau. Les essais ont été menés en réacteur fermé agité sous atmosphère d'argon en présence d'ACVA à différents taux (0,1% et 0,4% molaire), la température du milieu réactionnel étant maintenue à 68°C. Les synthèses du poly(DMA) dans l'eau sont résumées dans le Tableau 6.

n°	% molaire amorceur	T (°C)	Durée (h)	Taux de conversion Rdt _{exp} (%)	[η] (ml/g) à 25°C [KBr]=0,5 mol/L
4	0,4	68	24	50	80
5	0,1	68	24	65	140

Tableau 6 : Synthèse en solution aqueuse du poly(DMA) - T=68°C

La synthèse du poly(DMA) permet de faire des analyses comparatives avec le poly(TMA) du point de vue de leurs propriétés respectives. C'est pourquoi la viscosité intrinsèque du poly(DMA) est obtenue dans l'eau en présence de KBr. En effet, le poly(TMA) diffère essentiellement du poly(DMA) par son site ammonium quaternaire. Pour un tel polymère, les dimensions de la chaîne dépendent considérablement de la concentration de la solution. Aux faibles concentrations, les ions antagonistes formant un nuage très diffus autour de la macromolécule, les forces coulombiennes entre les charges de même signe portées par la chaîne sont très fortes et répulsives ; il s'ensuit une extension de la chaîne et une augmentation anormale de la viscosité. En augmentant la concentration, le nuage d'ions antagonistes devient plus dense et les dimensions de la molécule diminuent par suite d'une compensation locale de chacune des charges de la chaîne. Qualitativement, nous pouvons donc nous attendre à ce que la taille de la molécule, donc la viscosité intrinsèque, augmente avec la dilution. Ce phénomène bien connue dans l'eau disparaît en présence d'un électrolyte fort tel que le bromure de potassium (KBr). La présence de sel réduit en effet les répulsions électrostatiques au sein des macromolécules, il s'agit de l'effet d'écrantage des charges. Les ions apportés créent un effet d'écran entre les charges situées sur la macromolécule, et la viscosité devient analogue à celle d'un polymère non-ionisable. Nous extrapolons alors à concentration nulle les viscosités réduite et spécifique, et obtenons ainsi la viscosité intrinsèque. Ainsi par la suite, nous avons lors des analyses viscosimétrique de nos polymères électrolytes ou non, ajouté un taux de KBr de 0,5 mol/L.

L'analyse enthalpique différentielle fournit une valeur de température de transition vitreuse autour de 52°C, associée à une variation de chaleur spécifique ΔC_p de 0,2 J/g.K. Comme ce qui a été observé en présence de PVP, entre 55 et 110°C l'évaporation de l'eau est liée à une valeur d'enthalpie de 162 J/g. Ceci correspond à une quantité d'eau absorbée par le polymère de 9,5%.

Nous présentons dans le Tableau 7 quelques valeurs de T_g de polymères acrylamide.

polymère	T_g (°C)	Références
poly(N-butyl-acrylamide)	46	[8]
poly(N,N, diméthylacrylamide)	89	[9]
poly[N-(1-méthylbutyl- acrylamide)]	107	[10]
poly(acrylamide)	165	

Tableau 7 : Valeurs de T_g de quelques polymères à base d'acrylamide

I.III Le poly(méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio)propyl] méthacrylamide ou poly(TMA)

Le monomère ionique, précurseur du poly(méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio)propyl]méthacrylamide) est obtenu par réaction de quaternisation du N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide (DMA) par le sulfate de diméthyle. Afin d'obtenir le polymère du TMA, il est possible de synthétiser d'abord le polymère du DMA, puis de quaterniser l'amine tertiaire du DMA à l'aide du sulfate de diméthyle. Mais sous forme de polymères, il est difficile de quaterniser le poly(DMA) à 100%. De plus, le rendement de synthèse du sel de DMA, le TMA, est de l'ordre de 96%: son obtention en quantité importante facilite la synthèse du poly(TMA) à partir du TMA.

La polymérisation du TMA a été réalisée dans des milieux organiques ou aqueux (éthanol, DMF, eau) en présence de divers amorceurs (AIBN, ACVA, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) à 50 et 68°C. Les essais ont été conduits en réacteur fermé agité sous atmosphère d'argon. L'obtention de masses molaires importantes est l'un des objectifs poursuivi car elles devraient faciliter la mise sous forme de films des matériaux.

1 Synthèse en milieu organique

La polymérisation du TMA a été réalisée dans l'éthanol et la DMF à 68°C (Tableau 8).

n°	Solvant de synthèse	Taux de conversion Rdt _{exp} (%)	[η] en ml/g à 25°C [KBr]=0,5 mol/L
6	Ethanol	65	17
7	DMF	46	10

Tableau 8 : Synthèse du poly(TMA) en solution aqueuse - 0,4% AIBN - T=68°C-durée=24 h

Pour un même taux de 0,4 % molaire en AIBN, les rendements respectifs dans l'éthanol et dans la DMF sont de 65 et 46%.

La solution finale issue de la polymérisation du sel dans l'éthanol est très visqueuse. Dans la DMF, nous obtenons à la fin de la polymérisation un gel. Ceci peut expliquer le faible rendement de polymérisation après 24 heures de réaction.

Nous pouvons comparer les synthèses résumées dans le tableau ci-dessous à celles de la PVP (synthèses n°1 et n°2 du Tableau 2) et du poly(DMA) (synthèse n°4 du Tableau 6) qui ont été faites dans l'eau en présence de 0,4% molaire d'ACVA. Les viscosités intrinsèques obtenues pour ces synthèses sont 4 à 14 fois plus importantes que celles qui ont été obtenues pour le poly(TMA) en présence d'AIBN dans les solvants organiques, éthanol et DMF. Les synthèses dans l'éthanol et la DMF donnent des valeurs de viscosités intrinsèques très faibles.

2 Synthèse en milieu aqueux

Des synthèses en milieu totalement aqueux ont aussi été réalisées. Elles sont conduites en présence de trois types d'amorceurs : l'ACVA, le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et le couple redox $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. L'intérêt du couple d'amorceurs redox $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ est de permettre d'abaisser la température à 50°C. Les résultats des synthèses du poly(TMA) effectuées dans l'eau sont résumés dans le Tableau 9.

n°	Amorceur	% molaire d'amorceur	T (°C)	Durée (h)	Rdt _{exp} (%)	[η] en ml/g à 25°C [KBr]=0,5mol/L
8	ACVA	0,1	68	2	48	120
9	ACVA	0,1	68	24	65	70
10	ACVA	0,3	68	24	85	50
11	ACVA	0,4	68	2	65	50
12	ACVA	0,4	68	24	86	40
13	Na ₂ S ₂ O ₈	0,4	68	24	46	33
14	Na ₂ S ₂ O ₈ (x) Na ₂ S ₂ O ₅ (y)	x = 0,5 y = 0,62	50	24	47	13
15	Na ₂ S ₂ O ₈ (x) Na ₂ S ₂ O ₅ (y)	x = 0,4 y = 1,3	50	24	55	9

Tableau 9 : Synthèses en solution aqueuse du poly(TMA)

En comparant les synthèses en milieux aqueux aux synthèses en milieu organique, il apparaît que les synthèses les plus intéressantes sont celles réalisées dans l'eau, avec l'ACVA. Afin d'améliorer le taux de conversion des matériaux polymères, le taux d'amorceur dans le réacteur de synthèse est augmenté. Mais la conséquence est une viscosité intrinsèque [η] diminuée. Nous constatons qu'avec l'ACVA, les masses molaires les plus importantes sont obtenues avec des taux en amorceurs les plus faibles : la viscosité intrinsèque des polymères diminue quand le taux en amorceur augmente : elle passe de 120 ml/g pour l'ACVA à 0,1 % mol à 40 ml/g pour l'ACVA à 0,4% mol. Quand les temps de polymérisation passent de 2 heures à 24 heures, les viscosités intrinsèques diminuent en passant de 120 à 70 ml/g (synthèses n°8 et n°9) et de 50 à 40 ml/g (synthèses n°11 et n°12), en cours de conversion. Il se pourrait qu'en cours de synthèse, les chaînes formées soient plus courtes.

A taux identique (0,4% molaire), les amorceurs fournissent des rendements différents : 86% avec l'ACVA et 1,5 à 2 fois moins avec d'une part le Na₂S₂O₈ (46%) et d'autre part avec le couple Na₂S₂O₈/Na₂S₂O₅ (55%). Comparativement aux valeurs de viscosité intrinsèque de la PVP et du poly(DMA) obtenues dans des conditions analogues, respectivement de 64 ml/g et de 80 ml/g, l'indice limite de viscosité obtenu pour le poly(TMA) est plus petit, de l'ordre de 40 ml/g, cependant il est largement supérieur aux viscosités intrinsèques obtenues en présence de solvants organiques. Les viscosités intrinsèques faibles obtenues avec les amorceurs souffrés nous ont fait abandonner l'idée de poursuivre les synthèses avec ces amorceurs redox.

3 Caractérisation enthalpique différentielle

Le Tableau 10 présente les températures des transitions caractéristiques du poly(TMA).

T _g (°C)	Phénomène endothermique
157 °C	Entre 50-150°C
ΔC_p 0,1 J/g.K	$\Delta H = 80$ J/g

Tableau 10 : Températures caractéristiques du poly(TMA) par DSC

En raison du caractère hydrophile du poly(TMA), on retrouve le phénomène de pic endothermique correspondant à la perte de l'eau du polymère entre 50° et 150°C.

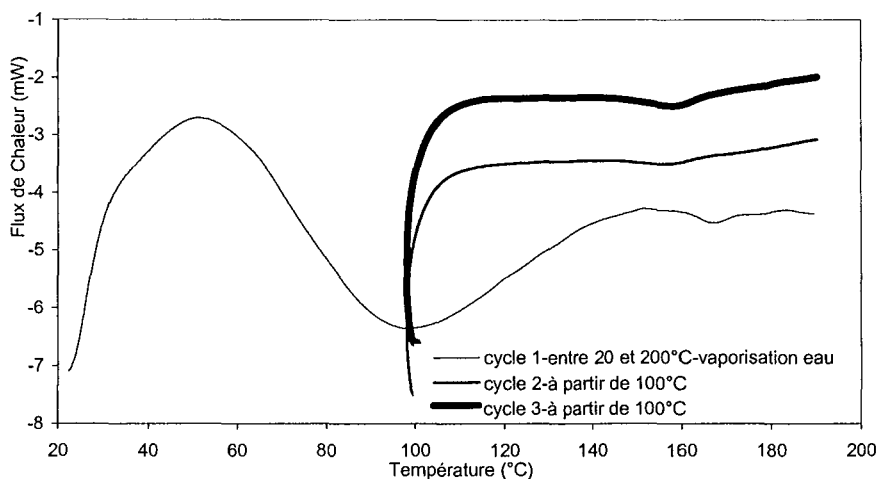


Figure 3 : analyse enthalpique différentielle du poly(TMA)

D'après la Figure 3, lors du premier cycle nous pouvons voir le pic endothermique correspondant à l'évaporation de l'eau. Cela correspond à une quantité d'eau de 5% massique environ. Les cycles suivants, réalisés sur le même matériau, ont été faits à partir de 100°C : ceci explique que les thermogrammes démarrent vers cette température. Lors du deuxième et troisième cycle, le pic d'évaporation de l'eau disparaît.

II. Synthèse des copolymères de la N-vinyl-pyrrolidinone

Les deux copolymères préparés sont le poly(méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio) propyl] méthacrylamide-co-N-vinyl-pyrrolidinone), **copo(TMA-NVP)**, et le poly(N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide-co-N-vinyl-pyrrolidinone), **copo(DMA-NVP)**. La comparaison des structures de ces copolymères sera utilisée pour connaître l'influence respective des motifs de DMA et de TMA sur la microstructure du matériau. Elle permettra d'apprécier la réactivité de la N-vinyl-pyrrolidinone en présence de chacun de ces deux comonomères. La recherche des rapports de réactivité associés aux couples de monomère DMA-NVP d'une part et TMA-NVP d'autre part, est le moyen adopté pour connaître la nature des séquences formant chaque copolymère, en connaissant la composition de départ.

II.1 Poly(N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide)-co-N-vinyl-pyrrolidinone) ou **copo(DMA-NVP)**

Les synthèses du copo(DMA-NVP) sont amorcées dans l'eau à 68°C en présence d'ACVA à un taux molaire de 0,1%.

1 Détermination de la composition du copo(DMA-NVP) par RMN ^{13}C

La composition finale du copo(DMA-NVP) peut être déterminée par l'exploitation des spectres de RMN ^{13}C (cf. Chapitre II « Matériels et Méthodes »). Nous observons sur les spectres du copolymère, et d'après les deux spectres des homopolymères, poly(DMA) et PVP, des déplacements distincts et caractéristiques de chaque motif.

3 Détermination des rapports de réactivité

A taux de conversion élevé, il n'est théoriquement pas possible d'appliquer les méthodes de Kelen-Tüdös et de Fineman-Ross, ces dernières nécessitant des taux de conversion faibles. Par conséquent, nous avons utilisé la méthode d'intégration numérique de Rosenbrock appliquée sur l'équation suivante :

$$F_{DMAcal} = \frac{f_{DMA}^2 (r_{DMA} - 1) + f_{DMA}}{f_{DMA}^2 (r_{DMA} + r_{NVP} - 2) + 2 f_{DMA} (1 - r_{NVP}) + r_{NVP}}$$

Il convient de chercher les valeurs de r_{DMA} et r_{NVP} qui rendent $\sum_I^n (F_{DMAcal} - F_{DMAexp})^2$ le plus faible possible.

Cette optimisation, effectuée selon le protocole décrit dans le Chapitre II « Matériels et Méthodes », conduit à $r_{DMA} = 5,89 \pm 0,19$ et $r_{NVP} = 0,39 \pm 0,06$, pour un domaine de confiance de 95%. La valeur importante de r_{DMA} ($5,89 \pm 0,19$) signifie que le monomère acrylamide DMA a une forte tendance à l'homopolymérisation, tandis que la valeur plus faible de r_{NVP} ($0,39 \pm 0,065$), indique que la N-vinyl-pyrrolidinone a une tendance inverse de copolymérisation.

Composition finale du copolymère : discussion

Considérons les trois fractions molaires F_{DMA} qui décrivent la composition du copolymère, copo(DMA-NVP), avec $r_{DMA}=5,89$ et $r_{NVP}=0,39$, soient :

- F_{DMAexp} : résultant des analyses de RMN ^{13}C : (cf. Tableau 11),
- $F_{DMA(0)cal}$: calculé à partir de la fonction d'incorporation, en considérant un taux de conversion nul, soit avec f_{DMA} issu du Tableau 11, et
- F_{DMAcal} : calculé par intégration numérique (méthode de Rosenbrock).

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 12 et illustrés par la figure suivante.

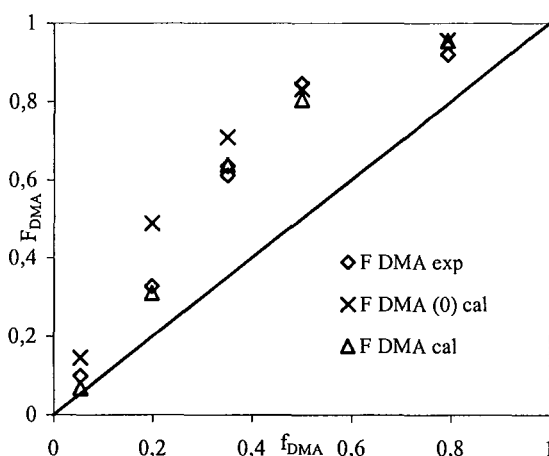


Figure 4 : $F_{DMA}=f(f_{DMA})$ - Courbes d'incorporations pour le copo(DMA-NVP) avec $r_{DMA}=5,89$ et $r_{NVP}=0,39$

f_{DMA}	$F_{\text{DMA exp}}$	$F_{\text{DMA (0) cal}}$	$F_{\text{DMA cal}}$	$\text{Rdt}_{\text{exp}} (\%)$
0,05	0,1	0,15	0,07	77
0,20	0,33	0,49	0,31	60
0,35	0,61	0,71	0,64	33
0,35	0,64	0,71	0,64	33
0,5	0,84	0,83	0,81	24
0,8	0,92	0,96	0,96	17

Tableau 12 : Valeurs de F_{DMA} des copo(DMA-NVP) obtenus à fort taux de conversion (0,1% ACVA-solution aqueuse-68°C)

D'après le Tableau 12, nous constatons que plus le taux de DMA est élevé dans le mélange réactionnel et moins les rendements sont forts. Toutes les valeurs de $(F_{\text{DMA}})_{(0)\text{cal}}$ sont supérieures à $F_{\text{DMA exp}}$ et à $F_{\text{DMA cal}}$ ou très proches. Au démarrage de la synthèse, à taux de conversion nul, les motifs DMA s'incorporent davantage que les motifs de N-vinyl-pyrrolidinone. Mais avec l'avancement de la réaction, et ce surtout en fin de réaction, la teneur en N-vinyl-pyrrolidinone augmente dans le mélange réactionnel, d'où une diminution du taux de DMA dans le copolymère. La composition moyenne du copolymère évolue donc de $F_{\text{DMA}(0)\text{cal}}$ à $(F_{\text{DMA}})_{\text{cal}}$. En l'absence d'incertitude expérimentale, cette dernière valeur devrait être très proche de la composition finale déterminée expérimentalement, $(F_{\text{DMA}})_{\text{exp}}$.

4 Longueur moyenne des séquences

A partir des rapports de réactivité $r_{\text{DMA}}=5,89$, et $r_{\text{NVP}}=0,39$, nous pouvons évaluer la longueur moyenne des séquences initiales, exprimées par le nombre moyen d'unités répétitives, de DMA et de NVP (cf. Chapitre II « Matériels et Méthodes »).

Le Tableau 13 rassemble les longueurs initiales et finales calculées à partir des rapports de réactivité cités précédemment, avec $(f_{\text{DMA}})_\rho$ définie comme la fraction molaire des motifs de DMA contenue dans le mélange de synthèse, quand le taux de conversion de synthèse est de ρ (cf. Tableau 12).

Taux de conversion élevé $r_{\text{DMA}} = 5,89$ $r_{\text{NVP}} = 0,39$			
$(f_{\text{DMA}})_0$	$(f_{\text{DMA}})_\rho$	$\overline{n_{\text{DMA}}}$	$\overline{n_{\text{NVP}}}$
0,05	0,005	1,34→1,03	7,83→78,61
0,2	0,049	2,45→1,30	2,58→8,57
0,35	0,23	4,19→2,78	1,72→2,29
0,5	0,42	6,89→5,23	1,39→1,54
0,79	0,79	23,7→22,77	1,10→1,11

Tableau 13 : Longueurs des séquences DMA et NVP en début et en cours de conversion

En début de synthèse, à taux de conversion nul, les longueurs des unités répétitives du motif DMA sont toutes estimées par excès. En cours de synthèse, avec un mélange initial faible en motif DMA, la longueur de la séquence des unités répétitives du motif DMA diminue au profit de la longueur de la séquence des unités répétitives du motif de NVP.

Pour des mélanges à compositions supérieures à 0,35 en DMA, la longueur des unités répétitives de la N-vinyl-pyrrolidinone est petite et varie peu (de une à deux unités), alors que celle de la DMA ne cesse d'augmenter fortement. Nous représentons Figure 5, la variation de ces longueurs pour une fraction molaire en monomère f_{DMA} comprise entre 0,1 et 0,99.

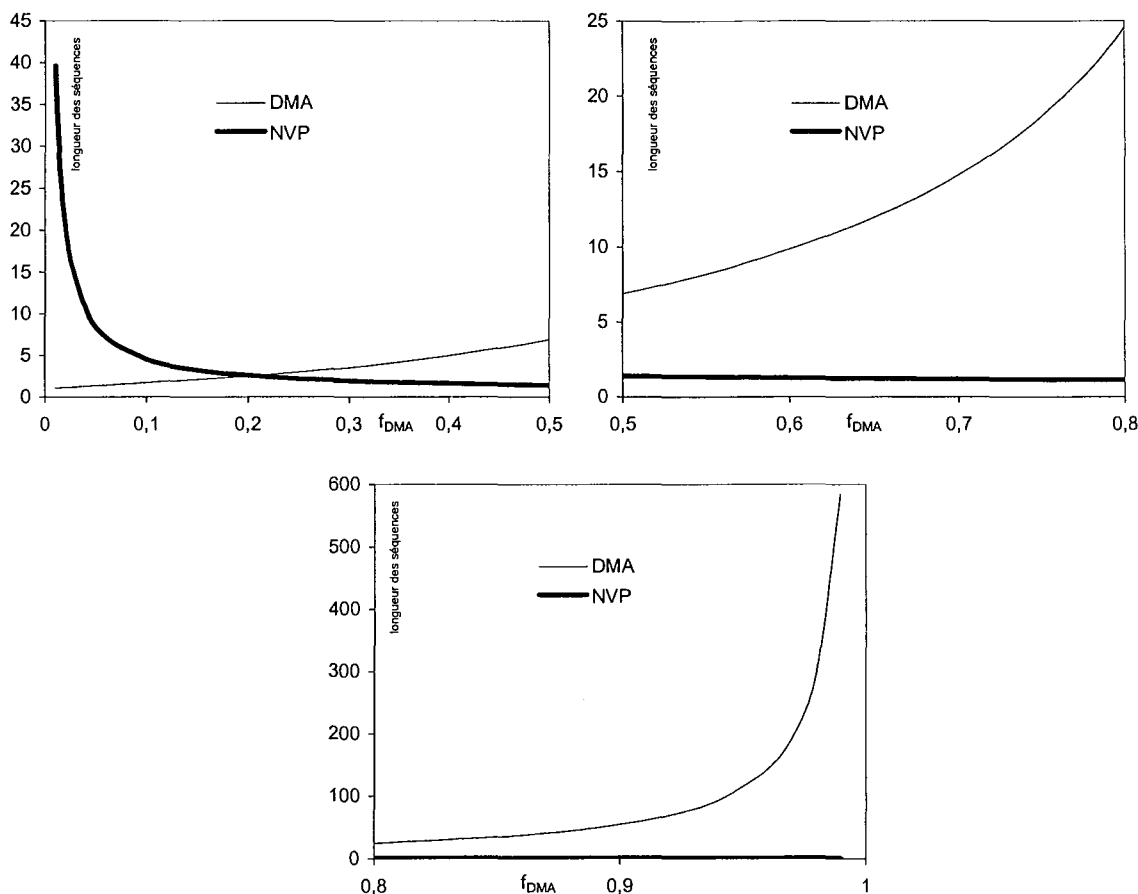


Figure 5 : longueur des séquences (exprimée en nombre d'unités répétitives) du copo(DMA-NVP) en fonction de f_{DMA}

La longueur de séquence maximale du motif DMA est de l'ordre de 600 pour un mélange réactionnel de départ de 99% en DMA. La longueur maximale pour la séquence de N-vinyl-pyrrolidinone est de l'ordre de 40, pour un f_{DMA} extrêmement faible, de l'ordre de 0,01. La seule composition où les longueurs des séquences sont équivalentes existe pour $f_{\text{DMA}} = 0,2$. A cette composition, les séquences ont des longueurs de l'ordre d'environ trois, mais à aucune composition nous n'avons des longueurs de séquences élevées pour les deux motifs. Si l'un des motifs a une longueur de séquence importante c'est l'autre motif qui a une longueur de séquence faible.

Quelle que soit la composition du copo(DMA-NVP), il n'y a jamais de copolymère à blocs régulier, les séquences de DMA et de NVP ayant des longueurs et des masses toujours très différentes. Le copo(DMA-NVP) est donc un copolymère de type séquencé.

II.11 Le poly(méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio)propyl]méthacrylamide-co-N-vinyl-pyrrolidinone) ou copo(TMA-NVP)

Les conditions de synthèse utilisées pour ce copolymère ont été adaptées à partir de celles mises au point pour le poly(TMA) : la copolymérisation du TMA avec la NVP en solution aqueuse en présence d'ACVA. A l'issue des durées de synthèses fixées, les copolymères sont récupérés par précipitation dans l'acétone, non-solvant commun aux deux homopolymères.

1 Influence de la concentration en amorceur

L'influence de la concentration en ACVA sur la synthèse du copo(TMA-NVP) est étudiée. Toutes les synthèses, résumées dans le Tableau 14, ont été réalisées avec une fraction molaire du monomère TMA, f_{TMA} , égale à 0,28, ce qui correspond à un pourcentage massique de NVP et de TMA de 50% dans le réacteur en début de synthèse.

n°	f_{TMA}	% ACVA	$[\eta]$ (ml/g) à 25°C [KBr]=0,5 mol/L
16	0,28	0,1	220
17	0,28	0,2	200
18	0,28	0,3	180
19	0,28	0,4	160

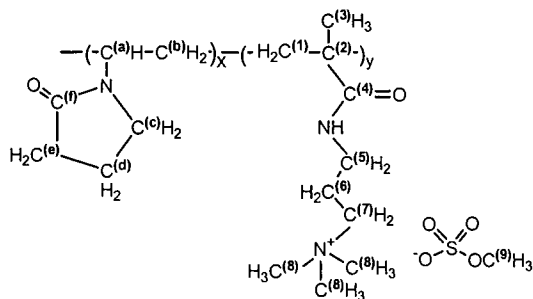
Tableau 14 : Synthèses du copo(TMA-NVP) en solution aqueuse à 68°C–t=4 h

La viscosité intrinsèque des copolymères augmente avec la diminution du taux d'amorceur. D'un point de vue pratique, nous constatons également que la diminution du taux d'amorceur favorise la récupération du polymère lors de sa précipitation dans l'acétone. La diminution du taux d'amorceur favorise bien la synthèse de chaîne de polymère de masses molaires plus élevées.

2 Détermination de la composition du copo(TMA-NVP) par RMN ^{13}C

La composition finale du copo(TMA-NVP) peut être déterminée par exploitation des spectres de RMN ^{13}C (cf. Chapitre II « Matériels et Méthodes »). Comparativement aux deux spectres des homopolymères, poly(TMA) et PVP, les spectres du copolymère montrent des déplacements distincts et caractéristiques de chaque motif.

Les spectres de RMN ^{13}C , répertoriés en Annexe E et interprétés dans le Chapitre V « Partie Expérimentale-Caractérisations », permettent de calculer les compositions de chaque copolymère à partir des pics caractéristiques suivants :



Motif TMA : $\delta_{\text{CH}_2} = 66,9 \text{ ppm (C}^7\text{)}$

Motif NVP : $\delta_{\text{CH}_2} = 33 \text{ ppm et } 34,3 \text{ (C}^b \text{ et C}^e\text{)}$

Les pics à 33 ppm et 34,3 ppm étant difficiles à dissocier, nous utilisons l'ensemble des deux bandes correspondant à deux carbones. La fraction molaire de la méthacrylamide quaternisée, TMA, dans le copolymère est donné par la relation :

$$F_{TMA} = \frac{I}{I + \frac{(A_{33 \text{ et } 34,3 \text{ ppm}})/2}{A_{66,9 \text{ ppm}}}}$$

Toutes les compositions de copolymères ont pu être déterminées selon cette méthode avec une précision expérimentale qui dépend de la composition du copolymère à déterminer. Le tableau ci-dessous donne les valeurs des erreurs absolues de la composition molaire du copolymère en motifs de TMA déterminée par RMN ^{13}C .

F _{TMA} (%)	Erreur absolue (%)	Erreur relative (%)
5	1,5	30
15	1,1	7,3
25	0,5	2
40	0,7	1,75

Tableau 15 : erreur expérimentale liée de la détermination par RMN ^{13}C de la composition des copolymères

3 Composition du copolymère

La détermination des rapports de réactivité régissant la copolymérisation des deux monomères, permet de connaître l'évolution de la composition du copolymère en fonction des taux initiaux de monomère de synthèse. Pour cela, plusieurs essais de copolymérisations sont réalisés à 68°C dans l'eau en présence de 0,1% molaire d'ACVA, de manière à couvrir toute la gamme de composition dans le mélange initial et dans le copolymère final.

La composition des copolymères est déterminée par l'exploitation des spectres RMN ^{13}C de solutions de copolymère dans l'eau deutérée.

4 Rapports de réactivité

Les rapports de réactivité r_{TMA} et r_{NVP} pour le copo(TMA-NVP) sont évalués en utilisant une série de synthèse à taux de conversion modéré (entre 12 et 18%), et une série à taux de conversion plus élevé mais cependant inférieur à 44%.

a) Calcul à taux de conversion modéré

Les résultats de différentes synthèses du copo(TMA-NVP) sont rassemblés dans le Tableau 16.

f _{TMA}	Rd _{exp} (%)	F _{TMA}	Durée (min)
0,03	18	0,06	15
0,11	17	0,48	15
0,27	14	0,68	15
0,52	12	0,80	15
0,91	14	0,98	15

Tableau 16 : Copolymérisations du TMA et de la NVP - Compositions du mélange initial f_{TMA} et du copolymère F_{TMA} déterminées par RMN ^{13}C - 0,1% ACVA-solution aqueuse-68°C

La cinétique de formation de ce copolymère est rapide et il est difficile d'obtenir des copolymères avec des rendements de polymérisation faibles. Ceci explique que la moyenne des taux de conversion se situe autour de 15%.

Les deux rapports de réactivité ont été calculés à l'aide des méthodes classiques détaillées dans le Chapitre II « Matériels et Méthodes ». Ces méthodes sont appliquées aux valeurs expérimentales f_{TMA} et F_{TMA} du Tableau 16.

(i) *Fineman-Ross*

La relation de Fineman-Ross $G=r_{TMA}.F-r_{NVP}$ (cf. Figure 6) a pour résolution $G = 5,3835.F - 0,3516$ avec $R^2=0,995$, qui conduit aux valeurs de réactivité $r_{TMA}=5,38$ et $r_{NVP}=0,35$.

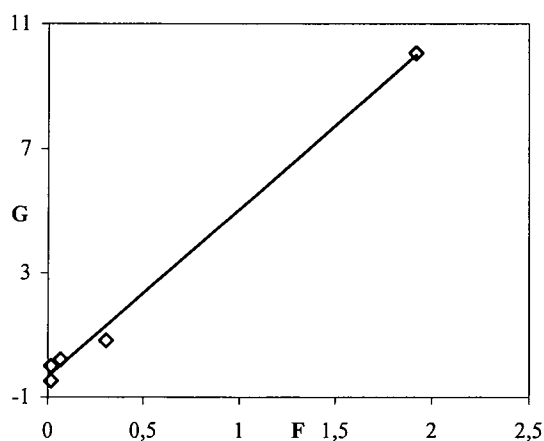


Figure 6 : détermination des rapports de réactivité par la méthode de Fineman-Ross

(ii) *Fineman-Ross inversée*

En traçant $\frac{G}{F}$ en fonction de $\frac{1}{F}$, nous obtenons l'équation de droite suivante :

$$\frac{G}{F} = \frac{-0,0814}{F} + 4,1671 \text{ avec } R^2=0,84 \text{ (cf. Figure 7).}$$

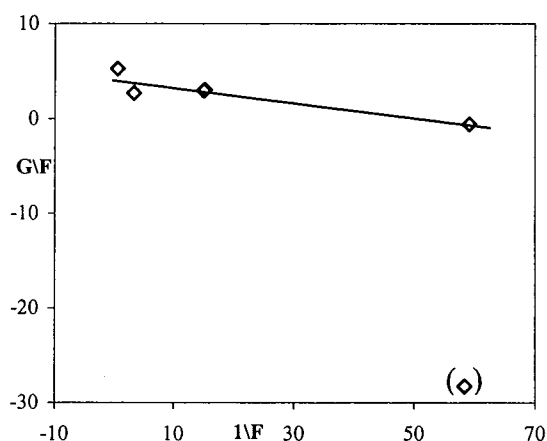


Figure 7 : détermination des rapports de réactivité par la méthode de Fineman-Ross inversée

Le point expérimental de la Figure 7 placé entre parenthèse n'a pas été considéré pour le calcul. Les rapports de réactivité obtenus sont : $r_{TMA}=4,17$ et $r_{NVP}=0,08$.

(iii) Kelen-Tüdös

Après avoir défini α , nombre arbitraire égal à $\sqrt{F_{min} \cdot F_{max}}$, $Y = \frac{G}{\alpha + F}$ et $X = \frac{F}{\alpha + F}$, nous portons Y en fonction de X (cf. Figure 8). Le point correspondant au taux de conversion le plus élevé (entre parenthèse dans la Figure 8), n'est pas pris en compte pour cette méthode de détermination, ceci afin d'augmenter l'homogénéité du tracé de la droite de Kelen-Tüdös. Les points sont alors sensiblement alignés et nous pouvons tracer une droite moyenne d'équation : $Y = 5,3707 \cdot X - 0,7236$ avec $R^2 = 0,90$ qui correspond à l'expression $r = \left(r_{TMA} + \frac{r_{NVP}}{\alpha} \right) \cdot X - \frac{r_{NVP}}{\alpha}$ qui est l'équation de Kelen-Tüdös. Nous en déduisons $r_{TMA} = 6,09$ et $r_{NVP} = 0,13$.

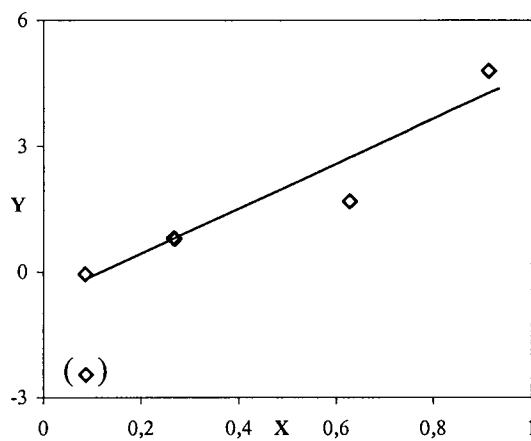


Figure 8 : détermination des rapports de réactivité par la méthode de Kelen-Tüdös

(iv) Ajustement des paramètres de la courbe d'incorporation

En appliquant la méthode numérique de Rosenbrock, nous cherchons les valeurs qui rendent $\sum_1^n (F_{TMA_{cal}} - F_{TMA_{exp}})^2$ le plus faible possible. $(F_{TMA})_{cal}$ est calculé en faisant le bilan de matière suivant : $F_{A_{cal}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0 - [A] + [B]_0 - [B]}$, pour une valeur du taux de conversion égale au taux de conversion expérimental : soit $\rho_{cal} = \sum_0^\rho d\rho = \rho_{exp} = Rdt_{exp}$. L'ajustement est effectué à l'aide du programme informatique réalisé par R. Clément. Les valeurs trouvées selon cette approche sont : $r_{TMA} = 4,86 \pm 0,08$ et $r_{NVP} = 0,1 \pm 0,03$, pour un domaine de confiance de 95%.

(v) Discussion

Nous résumons dans le Tableau 17 les coefficients de réactivité obtenus avec les diverses méthodes :

	Fineman-Ross	Fineman-Ross inversée	Kelen-Tüdös	Ajustement de la courbe F fonction de f des points du Tableau 16.
r_{TMA}	5,38	4,17	6,09	$4,86 \pm 0,08$
r_{NVP}	0,35	0,08	0,13	$0,1 \pm 0,03$
R^2	0,99	0,84	0,90	

Tableau 17 : Coefficients de réactivité copo(TMA-NVP) à rendement modéré

Les méthodes de détermination des coefficients de réactivité donnent des valeurs de r_{TMA} comprises entre 4,17 et 6,08. r_{NVP} varie lui entre 0,08 et 0,35. La valeur élevée du rapport de réactivité relatif au TMA indique une tendance de ce monomère à générer des séquences longues tandis que la faible valeur de r_{NVP} caractérise une tendance à générer l'alternance de courtes séquences de NVP. Malgré une relative dispersion des valeurs due à l'incertitude de certains points expérimentaux, les trois méthodes indiquent les mêmes tendances pour les valeurs de r_{TMA} et de r_{NVP}

(vi) Compositions en TMA dans le copolymère : discussion

En retenant les valeurs de $r_{TMA}=4,86$ et $r_{NVP}=0,1$, il est possible de comparer les diverses compositions F_{TMA} du copolymère selon leurs méthodes d'obtention, en traçant sur un même graphe (cf. Figure 9) en fonction de f_{TMA} , les variations de :

- $(F_{TMA})_{exp}$: résultats des analyses de RMN ^{13}C : (cf. Tableau 16),
- $F_{TMA(0)cal}$: calculé par la fonction d'incorporation, à partir des f_{TMA} du Tableau 16, et pour un taux de conversion nul,
- $(F_{TMA})_{cal}$: calculé par intégration numérique.

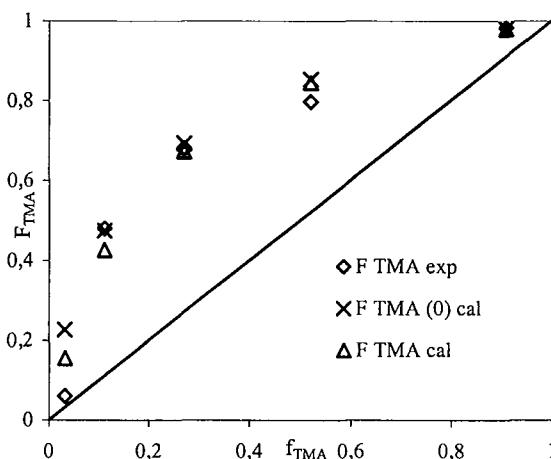


Figure 9 : courbes d'incorporations pour le copo(TMA-NVP) $F_{TMA} = f(f_{TMA})$ avec $r_{TMA}=4,86$ et $r_{NVP}=0,1$

Le Tableau 18 rassemble les valeurs des taux en motifs de sel quaternaire TMA dans le copolymère suivant les méthodes et le degré d'avancement.

f_{TMA}	$(F_{TMA})_{exp}$	$F_{TMA(0)cal}$	$(F_{TMA})_{cal}$	$Rdt_{exp} (%)$
0,033	0,06	0,23	0,16	18
0,11	0,48	0,47	0,43	17
0,27	0,68	0,69	0,67	13
0,52	0,80	0,85	0,84	12
0,91	0,98	0,98	0,98	14

Tableau 18 : Valeurs comparées des F_{TMA} dans le copo(TMA-NVP) - rendements expérimentaux modérés

Les valeurs de $F_{TMA(0)cal}$ sont toutes supérieures à celles de f_{TMA} . Ceci confirme le fait qu'en début de synthèse, les motifs TMA s'incorporent davantage que les motifs N-vinyl-pyrrolidinone. En cours de synthèse, soit avec un rendement expérimental différent de 0, le milieu réactionnel s'enrichissant en NVP, la fraction molaire, F_{TMA} diminue au profit de celle de la N-vinyl-pyrrolidinone.

Les rapports de réactivité ont été aussi déterminés à partir des taux de conversion plus élevés par la méthode d'ajustement numérique.

b) Calcul à taux de conversion élevé

Le Tableau 19 présente les compositions des copolymères calculées à partir des spectres de RMN ^{13}C .

f_{TMA}	$Rdt_{exp} (%)$	F_{TMA}	Durée (min)
0,03	44	0,10	60
0,18	36	0,56	50
0,27	31	0,72	50
0,5	30	0,83	50
0,72	30	0,90	50
0,95	26	0,98	35

Tableau 19 : Copolymérisations de TMA et de la NVP - Composition du mélange initial, f_{TMA} et du copolymère, F_{TMA} déterminées par RMN ^{13}C (0,1% ACVA-solution aqueuse-68°C)

Seule une méthode d'ajustement des paramètres de la courbe d'incorporation, par régression non-linéaire, est utilisable pour cette série de synthèse. En effet les méthodes de Kelen-Tüdös et de Fineman-Ross ne sont pas appropriées pour des rendements de synthèses élevés.

Ainsi, l'application de la méthode d'ajustement des paramètres de la courbe d'incorporation pour les compositions résumées dans le Tableau 19 conduit à $r_{TMA}=6,26\pm0,05$ et $r_{NVP}=0,05\pm0,005$, pour un domaine de confiance de 95%.

Composition à conversion nulle du copolymère : discussion

En prenant comme valeurs $r_{TMA}=6,26$ et $r_{NVP}=0,05$, la Figure 10 présente les variations des compositions, $F_{TMA}=f(f_{TMA})$ avec :

- $F_{TMA\ exp}$: résultant des analyses de RMN ^{13}C : (cf. Tableau 19),
- $F_{TMA\ (0)\ cal}$: calculée par la fonction d'incorporation, avec f_{TMA} du Tableau 19, et

- $F_{TMA\text{ cal}}$: calculée par intégration numérique.

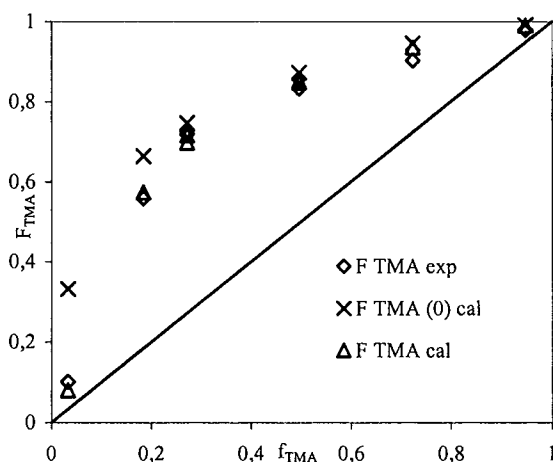


Figure 10 : courbe d'incorporation pour le copo(TMA-NVP) avec $r_{TMA}=6,26$ et $r_{NVP}=0,05$ - $F_{TMA}=f(f_{TMA})$

Les valeurs numériques caractérisant les points de la Figure 10 sont données ci-dessous :

f_{TMA}	$F_{TMA\text{ exp}}$	$F_{TMA\text{ (0) cal}}$	$F_{TMA\text{ cal}}$	$Rdt_{exp}\text{ (%)}$
0,033	0,10	0,33	0,08	44
0,18	0,56	0,66	0,57	36
0,27	0,72	0,75	0,70	31
0,5	0,83	0,87	0,85	30
0,72	0,90	0,94	0,94	30
0,95	0,98	0,99	0,99	26

Tableau 20 : Valeurs comparées des F_{TMA} dans le copo(TMA-NVP) pour des taux de conversion élevés

A la lecture des valeurs du Tableau 20, $F_{TMA(0)cal}$ est toujours supérieur à $F_{TMA\text{ cal}}$ et $F_{TMA\text{ exp}}$. Ainsi, en début de copolymérisation, les motifs de TMA s'incorporent davantage qu'en fin de copolymérisation. C'est la même observation que celle qui est faite avec des synthèses à rendement plus faible.

c) Conclusion

Les rapports de réactivité ont été évalués pour deux séries de synthèse se différenciant par leur taux de conversion, une série étant à taux de conversion modéré (<18%) et l'autre à taux de conversion plus élevé. Les valeurs des coefficients de réactivité r_{TMA} et r_{NVP} , pour la série à taux de conversion élevé, sont similaires à ceux qui ont été mesurés avec des taux de conversion plus faibles : r_{TMA} est largement plus élevé que r_{NVP} . Ainsi, les estimations faites sur la structure du copo(TMA-NVP) en début de polymérisation obtenues à l'aide des valeurs des rapports de réactivité déterminés à partir des synthèses à taux de conversion plus faible, semblent bien vérifiées.

5 Longueur moyenne des séquences

La longueur moyenne des séquences (exprimée en nombre de motifs correspondant) composant un copolymère est liée à la composition instantanée du milieu réactionnel, f_A , et aux rapports de réactivité (cf. Chapitre II « Matériels et Méthodes »).

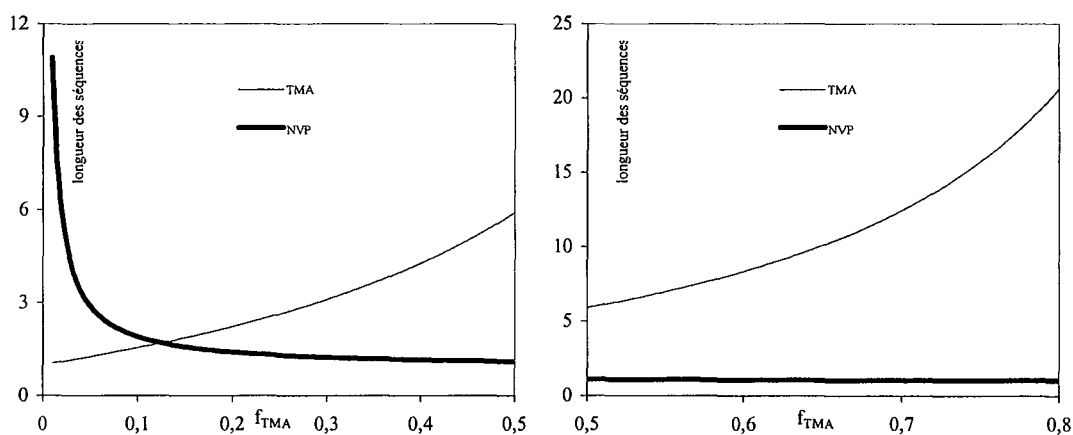
Le Tableau 21 rassemble les longueurs initiales et finales calculées à partir des deux séries de rapports de réactivité trouvées précédemment, pour des synthèses à taux de conversion modéré et des synthèses à taux de conversion élevé, avec $(f_{TMA})_p$ définie comme la fraction molaire des motifs de TMA contenue dans le mélange de synthèse, quand le taux de conversion de synthèse atteint ρ .

	Taux de conversion modéré				Taux de conversion élevé		
	$r_{TMA} = 4,86$ $r_{NVP} = 0,1$				$r_{TMA} = 6,26$ $r_{NVP} = 0,05$		
$(f_{TMA})_0$	$(f_{TMA})_p$	$\overline{n}_{TMA}$	$\overline{n}_{NVP}$		$(f_{TMA})_p$	$\overline{n}_{TMA}$	$\overline{n}_{NVP}$
0,03	0,01	1,15→1,05	4,17→10,70		0	1,19→1	6,62
0,11	0,07	1,60→1,37	1,79→2,30			1,77	1,40
0,18		2,07	1,45		0,06	2,37→1,41	1,23→1,76
0,27	0,23	2,80→2,48	1,26→1,32		0,2	3,31→2,54	1,14→1,20
0,5	0,49	5,86→5,65	1,1→1,10		0,38	7,26→4,80	1,05→1,08
0,72		13,49	1,04		0,65	17,1→12,6	1,02→1,03
0,91		50,11	1,01			64,27	1,0
0,95		95,27	1,01		0,93	119,8→88,13	1,0→1,0

Tableau 21 : Longueurs des séquences TMA et NVP en début et en cours de conversion

Les longueurs moyennes des séquences TMA et NVP calculées sont assez proches à partir des deux séries différentes de rapport de réactivité. Par exemple, pour $f_{TMA}=0,27$, avec la première série de rapport de réactivité en début de synthèse, la longueur de la séquence TMA est de 2,8, tandis qu'avec la seconde série de rapport de réactivité, elle est de 3,3.

La figure suivante présente les évolutions respectives des séquences de TMA et de NVP en fonction de la fraction molaire de monomère TMA dans le mélange réactionnel en prenant $0,01 < f_{TMA} < 0,99$, ainsi que $r_{TMA}=4,86$, et $r_{NVP}=0,1$.



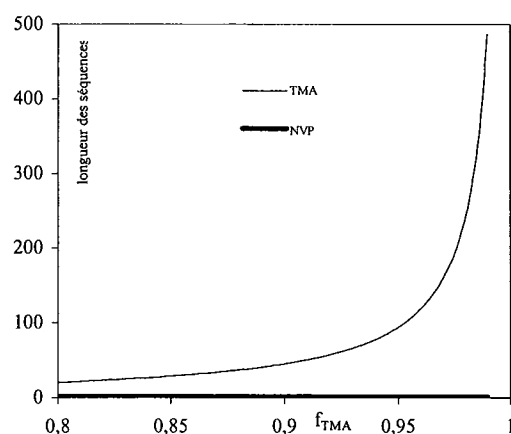


Figure 11 : longueurs des séquences du copo(TMA-NVP) en fonction de f_{TMA}

Sur tout le domaine de composition, le copolymère est de type séquencé. Il n'y a qu'une seule composition pour laquelle les longueurs des séquences sont proches ; pour $f_{TMA}=0,12$ environ, la longueur des séquences est de l'ordre de 1,7 pour les deux motifs. Au-delà, la longueur de la séquence de motifs NVP se réduit pratiquement à l'unité alternant avec une séquence TMA de plus en plus longue.

6 Masses molaires

Les masses molaires de trois copolymères copo(TMA-NVP) à trois compositions molaires différentes ont été déterminées :

- $F_{TMA}=0,15$ et $F_{NVP}=0,85$,
- $F_{TMA}=0,185$ et $F_{NVP}=0,815$,
- $F_{TMA}=0,4$ et $F_{NVP}=0,6$.

Ces copolymères ont été synthétisés en présence de 0,1 % molaire d'ACVA à 68°C dans l'eau pendant 24 heures. Les rendements de polymérisation sont de l'ordre de 60%. Ils ont été récupérés par précipitation de la solution de polymérisation dans l'acétone.

Les polymères sont analysés par CES-MALLS dans des solutions de KSCN (0,2 M) à des concentrations de polymère de 5 mg/ml.

F_{TMA}	F_{NVP}	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	I_p	$\overline{DP}_n$
0,15	0,85	4,07 E +05	8,81 E +05	2,07	2930
0,185	0,815	6,34 E +05	10,8 E +05	1,64	4360
0,392	0,608	7,28 E +05	13,5 E +05	1,79	3960

Tableau 22 : Masses molaires moyennes de trois copolymères copo(TMA-NVP) de compositions différentes déterminées par CES-MALLS (solution aqueuse KSCN=0,2M)

Le Tableau 22 fait ressortir que les masses molaires (en masse et en nombre) augmentent avec le nombre de motifs TMA. Sachant que la masse molaire du motif TMA (296 g/mol) est 2,6 fois plus importante que celle du motif NVP (111 g/mol), cette variation est cohérente. Malheureusement, du fait du caractère chargé des motifs de TMA, les analyses par CES-MALLS ont été limitées pour des compositions en motifs TMA inférieures à 40%.

7 Caractérisation enthalpique différentielle

Par calorimétrie différentielle à balayage, nous avons caractérisé le copolymère étudié pour ses propriétés de transport. Ce copolymère est constitué de 85% molaire de sites de NVP et 15% molaire de sites de TMA ; il est composé de longueurs de séquences de motifs de TMA d'une unité et de longueur de séquence de motifs de NVP de trois unités. Le poly(TMA) étant très hygroscopique, il est séché avant l'analyse enthalpique différentielle ; pour éviter l'artefact causé par la présence de l'eau. Nous avons trouvé une T_g du copolymère de 154°C associée à une variation de chaleur spécifique de 0,2 J/g.K.

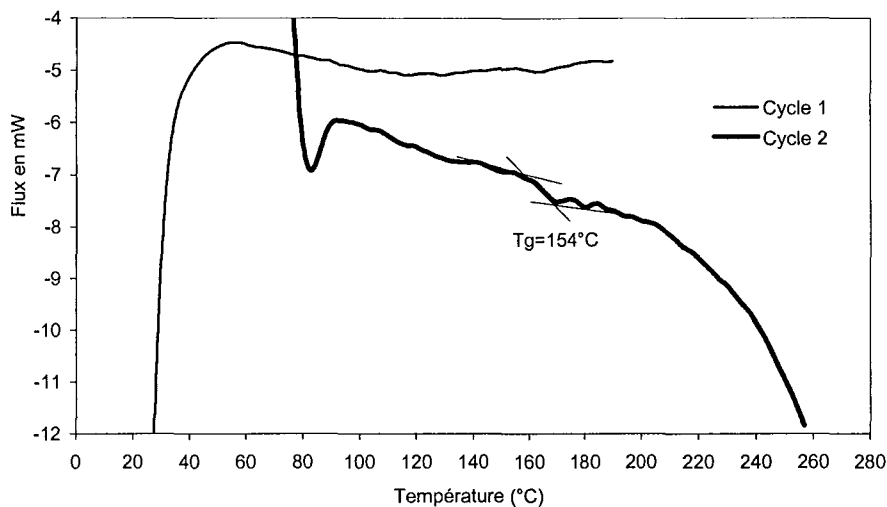


Figure 12 : analyse enthalpique différentielle d'un copolymère copo(TMA-NVP)

La valeur de la température de transition vitreuse est en cohérence avec l'analyse des longueurs des séquences faite précédemment. Le copo(TMA-NVP) étudié est défini par des longueurs de séquence de chaque monomères, NVP et TMA, courtes: de une unité pour le TMA et de trois unités pour la NVP. Une telle alternance est caractérisée par une valeur de température de transition vitreuse unique. Cette valeur de 154°C est proche de la valeur d'une T_g d'un polymère de NVP séché à 100% (cf. Tableau 4) et de celle du poly(TMA).

II.III Effet de la charge cationique sur la copolymérisation

Les résultats précédents permettent de comparer la copolymérisation (réactivité et microstructure) de deux couples apparentés TMA-NVP et DMA-NVP synthétisés dans les mêmes conditions, en solution aqueuse, à 68°C avec 0,1% d'ACVA. Le TMA est obtenu par quaternisation du DMA avec le sulfate de diméthyle. L'étude en parallèle de ces deux copolymères permet d'examiner l'influence de la présence du site chargé du TMA sur le résultat de la structure du copolymère.

Les rapports de réactivité obtenus pour les deux couples sont les suivants :

copo(TMA-NVP)	copo(DMA-NVP)
$r_{TMA}=4,86\pm0,08$	$r_{DMA}=5,89\pm0,19$
$r_{NVP}=0,098\pm0,03$	$r_{NVP}=0,39\pm0,06$

Tableau 23 : Rapports de réactivité des couples (TMA-NVP) et (DMA-NVP)
T=68°C - 0,1% ACVA en solution aqueuse

Il y a une similitude forte entre les deux rapports de réactivité obtenus pour le TMA et le DMA vis à vis de la NVP. La microstructure des deux copolymères est très voisine, elle correspond à une dispersion des sites amides (DMA ou TMA) dans des enchaînements de PVP.

Le domaine de composition du mélange initial pour lequel les séquences de NVP sont de longueurs plus importantes que celle des motifs acrylamide est très étroit pour les deux copolymères. Il s'étend de $0 < f_{DMA} < 0,2$ pour le copo(DMA-NVP) et de $0 < f_{TMA} < 0,12$ pour le copo(TMA-NVP). L'absence de fonction chargée en bout de chaîne ne semble donc pas changer de manière importante la structure finale des copolymères qui ont une tendance à la formation d'un copolymère séquencé avec des longueurs de chaîne différentes.

III. Solubilité des matériaux

Les solubilités des trois homopolymères et des deux copolymères de composition analogue à fort taux de PVP ont été caractérisées.

Les homopolymères sont :

- la poly(n-vinyl-pyrrolidinone) : **PVP**,
- le poly (N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide) : **poly(DMA)**
- le poly (méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio)propyl]méthacrylamide) : **poly(TMA)**.

Les copolymères sont :

- le poly(N-[3-(diméthylamino) propyl]méthacrylamide)-co-N-vinyl-pyrrolidinone) : **copo(DMA-NVP)**,
- le poly(méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio)propyl]méthacrylamide-co-N-vinyl-pyrrolidinone) : **copo(TMA-NVP)**.

Les tests de solubilité sont réalisés à 25°C et à une température proche de la température d'ébullition des solvants. Les films de polymère sont plongés complètement dans les solvants pendant 24 à 48 heures. Trois dénominations sont choisies afin de définir l'état des films après l'expérience :

- NS (Non Soluble) : le film ne présente aucun signe de gonflement,
- G (Gonflé) : le film gonfle de manière visible sans se désagréger et,
- S (Soluble) : le film se dissout ou donne des gels.

Le Tableau 24 résume les comportements des matériaux qui n'ont subi aucun traitement thermique.

		PVP	Poly(DMA)	Poly(TMA)	copo(DMA-NVP) DMA: 15% molaire	copo(TMA-NVP) TMA :15% molaire
Eau	25°C	S	S	S	S	S
Méthanol	25°C	S	S	S	S	S
Ethanol	25°C	S	S	G	S	S
	A chaud (65°C)	S	S	G	S	S
Diéthyléther	25°C	G	G	G	G	G
Toluène	25°C	G	G	NS	G	G
	A chaud (110°C)	G	G	NS	G	G

Tableau 24 : Solubilité à 25°C et à chaud des polymères non-traités

Dans des milieux très polaires, comme l'éthanol, seul le poly(TMA) ne se solubilise pas et gonfle. Dans les milieux apolaires, comme le toluène, le poly(TMA) est le seul polymère qui ne subit aucun changement. La présence des groupements ionique du sel semble favoriser la résistance aux solvants du matériau non-traité. Avec des solvants très polaires comme l'eau ou le méthanol, les comportements des divers matériaux ne sont pas différents : ils gonflent tous ou sont solubles.

IV. Conclusions sur la synthèse des matériaux polymères

Utilisant comme monomères de départ la NVP, la DMA et le TMA nous avons réussi à synthétiser de nouveaux matériaux polymères hydrosolubles ayant une très forte affinité avec l'éthanol. Ces matériaux, homopolymères et copolymères, seront amenés à être utilisés pour la séparation de mélanges de solvants de type alcool/éther par pervaporation. L'étude de leur comportement en solution laisse espérer qu'ils pourront être utilisés afin de séparer de tels mélanges : en effet, ils ont de fortes affinités à l'éthanol et des affinités moindres vis à vis des solvants apolaire. Les copolymères formés à partir des couples de monomères DMA/NVP et TMA/NVP, sont de structure statistique alternée caractérisée par analyse RMN ^{13}C . En comparaison avec les homopolymères à degré de polymérisation de l'ordre de 3000, les copolymères ont une structure totalement différente. Ainsi, il serait intéressant d'étudier, à la condition d'avoir des films, les propriétés de transport de structure de tels matériaux différents. Le caractère filmogène des films est à vérifier mais au vu des valeurs de viscosités intrinsèques et des masses molaires moyennes importantes, nous pouvons présager de leurs propensions à l'être. Le choix des utilisations de l'un ou l'autre des monomères acrylamide dans les futurs films est discuté dans le paragraphe suivant qui concerne la préparation des films et leurs caractérisations.

V. Traitement thermique de réticulation

L'étude des propriétés de solubilité des matériaux avait débuté par des tests réalisés dans des solvants de référence comme l'éthanol, le toluène... Les polymères, ainsi que les copolymères, gonflaient fortement voire même se solubiliseraient complètement à leurs contacts. Ce comportement est lié à la présence dans les polymères, de fonctions amine et amide plus ou moins basique. Rappelons qu'un matériau donné doit satisfaire au moins à deux conditions simultanées pour être facilement étudié en pervaporation : il doit être

filmogène et stable dans les conditions d'utilisation. Compte tenu des essais de solubilité précédemment rapportés pour les homopolymères et copolymères à base de PVP et de DMA, il s'est avéré nécessaire d'augmenter la résistance aux solvants des films préparés par réticulation chimique. La méthode utilisée dans ce travail, basée sur un traitement thermique à plusieurs paliers de température à des durées évaluées, s'inspire du brevet déposé par la Deutsche Carbone [1]. Le traitement se déroule en deux paliers après la mise des matériaux à traiter dans une étuve sous vide à température ambiante :

- étape 1 : montée de la température de l'étuve de la température ambiante à 100°C sur une durée de 60 minutes,
- étape 2 : montée en température de 100°C à 180°C sur une durée de 90 minutes puis retour à température ambiante sous vide.

VI. Solubilité des matériaux après traitement thermique

L'étude de la solubilité permet d'évaluer qualitativement les effets du traitement thermique sur les différents polymères. Les résultats des tests de solubilité des matériaux synthétisés non traités sont décrits précédemment dans le Tableau 24. Le Tableau 25 résume le comportement des polymères après traitement thermique.

		PVP	Poly(DMA)	Poly(TMA)	copo(DMA-NVP)	copo(TMA-NVP)
Eau	25°C	S	G	G	G	G
	A chaud (95°C)	S	G	G	G	G
Méthanol	25°C	S	G	G	G	G
	A chaud (60°C)	S	G	G	G	G
Ethanol	25°C	S	G	NS	G	G
	A chaud (65°C)	S	G	G	G	G
Diisopropyléther	25°C	NS	NS	NS	NS	NS
	A chaud (60°C)	NS	NS	NS	NS	NS
Toluène	25°C	NS	NS	NS	NS	NS
	A chaud (105°C)	G	G	NS	G	NS

Tableau 25 : Solubilité à 25°C et à chaud des polymères après traitement thermique

Dans l'eau, la PVP reste soluble alors que les autres polymères qui se solubilisait avant traitement thermique, gonflent. Les sites de réticulation se trouvent plutôt sur les motifs acrylamide du DMA et de la TMA. Le traitement n'a donc a priori qu'un effet faible de réticulation physique sur la PVP, mais néanmoins perceptible car la PVP non-traité gonfle dans le toluène à froid.

Le poly(DMA) et le poly(TMA) réticulent tous deux pendant le traitement thermique. Le poly(TMA) a un avantage sur le poly(DMA) avec la présence de son site chargé d'ammonium quaternaire qui permet de limiter le gonflement du polymère dans les solvants. Ainsi, le poly(DMA) gonfle dans l'éthanol à froid, tandis que le poly(TMA) lui ne subit aucun changement. Sans traitement, le poly(TMA) était déjà le seul polymère qui ne se solubilisait pas dans l'éthanol. Les sites chargés semblent être le lieu où la formation des points de réticulation est la plus favorable. Dans l'éther et le toluène, le polymère ionique, ne subit aucun changement. Ceci est un aspect favorable, pour permettre le transfert des alcools avec peu d'entraînement d'éther. Les films avec un taux plus important de sites acrylamide quaternisé pourront avoir une réticulation plus poussée.

D'un autre côté, la PVP étant, même après traitement thermique, soluble dans l'eau et l'éthanol, les copolymères et les mélanges d'homopolymères risquent d'être fragilisés dans ces deux solvants par la présence de ce motif. Nous allons donc vers un compromis car le travail est basé sur l'existence de la forte sensibilité aux alcools des motifs NVP qui est à l'origine d'une sorption fortement sélective, et d'une résistance vis à vis des mélanges à séparer. Dans les films à base de NVP et de motifs d'acrylamide, il y aura un seuil de composition à partir duquel, les films même traités, ne pourront pas résister à l'effet polaire des molécules de solvant qui sans les dissoudre va les fragiliser. Les polymères ayant un taux d'acrylamide élevé seront cependant plus faciles à réticuler et pourront offrir une structure plus stable en limitant les gonflements dus à la NVP.

VII. Films à étudier pour leurs propriétés de transport

Des films ont été réalisés à partir des homopolymères et des copolymères suivant le dispositif expérimental décrit dans le Chapitre V « Partie Expérimentale-Caractérisations ». Les films formés à partir des homopolymères de la N-vinyl-pyrrolidinone et du monomère acrylamide non-quaternisé, le DMA, se sont révélés cassants et donc inaptes pour être utilisés en pervaporation. Les films composés à 100% de poly(TMA) étaient trop mous car extrêmement hygroscopiques et donc peu manipulables. Compte tenu des problèmes de mise en forme des films d'homopolymères, des films de copolymères de DMA/NVP et de TMA/NVP, ainsi que des films à base de mélanges d'homopolymères de la NVP et d'acrylamide, DMA et TMA, ont été préparés. Il s'est avéré que les films contenant des motifs de DMA restaient trop cassants pour espérer les utiliser dans une cellule de pervaporation. Notre choix s'est donc porté essentiellement sur les films composés de motifs de NVP et de TMA. Ceci était d'autant plus favorable à l'étude que d'après les tests de solubilité des matériaux traités, les sites de TMA sont apparus comme étant les plus opportuns à stabiliser les films par leur propension à résister aux solvants polaires et apolaires. Notre choix s'est porté sur quatre films à base de mélanges de PVP et de poly(TMA) à composition évolutive, et d'un film à base du copolymère, le copo(TMA-NVP). Le Tableau 26 décrit les films étudiés pour leurs propriétés de transport.

	% molaire TMA - NVP	% massique TMA - NVP	Type
Film A	5 – 95	12,3 – 87,7	Mélange PVP + poly(TMA)
Film B	15 – 85	32 – 68	Mélange PVP + poly(TMA)
Film C	25 – 75	47 – 53	Mélange PVP + poly(TMA)
Film D	40 – 60	64 – 36	Mélange PVP + poly(TMA)
Copo(TMA-NVP)	15 - 85	32 - 68	Copolymère NVP + TMA

Tableau 26 : caractéristiques des films étudiés pour leurs propriétés de transport

Le choix de ses films permet d'étudier et de comprendre d'une part les effets des sites NVP et TMA et d'autre part d'étudier l'influence de la structure sur les propriétés de transport par comparaison du Film B et du copo(TMA-NVP).

VII.I Effet du traitement thermique sur les films

D'après les tests de solubilité, le traitement thermique n'a pas d'effet sur les motifs de la N-vinyl-pyrrolidinone : le traitement thermique permet de réticuler essentiellement les motifs du sel TMA. Nous avons cherché à savoir sur quelles parties du motif de sel quaternaire d'ammonium, le traitement thermique agissait. Afin de comprendre les phénomènes, il est intéressant de comparer les deux spectres I.R. d'un même film de mélanges d'homopolymères, avant et après réticulation par traitement thermique. Les spectres IR du Film B, composé de 15% molaire de poly(TMA) et de 85% molaire de PVP, sont donnés Figure 13 et Figure 14. Ils sont aussi répertoriés en Annexe C du manuscrit. De la même manière, une comparaison des spectres Infra-Rouge d'un film de poly(TMA) et d'un film de copolymère, avant et après traitement thermique permet de se rendre compte des effets du traitement (Figure 15 à Figure 18).

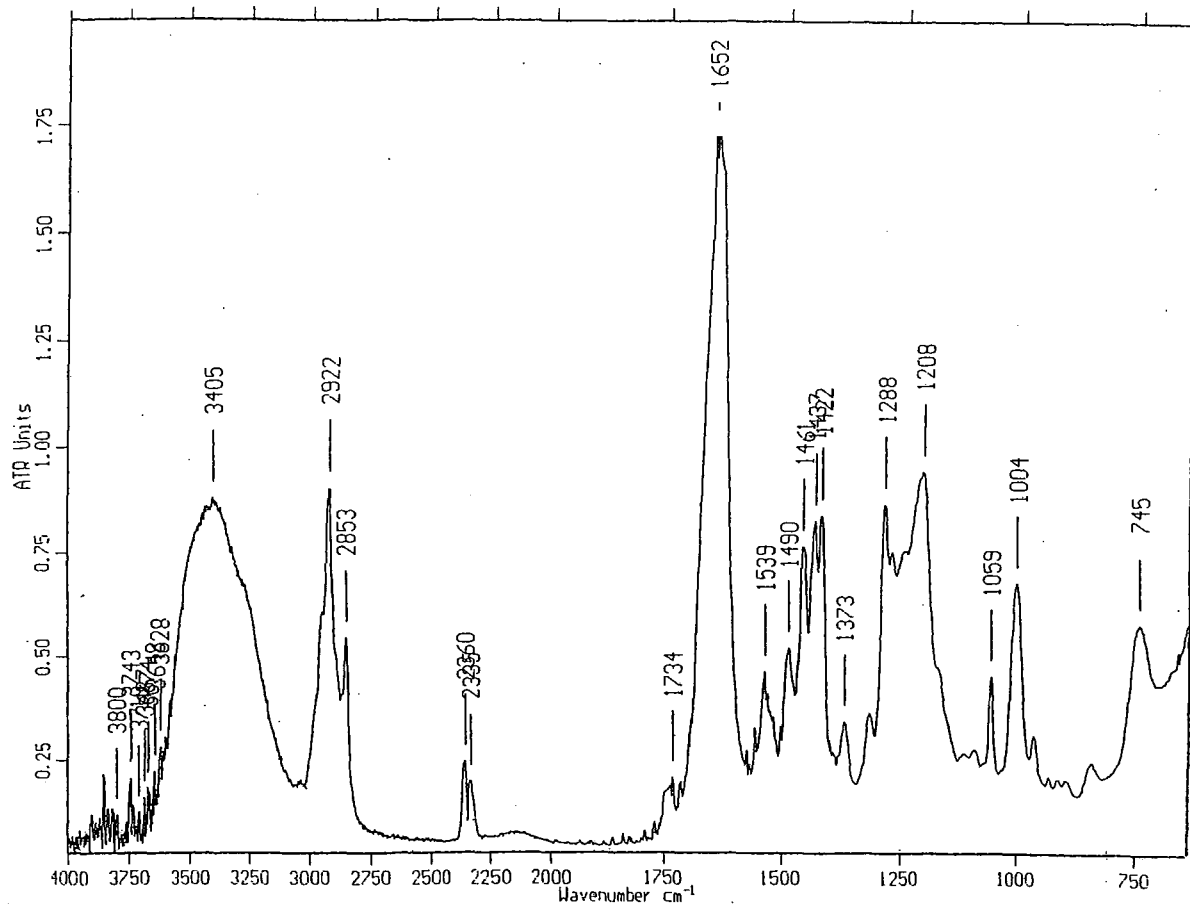


Figure 13 : : spectre IR du Film B – pastille de KBr

Mélange de 15% molaire de poly(TMA) et de 85% molaire de PVP avant traitement thermique

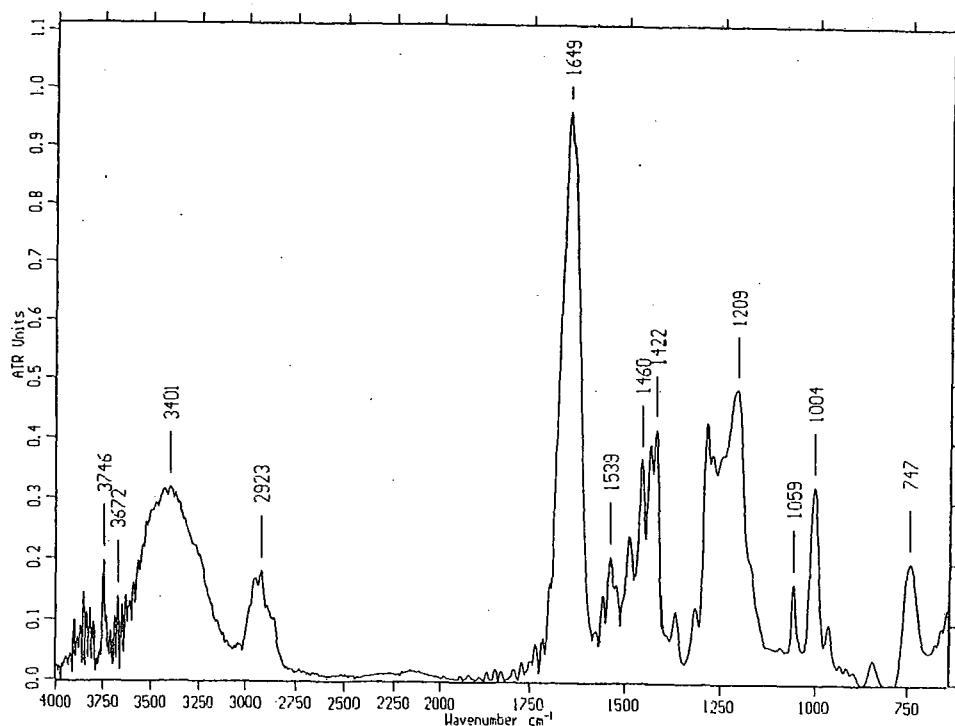


Figure 14 : spectre IR du Film B – pastille de KBr

Mélange de 15% molaire de poly(TMA) et de 85% molaire de PVP après traitement thermique

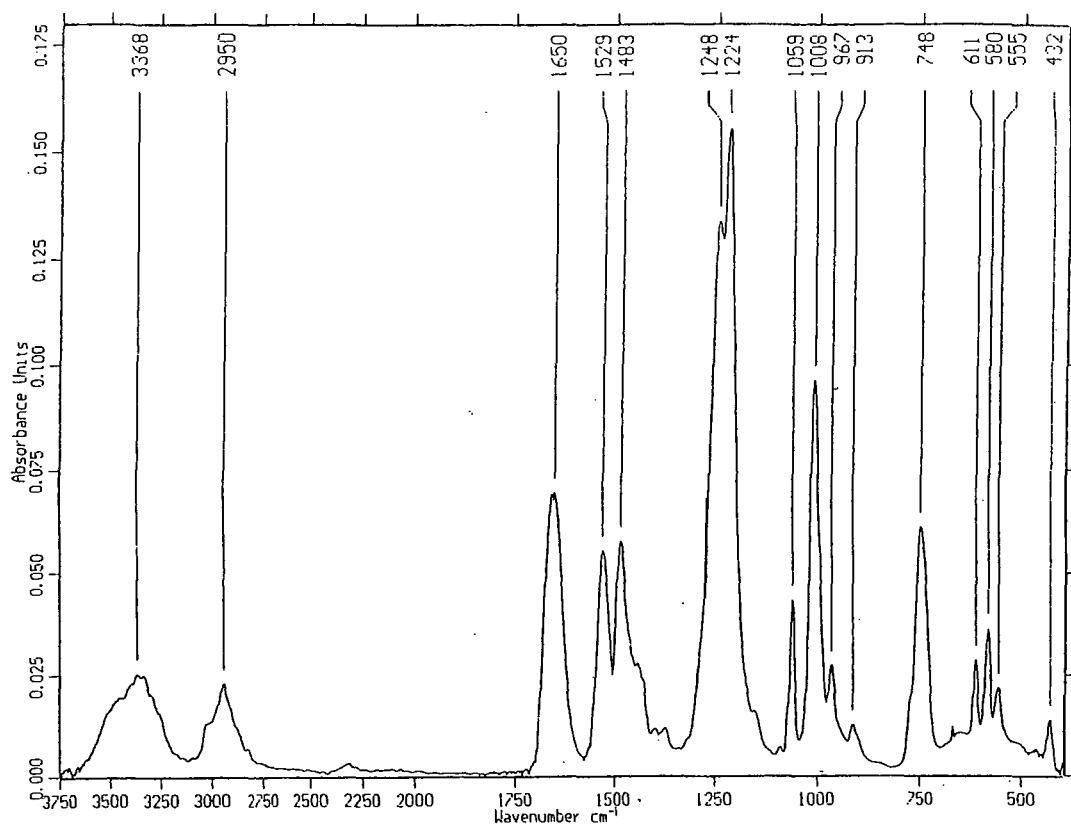


Figure 15 : spectre IR du poly(TMA) avant traitement thermique – Film sur pastille de KBr

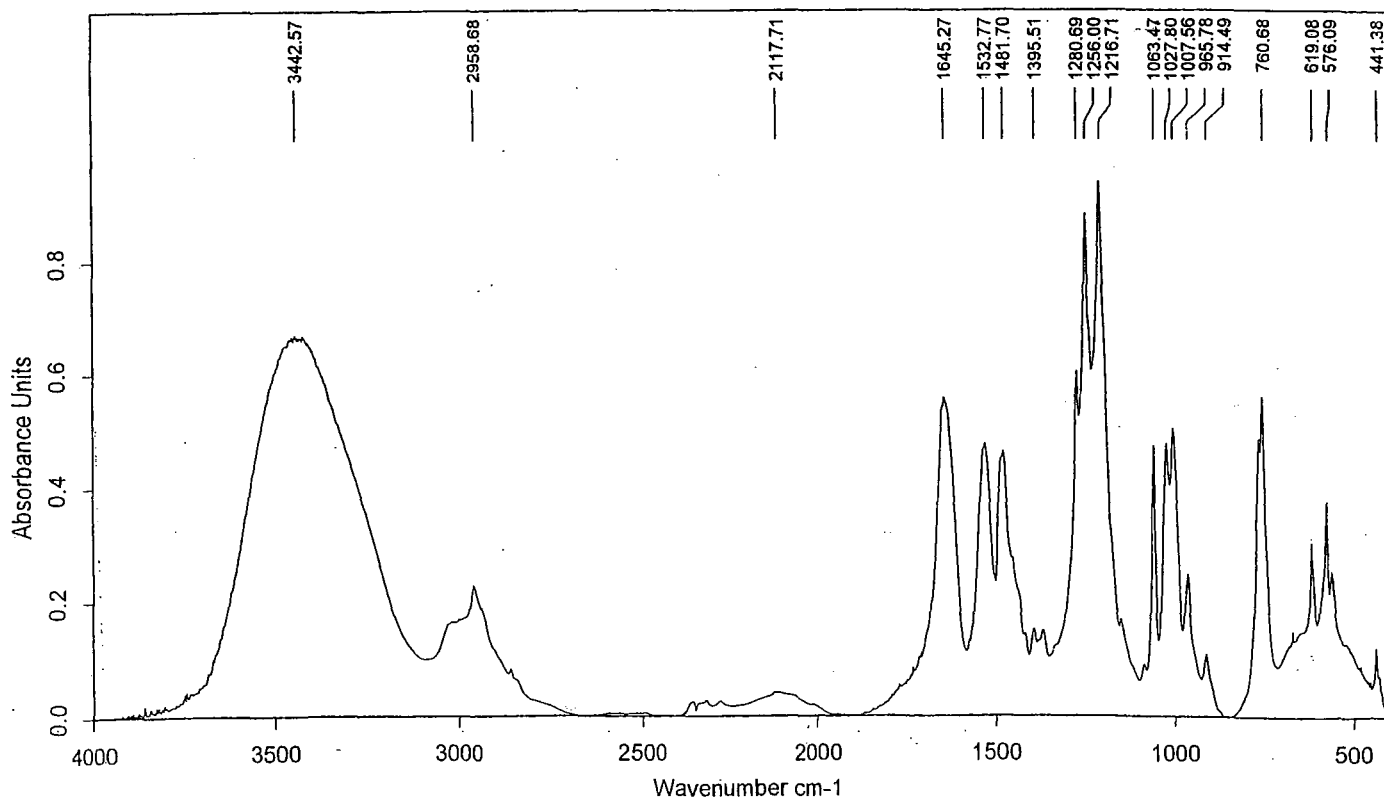


Figure 16 : spectre IR du poly(TMA) après traitement thermique – pastille de KBr

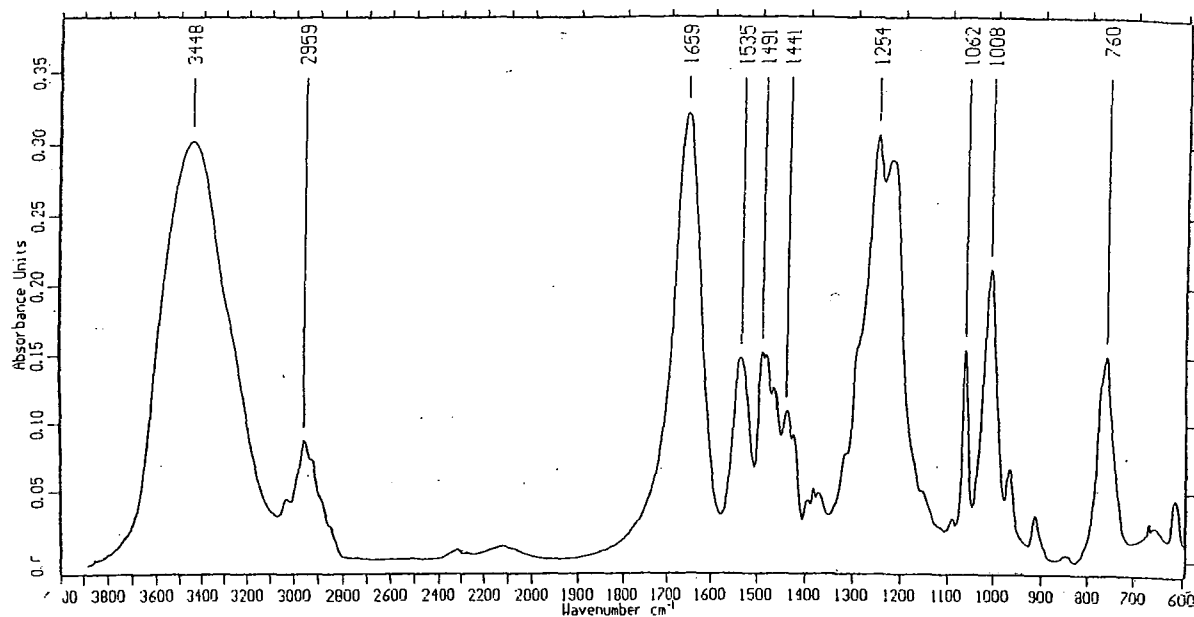


Figure 17 : spectre-IR du copo(TMA-NVP) avant traitement thermique – pastille de KBr

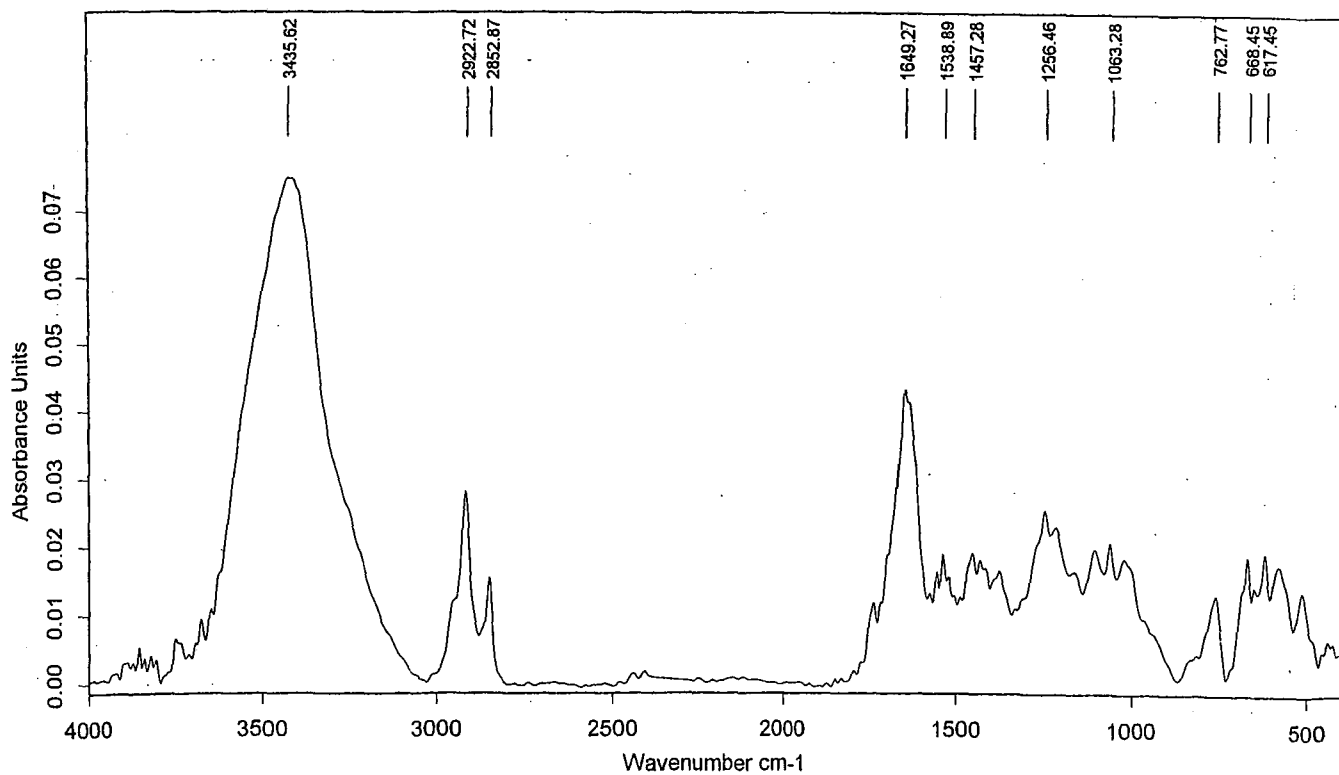


Figure 18 : spectre IR du copo(TMA-NVP) après traitement thermique – pastille de KBr

Toutes les bandes caractéristiques des matériaux avant traitement thermique se retrouvent sur les spectres des matériaux après traitement. Il y a parfois des différences d'intensité de bandes, comme par exemple entre les deux spectres du Film B où une modification d'intensité des groupements aliphatiques autour de 2920 cm^{-1} est constatée ; pour le poly(TMA), une diminution d'intensité de la bande à 1000 cm^{-1} après le traitement thermique est aussi observée. Ces légères différences ne sont pas significatives de changement structural au sein des films après traitement thermique. Ces différences d'intensité peuvent être liées au caractère hygroscopique des films : suivant les spectres, les échantillons analysés ont plus ou moins absorbé de l'eau.

De façon à essayer de déterminer l'origine des réticulations chimiques observées, des tests ont été effectués sur une structure témoin de type poly(méthyl méthacrylate)... A partir de poly(méthyl-méthacrylate) (PMMA-ALDRICH) solubilisé dans le tétrahydrofurane (THF) à 50°C , nous avons formé un film afin de tester la solubilité des motifs acrylate avant et après un traitement thermique identique à celui subi par les films de pervaporation. Après le traitement d'une heure à 100°C suivi de 90 minutes à 180°C dans une étuve sous vide, le PMMA est toujours soluble dans le THF.

Compte tenu de cet élément et du fait que la PVP seule ne réticule pas non plus, on peut avancer comme hypothèse que la réticulation chimique peut être due à la présence des motifs acrylamide substituées selon un processus de transamidification. En effet sous l'influence de la température, l'extrémité de l'amine tertiaire du monomère acrylamide non-quaternisé, le DMA, pourrait réagir sur la fonction amide et créer un pont entre les chaînes ; ce pontage peut être schématiser par action du doublet libre de l'amine tertiaire très nucléophile sur le centre électrophile de l'amide (cf. Figure 19).

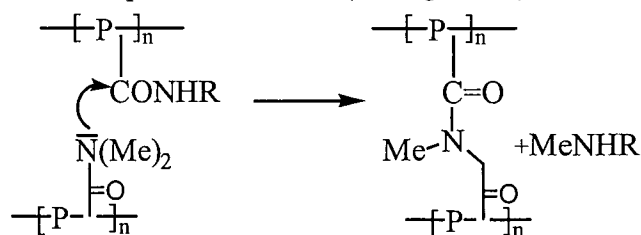


Figure 19 : schématisation de la réaction de transamidification

Dans le cas d'une telle hypothèse, il n'y aurait pas de différences observées sur les spectres de spectroscopie infra-rouge : en effet nous n'avons pas remarqué de différences entre les spectres avant et après traitement thermique des films. Dans le cas des monomères quaternisés TMA, cette réaction n'est plus envisageable, sauf si des sites DMA étaient présents ou régénérés par le traitement thermique par élimination de sulfate de diméthyle. Or il a été vérifié que les films à base de TMA ne contenaient pas de DMA. Il est alors possible qu'au cours du traitement thermique, réalisé sous vide et à température élevée (100°C et 180°C), des réactions inverses régénèrent des sites de type DMA et permettent alors la réaction de transamidification décrite ci-dessus. L'odeur forte caractéristique d'une amine constatée à l'issue du traitement thermique des films appuie cette hypothèse.

VII.II Analyse des masses molaires

Les films utilisés en pervaporation ont été étudiés par CES-MALLS afin de connaître les masses molaires en nombre et masse. Les films sont analysés avant traitement thermique. Le Tableau 27 résume les masses molaires moyennes des polymères constituant les films testés en pervaporation.

	% molaire %TMA-%NVP	$\overline{M}_n$ ($\times 10^{-5}$ g/mol)	$\overline{M}_w$ ($\times 10^{-5}$ g/mol)	I_p
Film A	5-95	3,2	8,3	2,6
Film B	15-85	3,4	7,1	2,1
Film C	25-75	3,4	8,2	2,4
Film D	40-60	3,7	11,8	3,1
copo(TMA-NVP)	15-85	4,07	8,8	2,1

Tableau 27 : Masses molaires moyennes des films déterminées par CES-MALLS [KSCN]=0,2M

Globalement, les films d'homopolymères ont la même masse molaire en masse.

VII.III Détermination de la composition des films par RMN ^{13}C

La composition finale des films à base de mélange d'homopolymères peut être déterminée par l'exploitation des spectres de RMN ^{13}C . Nous observons sur les spectres des homopolymères, des déplacements distincts et caractéristiques de chaque motif. La composition de ces films a été vérifiée par une analyse RMN ^{13}C analogue à celle décrite pour le copo(TMA-NVP). Les films de polymère à base de mélange d'homopolymères de TMA et NVP, ont des fractions molaires connues pour chacun des motifs. Nous résumons dans le Tableau 28, les valeurs d'intégration des aires des pics caractéristiques des motifs de NVP et de TMA.

	$A_{33-34\text{ppm}}$	$A_{66,7\text{ ppm}}$	% molaire de motifs de TMA calculé	% molaire de motifs de TMA attendu
Film A	1718	60,3	6,5	5
Film B	1636	164	16,1	15
Film C	1650	283	25,5	25
Film D	980	317	39,3	40
copo(TMA-NVP)	1448	135	15,8	15

Tableau 28 : Analyse de la composition par RMN ^{13}C des films utilisés en pervaporation

Les spectres de RMN ^{13}C fournissent des résultats qui concordent avec les valeurs attendues. En effet les films ont été préparés à partir d'homopolymères sans trace de monomères (absence de bandes de monomères en spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C) par pesée de chacun des polymères nécessaires sur une balance de précision (0,1 mg).

VII.IV Analyse enthalpique différentielle

La DSC permet de nous renseigner, dans le cas des films à base de mélange d'homopolymères sur la miscibilité ou sur la non-miscibilité du poly(TMA) et de la PVP par la présence d'une ou de deux variations de chaleur spécifique traduisant le passage de deux transitions vitreuses. Visuellement, déjà, la transparence des films obtenus avant et après traitement thermique, témoignent en faveur de la miscibilité des homopolymères et du

caractère statistique de la structure des copolymères. Nous résumons dans le Tableau 29, les températures caractéristiques des films étudiés en pervaporation.

	Transition vitreuse	Phénomène endothermique	% eau (pds)
Film A	172°C $\Delta C_p = 0,2 \text{ J/g.K}$	Entre 60 et 130°C $\Delta H = 222 \text{ J/g}$	13 %
Film B	169°C $\Delta C_p = 0,15 \text{ J/g.K}$	Entre 60 et 140°C $\Delta H = 324 \text{ J/g}$	17 %
Film C	166°C $\Delta C_p = 0,23 \text{ J/g.K}$	Entre 60 et 150°C Enthalpie : 298 J/g	17,5
Film D	172°C $\Delta C_p = 0,15 \text{ J/g.K}$	Entre 60 et 150°C Enthalpie : 252 J/g	14
Copo(TMA-NVP)	154°C $\Delta C_p = 0,2 \text{ J/g.K}$	Echantillon séché avant le 1 ^{er} cycle de montée en température	/

Tableau 29 : Températures caractéristiques des films étudiés

Le phénomène endothermique cité dans le tableau ci-dessous apparaît au premier cycle de montée en température pour disparaître au cycle suivant. Il correspond à la vaporisation de l'eau. Cela avait déjà été observé pour les matériaux initiaux non-traités. Il n'y a pour chacun des films qu'une seule température de transition vitreuse située autour de 160°C. Ceci nous permet de nous assurer de la miscibilité des mélanges des homopolymères et du caractère statistique du copolymère.

VII.V Analyse élémentaire

Les films sont caractérisés par analyse élémentaire. Les pourcentages massiques des éléments donnés par cette analyse sont reliés aux fractions molaires des motifs TMA (ou NVP) des matériaux étudiés. Il s'agit de déterminer la composition en motifs de NVP et de TMA dans les films de polymère. Nous résumons dans le Tableau 30, les résultats des analyses élémentaires des films de pervaporation et les pourcentages molaires de motifs TMA déduits, pour chaque élément analysé.

Élément analysé	soufre		azote		oxygène		carbone	
	%S	% TMA déduit	%N	% TMA déduit	%O	% TMA déduit	%C	% TMA déduit
Film A – 5% poly(TMA)	1,45	5,5	11,21	23,1	21,54	32,7	56,93	19,4
Film B – 15% poly(TMA)	3,37	14,51	7,71	/	22,50	40,11	46,14	81,96
Film C – 25% poly(TMA)	3,82	17	10,53	42,2	24,97	65,8	52,17	38,6
Film D – 40% poly(TMA)	6,07	32,4	8,49	268	25,16	68,33	45,7	96,33
Copo(TMA-NVP) – 15% TMA	3,33	14,3	10,72	36	23,40	48,2	51,85	39,8

Tableau 30 : Analyse élémentaire des films (% élément : massique, % TMA : molaire)

Les analyses des éléments constituant les films (soufre, oxygène, carbone et azote) ne fournissent aucun résultat compatible. Nous notons cependant une relation de proportionnalité entre les pourcentages massiques de chaque élément analysé et les fractions molaires déduites des motifs de TMA. Par exemple, plus nous avons des motifs TMA et plus les présences de soufre et d'oxygène sont importantes. Nous constatons que les valeurs dues au soufre sont les plus cohérentes pour les cinq films. Pour le film A et B, composés respectivement de 5 et 15% de TMA, les analyses élémentaires du soufre donnent des pourcentages de TMA de 5,5% et

14,5%. Les autres analyses ne fournissent pas de bons résultats en raison du caractère hygroscopique des films. Les analyses sont donc fortement influencées par la présence des molécules d'eau absorbées par le matériau. Une analyse élémentaire de copolymères de NVP avec du N-Vinyloxazolidone avait été jugée impossible par leurs auteurs [11].

VII.VI Détermination des masses volumiques

Les masses volumiques des films ont été déterminées à l'aide d'un pycnomètre électronique à hélium qui mesure la variation de la pression dans un volume calibré. Le mode opératoire est expliqué dans le Chapitre II « Matériels et Méthodes ». La masse volumique des polymères peut être mise en relation avec le volume libre et la densité de réticulation de chacun des matériaux. Le calcul des fractions volumiques nous est nécessaire pour modéliser les isothermes de sorption. Par la suite ces isothermes de sorption seront soumises à des modèles théoriques nécessitent la connaissance de la masse volumique des polymères. Le Tableau 31 résume les masses volumiques des films.

	ρ (g/cm ³)	% molaire de TMA	% molaire de NVP
Film A	1,30	5	95
Film B	1,27	15	85
Film C	1,29	25	75
Film D	1,37	40	60
Copo(TMA-NVP)	1,33	15	85

Tableau 31 : Masse volumique des films étudiés

Les valeurs des masses volumiques sont toutes du même ordre de grandeur : elles varient entre 1,27 et 1,37 g/cm³.

VIII. Conclusions sur la préparation des films

La synthèse de nouveaux matériaux polymères a donc été caractérisée et a permis de définir cinq films à partir desquels il sera possible de faire une étude des propriétés de transport. Effectuée sur une série de films constitués de quatre mélanges à composition évolutives en homopolymères de NVP et TMA, et d'un copolymère de la NVP et du TMA, nous pouvons d'une part évaluer le rôle des motifs de TMA et de NVP sur les propriétés de transport, mais aussi étudier l'influence de la structure des films sur le transport. En effet, deux films à même composition ont été choisis, de structures différentes : l'un est un copolymère à structure alternée à courte séquence de monomères, et l'autre, est composé de mélanges d'homopolymères de degré de polymérisation de l'ordre de 3000. Le choix des mélanges à séparer à l'aide des films par pervaporation orientera la recherche des relations propriétés/structures.

IX. Références

1. **H.E.A. Bruschke and A.H. Steinhauser** *Pervaporationsmembranen und Ihre Verwendung* EP 0 674 940 A3 (1995)
2. **H.P. Franck and G.B. Levy** *Determination of molecular weight of polyvinylpyrrolidone* **J. Polym. Sci.** 10 (371) (1953)

3. **Y.Y. Tan and G. Challa** *The glass transition temperature of poly(N-vinyl pyrrolidone) and the effect of water* **Polymer** 17 p.739-740 (1976)
4. **Jenckel, E.** **Kolloid-Z** 100 p.163 (1942)
5. **J. Brandrup and E.H. Immergut** **Polymer Handbook, 2nd edn, Wiley, New-York** p.III-155 (1975)
6. **D.W. Van Krevelen and P.J. Hoftijzer** *Properties of Polymers, correlation with Chemical Structure* **Elsevier, Amsterdam** p.387 (1972)
7. **Sidelkovskaya, F.P.** *The Chemistry of N-vinylpyrrolidone and its Polymers* **Moscow** p.99 (1970)
8. **Eriksson, A.F.V.** **Acta Chem. Scand.** 10 (360-378) (1953)
9. **H. Determann, G. Lueben, and T. Wieland** **Makromol. Chem.** 73 (168) (1964)
10. **H.S. Egboh, M.H. Goerge, and J.A. Barrie** **J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed.** 20 p.2879 (1982)
11. **J.F. Bork and L.E. Coleman** *Nitrogen-Containing Monomers. II. Reactivity Ratios of N-Vinyloxazolidone and N-Vinylpyrrolidone with Vinyl Monomers* **Journal of Polymer Science, XLIII** p.413-421 (1960)

Chapitre IV

Propriétés de transport

Ce chapitre a pour but de présenter les propriétés de transport des films préparés. Tout d'abord, un rappel théorique des modèles d'étude de l'étape de sorption est donné. Ce rappel est suivi des résultats de sorption puis de pervaporation étudiés au cours de ce travail. Les valeurs expérimentales des résultats de sorption et de pervaporation sont rapportées en Annexe A.

I. Mécanisme du transfert de matière

I.1 Approche thermodynamique classique

Le transport d'une espèce i d'une face à l'autre de la barrière permselective est induit par une force motrice F_i qui s'établit à travers le film. Cette force motrice de déplacement résulte de la différence de potentiel chimique de l'espèce entre les deux faces de la membrane, le composé i étant éliminé de la face aval au fur et à mesure de son apparition. Cette force F_i peut s'exprimer de la manière suivante :

$$F_i = -\frac{d\mu_i}{dz}, \quad \text{Equation 1}$$

et l'expression générale du potentiel chimique de l'espèce i est :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + \int_{P_0}^P V_i dP + Z_i F U - \int_{T_0}^T S_i dT, \quad \text{Equation 2}$$

avec :

- μ_i : potentiel chimique de l'espèce i (J/mol),
- μ_i^0 : potentiel chimique à l'état de référence de l'espèce i (J/mol)
- a_i : activité de l'espèce i
- V_i : volume molaire de l'espèce i (m³/mol)
- P : pression (Pa)
- Z_i : charge portée par l'espèce migrante i
- F : constante de Faraday (C/mole),
- U : potentiel électrique (V),
- T : température (K),
- S_i : entropie molaire partielle de l'espèce i (J/mol/K).

Lors d'une pervaporation, le potentiel électrique U n'intervient pas. De plus, les expériences se faisant en conditions de température et de pression constantes, les termes relatifs à ces paramètres s'annulent. L'expression du potentiel chimique se réduit alors aux premiers termes de la relation ci-dessus relatifs à la présence d'espèces chimiques:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad \text{Equation 3}$$

Et donc :

$$F_i = -RT \frac{d \ln a_i}{dz}, \quad \text{Equation 4}$$

Le flux molaire local J_i de l'espèce i est le produit de la force motrice F_i , de la concentration locale de l'espèce migrante C_i et de la mobilité des molécules de cette espèce : u_i . J_i est exprimé par l'équation suivante : $J_i = C_i V_i = C_i F_i u_i$, Equation 5.

Cette expression n'est valable que si nous considérons la migration de l'espèce i indépendante de celle d'autres espèces diffusantes, et si nous nous plaçons dans le cas idéal où une parfaite agitation du liquide en contact avec la membrane permet d'éviter les phénomènes de polarisation de concentration.

En combinant la relation liant la force motrice d'une espèce à son activité à celle du flux molaire local, nous obtenons :

$$J_i = -C_i u_i RT \frac{d \ln a_i}{dz}, \quad \text{Equation 6}$$

Sachant que le coefficient de diffusion D_i d'une espèce i est le produit $u_i RT$, et que la valeur de l'activité a_i est le produit $x_i \gamma_i$, l'équation précédente peut être transformée de la sorte :

$$J_i = -D_i C_i \frac{d \ln(x_i \gamma_i)}{dz} = -\frac{D_i C_i}{a_i} \frac{d(x_i \gamma_i)}{dz}, \quad \text{Equation 7}$$

avec x_i : fraction molaire de l'espèce i dans le mélange.

En considérant le développement de la dérivée partielle :

$$\frac{d(x_i \gamma_i)}{dz} = \gamma_i \frac{dx_i}{dz} + x_i \frac{d\gamma_i}{dz}, \quad \text{Equation 8}$$

l'expression du flux molaire local devient alors :

$$J_i = -\frac{D_i C_i}{x_i} \frac{dx_i}{dz} - \frac{D_i C_i}{\gamma_i} \frac{d\gamma_i}{dz}, \quad \text{Equation 9}$$

En faisant l'approximation $\frac{dx_i}{x} \approx \frac{dC_i}{C_i}$, nous obtenons comme expression du flux molaire local

de l'espèce i :

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dz} - \frac{D_i C_i}{\gamma_i} \frac{d\gamma_i}{dz}, \quad \text{Equation 10}$$

Nous reconnaissons la première loi de Fick dans le premier terme de la relation ci-dessus. Le second terme traduit l'écart à l'idéalité.

La détermination des coefficients d'activité γ_i étant souvent fastidieuse, la relation ci-dessus est difficile à exploiter. De plus, ces équations considèrent le transfert d'une espèce unique u_i à travers la matrice de polymère alors que dans le cas d'un transport simultané de plusieurs composés, les espèces diffusantes ont des interactions, non seulement avec le matériau membranaire, mais également entre elles. Ces écarts perturbent les processus de sorption et de diffusion, et doivent être pris en compte dans les modèles utilisés pour décrire les résultats expérimentaux.

I.II Approche de Stefan-Maxwell

La théorie de Stefan-Maxwell envisage les phénomènes au niveau moléculaire et ne fait pas de distinction entre les solvants et le constituant macromoléculaire. Elle considère que, dans le système examiné, chaque molécule i se déplace sous l'action de son gradient de

potentiel chimique et qu'elle se trouve freinée par les molécules qui l'entourent et qui lui opposent des forces de frottement de résultante f .

La molécule i atteint sa vitesse limite w_i quand f est égale et opposée à la force motrice, c'est à dire au gradient de potentiel chimique :

$$f = -\text{grad}\mu_i, \quad \text{Equation 11}$$

La force de friction s'exerçant entre une molécule i et une molécule j est proportionnelle à la différence entre leurs vitesses respectives :

$$f_{ij} = \frac{RT}{D_{ij}}(w_i - w_j), \quad \text{Equation 12 avec :}$$

- $\frac{RT}{D_{ij}}$: coefficient de frottement,
- D_{ij} : coefficient de diffusion mutuelle de i dans un mélange de i et j .

La forme généralisée de l'équation de Stefan-Maxwell [1] est obtenue en considérant la moyenne de toutes les contraintes subies par l'espèce i pendant son déplacement à travers le système . Dans notre cas d'étude, où le transport est unidirectionnel et où la barrière permselective peut être considérée comme fonctionnant de façon isotherme, la forme généralisée se réduit à :

$$\sum_{j=1}^n \frac{RTC_j}{CD_{ij}} \left[\frac{J_i}{C_i} - \frac{J_j}{C_j} \right] = -\frac{d\mu_i}{dz} - V_i \frac{dp}{dz}, \quad \text{Equation 13 avec :}$$

- C : Concentration molaire globale des espèces mobiles et immobiles,
- D_{ij} : Coefficient de diffusion mutuelle,
- C_i : Concentration molaire de l'espèce i ,
- V_i : Volume molaire partiel de l'espèce i ,
- μ_i : Potentiel chimique de l'espèce i , et
- J_i : Flux molaire de l'espèce i .

Le second terme de cette équation peut être considéré comme négligeable parce que les volumes molaires des perméants sont faibles et que la pression amont n'est généralement pas très élevée. Dans l'établissement de ces équations, nous admettons implicitement que les coefficients de diffusion mutuelle D_{ij} ne dépendent pas de la composition locale. Il s'agit d'une approximation mais elle est généralement considérée comme acceptable parce que les diffusibilités mutuelles sont moins sensibles aux variations de concentration que les coefficients de diffusion de Fick.

II. Grandeurs caractéristiques associées au transfert

Si nous considérons un mélange de solvants i et j , dont l'espèce i est l'espèce préférentiellement transférée, les performances d'une membrane de pervaporation peuvent être décrites par les grandeurs suivantes [2] :

- α_{ij} : facteur de séparation ou sélectivité du transfert :

$$\alpha_{ij} = \frac{C'_i}{1 - C'_i} \times \frac{1 - C_i}{C_i}, \quad \text{Equation 14 avec :}$$

- C'_i : fraction massique (ou molaire) de l'espèce i dans le perméat,
- C_i : fraction massique (ou molaire) de l'espèce i dans la charge,
- β_{ij} : facteur d'enrichissement :

$$\beta_{ij} = \frac{C'_i}{C_i}, \quad \text{Equation 15}$$

Les performances d'une membrane en pervaporation sont aussi caractérisées par la quantité de matière transférée au cours de l'opération par le flux global (ou partiel) J (en kg/h.m²), défini par :

$$J = \frac{m}{s \times t}, \quad \text{Equation 16 avec :}$$

- m : masse du pervaporat,
- s : surface utile de la membrane, et
- t : temps de l'opération.

Le flux évolue de manière inversement proportionnel à l'épaisseur [3]. Pour pouvoir comparer des flux obtenus à partir de différents matériaux, nous avons normé le flux à une épaisseur de 5 μm , noté J_5 .

Plus les valeurs de α et de β sont importantes et meilleure est la qualité de séparation. Ces grandeurs n'ont de réelles significations que si la composition de la charge est connue.

En travaillant à composition de charge constante C_i , nous pouvons avoir une idée de la qualité de la séparation des matériaux en ne prenant en compte que la fraction de l'espèce i dans le perméat : soit la valeur de C'_i . Dans les études décrites par la suite cette grandeur a été utilisée, puisque nous avons le plus souvent travaillé avec une charge liquide de composition fixée.

Dans tous les cas, le transport par pervaporation s'accélère avec l'élévation de la température. Les variations du flux global J et de ses composantes individuelles J_i obéissent généralement à une loi d'Arrhenius : $J_i = (J_i)_0 \exp(-E_i/RT)$. Nous ne prenons pas en compte le facteur pré-exponentiel. Considérant tous les systèmes dont le comportement est décrit dans la littérature, il apparaît que la valeur de l'énergie d'activation globale E est très variable selon la nature de la membrane et celle du mélange A-B examiné. Les données publiées sont en effet comprises entre 21 et 92 kJ/mol. Quand les transports des deux constituants A et B sont caractérisés par la même énergie d'activation, la sélectivité est indépendante de la température et nous avons tout avantage à élever celle-ci pour rendre l'opération de fractionnement plus performante.

Les énergies d'activation doivent être considérées comme des données phénoménologiques, utiles pour décrire l'évolution des flux de pervaporation en fonction de la température. Mais, il est difficile d'en tirer des informations précises sur le mécanisme du transport. Elles dépendent en effet de multiples phénomènes impliquant simultanément les propriétés thermodynamiques du mélange traité, l'équilibre de partage qui s'établit au niveau de la face

amont de la membrane et la mobilité des pénétrants dans le matériau barrière plus ou moins gonflé. En effet, même dans le cas d'une pervaporation effectuée sur un liquide pur, l'énergie d'activation E reste encore décomposable en deux termes respectivement associés à la dissolution du perméant dans le milieu membranaire E_s , et à sa diffusion à travers celui-ci, E_d . Dans ce cas, la perméabilité P de la barrière correspond au produit du coefficient de solubilité S du pénétrant par sa diffusibilité D : $P = SD$, et l'énergie d'activation de perméation se décompose en : $E = E_s + E_d$.

III. Modèle de sorption diffusion

Le transfert de matière à travers un film dense peut être décrit qualitativement par le modèle de *Sorption-Diffusion* qui considère un processus de transfert en trois étapes (cf. Figure 1)

Ce processus irréversible est décrit en trois étapes [4, 5] :

- une **sorption plus ou moins sélective** des espèces du mélange à fractionner au niveau de la face amont du polymère,
- une **diffusion transmembranaire** du ou des constituants sorbés sous l'effet du gradient de potentiel chimique (étape de diffusion). Comme pour la sorption, ce phénomène peut affecter différemment les espèces d'un mélange initial,
- une **désorption rapide et supposée non sélective** des espèces présentes au niveau de la face aval du film maintenue sous basse pression. L'étape de désorption peut être considérée comme non sélective, à partir du moment où le potentiel chimique est considéré comme nul. Dans le cas contraire (pression aval trop importante par exemple), il est nécessaire de tenir compte de cette étape sur le transfert global : elle devient à son tour limitante [6].

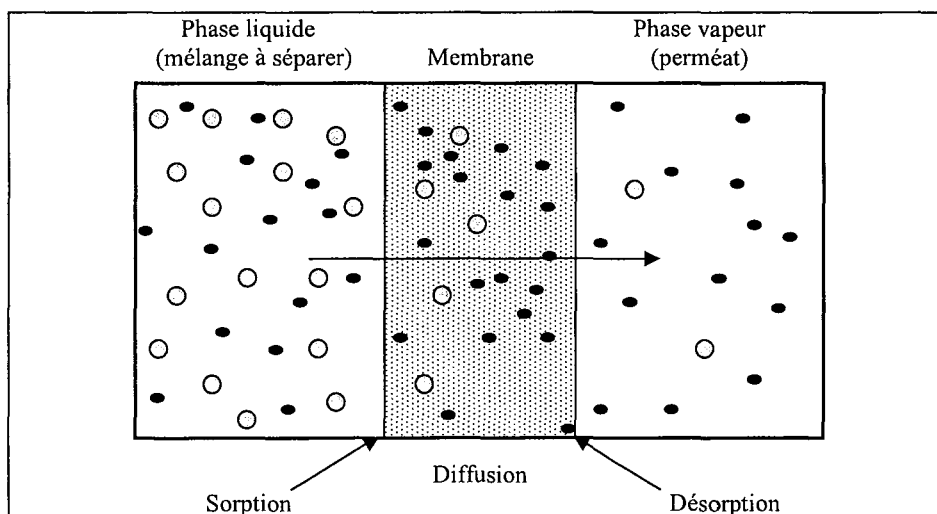


Figure 1 : Représentation schématique du transfert de matière en pervaporation

L'étape première de **sorption** constitue, selon l'approximation classique de la thermodynamique des phénomènes irréversibles [7], un équilibre thermodynamique du système ternaire liquide A/liquide B/polymère et détermine la composition du mélange de liquides absorbés par la face amont du film. Il est généralement admis que cet équilibre

thermodynamique relatif au processus dynamique de pervaporation est identique à celui correspondant au **gonflement** (statique) du polymère dans le mélange considéré. Une expérience de **sorption préférentielle** permet donc de déterminer la composition du film à l'interface polymère/solvants. La validité de cette hypothèse [8] pour l'étude du transfert de matière est confirmée par de nombreux résultats expérimentaux [9]. Récemment, un autre modèle pour le transfert de matière par pervaporation tel que le « Pore-Flow Model » [10] a été proposé. Il décrit un transfert de matière en trois étapes successives : passage du liquide à travers les pores sous forme de liquide/vapeur, puis évaporation du liquide dans le film et enfin, transfert de la vapeur du solvant de départ à travers les pores du film. Ce modèle a été controversé au sein du laboratoire [11] en stipulant que le transfert de matière espéré à travers les pores de la barrière permsélective serait en fait du à des fuites au niveau du matériau de la couche active.

Le processus cinétique de la deuxième étape de **diffusion** transmembranaire, favorise le transfert des molécules de petite taille. La sélectivité du film dépend fortement de cette étape, qui de plus est « l'étape lente » du processus de transfert.

La dernière étape, la **désorption**, est considérée comme non-sélective et sans influence sur les caractéristiques globales du transfert pervaporatif.

Dans le cas général, pour bien analyser le transfert en pervaporation, il convient donc de bien connaître les deux processus limitant du transfert de matière, à savoir, la sorption des molécules dans le matériau à la face amont puis leur diffusion au sein de la matrice. Lors de notre étude, nous n'avons analysé que l'étape de sorption pour les matériaux

III.1 Sorption isotherme

A une température fixée, le gonflement du polymère par les solvants évolue jusqu'à l'établissement d'un équilibre thermodynamique : nous considérons que la différence d'activité entre le solvant de la charge et le solvant au sein du polymère est nulle. Les molécules de solvant pénètrent dans le film suivant l'importance et la nature des interactions qui existent entre celles-ci et le matériau. Nous admettons que cet équilibre thermodynamique, par-rapport au processus de transfert global de matière, est contenu de manière quasi-instantanée à l'interface amont polymère/solvant.

Ainsi, l'équilibre de sorption atteint au niveau de la face amont du polymère est identique à celui qui apparaît lorsque nous plongeons le matériau dans le solvant. Il peut donc être déterminé à partir des compositions mesurées lorsque l'équilibre de sorption est atteint en mode statique.

Deux grandes catégories de modèles théoriques mathématiques [12] rendent compte des isothermes de sorptions. L'une d'entre elles consiste, de façon quantitative, à prédire l'isotherme de sorption, sans avoir recours à des mesures expérimentales d'équilibre. La seconde catégorie des modèles théoriques –dits corrélatifs– consiste à faire une interpolation des données expérimentales, en faisant appel à des modèles ajustables qui ont un fondement en partie théorique.

1 Modélisation des sorptions de solvants purs

a) Modèles corrélatifs

(i) Cas des systèmes binaires

(i) Modèle de Flory-Huggins

Le modèle de Flory-Huggins est le plus célèbre et le plus usité. Il a été établi pour des systèmes idéaux, c'est à dire pour des solvants non polaires qui ne présentent pas de fortes interactions solvant-solvant et solvant-polymère [13, 14].

Cette théorie se permet de calculer d'une part les contributions entropiques et d'autre part les contributions enthalpiques qui accompagnent la pénétration de molécules de solvant dans un polymère.

Dans sa plus simple expression, elle ne fait intervenir qu'un seul paramètre ajustable χ , le paramètre d'interaction : $Ln a_s = Ln \phi_s + (1 - \phi_s) + \chi (1 - \phi_s)^2$.

Les deux premiers termes représentent l'entropie traduisant la pénétration des molécules de solvant dans le réseau polymère. Le dernier terme traduit l'enthalpie correspondant aux affinités plus ou moins fortes solvant/polymère.

Détermination du paramètre d'interaction χ :

La méthode la plus directe est basée sur le gonflement du polymère dans le solvant pur, en effet dans ces conditions (où $a_s = 1$), nous avons :

$$\chi = - \frac{(1 - \phi_s + Ln \phi_s)}{(1 - \phi_s)^2} \quad \text{Equation 17.}$$

Flory constatait que les paramètres d'interaction variaient de façon importante dans le cas de systèmes polaires [14]. Seize années plus tard, des auteurs ont montré qu'effectivement χ dépend de la température, de la concentration du polymère et des effets entropiques de configuration [15]. De plus, les relations empiriques $\chi = \chi(\phi)$ de type polynomiale [16, 17], hyperbolique [18] ou exponentielle [19] s'ajustaient sur les valeurs expérimentales de sorption, à l'aide de l'équation de Flory-Huggins.

Depuis sa mise au point en 1947, la théorie de Flory-Huggins a été modifiée à de nombreuses reprises. Certains auteurs ont modifié le terme de la contribution entropique [1, 20] ou ont pris en compte des effets de volume d'excès non nuls [21].

(ii) Modèle de Flory-Rehner

Flory et Rehner [22] prennent en compte la contribution élastique du réseau dans le cas d'un système dans lequel le polymère est réticulé (chimiquement ou physiquement).

La présence de nœuds de réticulation limitant le gonflement est introduite par un terme d'énergie libre due à la contrainte élastique, dans la relation du modèle de Flory-Huggins. Ainsi la sorption dans un polymère réticulé est décrite par l'équation suivante :

$$\ln a_s = \ln \phi_p + \phi_p + \chi \phi_p^2 + \frac{V_s \rho_p}{M_c} \left(\phi_p^{1/3} - \frac{1}{2} \phi_p \right), \quad \text{Equation 18 avec :}$$

- M_c : masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation,
- ρ_p : masse volumique du polymère.

Mais le terme élastique utilisé dans ce modèle ne décrit pas toujours correctement la modification de sorption due à la présence d'une réticulation du matériau [1]. Ainsi, d'autres méthodes de calcul du terme élastique ont été proposées par la suite [23].

(iii) Modèle ENSIC "ENGaged Species Induced Clustering"

Ce modèle mis au point au sein du laboratoire par E. Favre et coll. [24] est une approche mécanistique du processus de sorption. Il rend compte de nombreuses isothermes de sorption de façon quantitative et avec grande précision [25, 26]. Il considère que la sorption d'une molécule de solvant ne peut intervenir que sur deux sites différents du matériau gonflé : soit sur un site "solvant", soit sur un site "polymère". Le matériau gonflé est représenté par un réseau de cellules, de même volume, contenant un segment de la chaîne macromoléculaire ou une molécule de solvant. Dans ce modèle, un accroissement infinitésimal de l'activité du surnageant se traduit par la sorption des molécules de solvant sur l'un ou l'autre des sites suivant une loi de Henry élémentaire avec une probabilité k_s ou k_p représentant respectivement l'affinité du solvant pour lui-même ou pour le polymère. Le développement mathématique conduit à l'expression suivante [24] :

$$\phi_s = \frac{\exp(k_1 a_s) - 1}{k_2}, \quad \text{Equation 19 avec } k_1 = k_s - k_p \text{ et } k_2 = \frac{k_s - k_p}{k_p}, \quad \text{Equation 20.}$$

Selon les valeurs des constantes d'affinité, trois cas apparaissent :

- $k_s = k_p$: La molécule de solvant n'a pas de préférence entre les sites "solvant" ou les sites "polymère" du matériau gonflé.
- $k_s > k_p$: L'affinité du solvant est plus forte pour une molécule de même nature que pour le polymère. Il y aura formation d'agrégats et auto-association des molécules de solvant.
- $k_s < k_p$: Les isothermes obtenues ont une allure convexe rappelant les isothermes décrites classiquement par l'équation de Langmuir correspondant à une saturation progressive des sites de solvation.

Ce modèle s'est révélé performant pour décrire la sorption de solvants de polarité croissante dans des polymères polaires [26].

(ii) Cas des systèmes ternaires

(i) Modèle de Flory-Huggins

Il s'agit d'une extension du modèle de Flory-Huggins aux systèmes ternaires. Il a été proposé par R.L. Scott [27]. Il considère (comme la théorie initiale) des paramètres

d'interaction constants et ne devrait donc, en toute rigueur, être appliqué qu'aux systèmes apolaires. Pour un système ternaire liquide 1/liquide 2/polymère p, nous avons :

$$\ln a_i = \ln \phi_i + (1 - \phi_i) - \phi_2 \frac{V_1}{V_2} - \phi_p \frac{V_1}{V_p} + (\phi_2 + \phi_p)(\chi_{12}\phi_2 + \chi_{1p}\phi_p) - \chi_{2p} \frac{V_1}{V_2} \phi_2\phi_p,$$

Equation 21, et,

$$\ln a_2 = \ln \phi_2 + (1 - \phi_2) - \phi_1 \frac{V_2}{V_1} - \phi_p \frac{V_2}{V_p} + (\phi_1 + \phi_p)(\chi_{12}\phi_1 + \chi_{2p}\phi_p) - \chi_{2p} \frac{V_2}{V_1} \phi_1\phi_p,$$

Equation 22.

Pour simplifier les relations, Flory propose de poser $V_1=1$ ce qui revient à prendre pour volume de référence le volume molaire du liquide indexé « 1 » [14]. Ce choix doit être précisé car les valeurs des paramètres d'interaction en dépendent.

Détermination des paramètres d'interaction χ_{1p} et χ_{2p} :

Les paramètres d'interaction χ_{1p} et χ_{2p} (initialement considérés constants) peuvent être déterminés par une expérience de gonflement dans les deux liquides purs. Ils obéissent à la relation suivante qui traduit l'équilibre thermodynamique dans le cas de la sorption d'un liquide pur ($a=1$) dans le matériau polymère [28].

$$\chi = - \frac{\ln(1 - \phi_p) + \phi_p}{\phi_p^2}, \quad \text{Equation 23}$$

Dans le cas de systèmes ternaires déviant fortement de l'idéalité, il a été montré que les paramètres d'interaction pouvaient varier de façon significative. Mulder et coll. ont établi des lois de variation prenant en compte les variations des paramètres d'interaction des deux perméants [16].

Le paramètre χ_{12} correspondant à l'interaction des deux composés liquide 1 et liquide 2 est généralement calculé à partir de données thermodynamiques relatives au système binaire liquide 1/liquide 2 et prend donc en compte l'éventuel écart à l'idéalité du système correspondant [16].

$$\chi_{12} = \frac{\ln \frac{a_1}{u_1}}{u_2^2} + \frac{1}{u_2} \left(\frac{V_1}{V_2} - 1 \right), \quad \text{Equation 24 avec :}$$

- u_i : fraction volumique de l'espèce i dans le système binaire liquide 1/liquide 2.

Dans le cas où aucune donnée thermodynamique ne serait disponible, il est toujours possible de calculer l'enthalpie libre d'excès (et donc l'activité de chacun des constituants) par exemple à partir des paramètres de solubilité des deux composés selon la théorie de Scatchard-Hildebrand [29].

(ii) Modèle ENSIC

Le mécanisme de sorption proposé dans le modèle ENSIC, peut en principe être étendu à un système multicomposant. Dans le cas d'un système ternaire polymère/solvant

1/solvant 2, la détermination des constantes d'affinités impliquées passe par la résolution numérique du système d'équations différentielles :

$$\begin{cases} d\phi_{s1} = (k_{p1}\phi_p + k_{s1}\phi_{s1} + k_{12}\phi_{s2})da_{s1} \\ d\phi_{s2} = (k_{p2}\phi_p + k_{21}\phi_{s1} + k_{s2}\phi_{s2})da_{s2} \end{cases} \quad \text{Equation 25, avec,}$$

- k_{ij} : constante d'affinité d'une molécule de solvant i pour une molécule de solvant j déjà sorbée, et
- $\phi_{s1} + \phi_{s2} + \phi_p = 1$: condition supplémentaire pour un système ternaire.

En toute rigueur, la vérification de l'extension d'un système binaire à un système ternaire devrait être effectué de la manière suivante :

- des données expérimentales précises pour les deux binaires polymère/solvant doivent être disponibles. Les constantes k_{p1} , k_{p2} , k_{s1} et k_{s2} sont déterminées à partir de ces données et sont introduites dans le système différentiel,

- les données ternaires d'équilibre dans le même matériau et à la même température sont utilisées ensuite.

Il faut enfin résoudre de façon numérique le système d'équations différentielles en incluant de un à deux paramètres ajustables supplémentaires selon que nous considérons les termes croisés k_{12} et k_{21} identiques ou pas dans les deux équations du système différentiel.

b) Modèle prédictif UNIQUAC

Le modèle UNIQUAC (UNIversal-QUAsi Chemical) a été développé par Abrams et Prausnitz [30] sur une base d'idées émises par Gugenheim. C'est une extension de l'équation de Gugenheim pour des mélanges contenant des molécules de taille différente : d'où le terme UNIversal QUAsi Chemical Theory. Comme son nom l'indique, à partir d'une méthode de calcul par contribution de groupes, nécessitant seulement la connaissance des formules développées des espèces en présence (polymère et solvants), le modèle prédictif UNIQUAC doit permettre de déterminer a priori l'isotherme de sorption.

A partir du modèle général initial UNIQUAC sont nés les modèles dérivés : UNIQUAC-FV et UNIQUAC-HB [30] ayant pour rôle de tenir compte respectivement du volume libre des polymères (FV : Free Volume) et des interactions spécifiques liées aux liaisons hydrogènes (HB : Hydrogen Bond). Le modèle UNIQUAC-FV+HB prend en compte les deux effets simultanément.

(i) Cas des systèmes binaires

(i) Modèle UNIQUAC

Le modèle UNIQUAC permet de calculer la valeur de l'enthalpie libre d'excès du système polymère/solvants. Dans cette théorie, l'énergie libre d'excès de Gibbs, g^E , comporte deux parties :

- Une partie combinatoire. Elle tente de décrire la contribution dominante entropique. Cette part est déterminée par la composition, la taille, la forme des molécules. Elle nécessite d'être en présence de composé pur.
- Une partie résiduelle. Elle est due en premier aux forces intermoléculaires responsables de l'enthalpie du mélange. Elle dépend aussi des forces intermoléculaires.

L'équation UNIQUAC est : $g^E = g^E(\text{combinatoire}) + g^E(\text{résiduelle})$.

Pour un mélange binaire nous avons:

$$\frac{g^E(\text{combinatoire})}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1^*} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2^*} \right) \quad \text{Equation 26}$$

$$\frac{g^E(\text{résiduelle})}{RT} = -q'_1 x_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) - q'_2 x_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}) \quad \text{Equation 27}$$

avec :

- z : nombre de coordination généralement égal à 10,
- x_1, x_2 : fraction molaire des composés 1 et 2

Les fractions volumique ϕ^* et surfacique θ et θ' de l'espèce i considérée sont données par :

$$\phi_1^* = \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2}, \quad \phi_2^* = \frac{r_2 x_2}{r_1 x_1 + r_2 x_2}, \quad \text{Equation 28}$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}, \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}, \quad \text{Equation 29}$$

$$\theta'_1 = \frac{x_1 q'_1}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2}, \quad \theta'_2 = \frac{x_2 q'_2}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2}, \quad \text{Equation 30}$$

- r, q et q' sont des paramètres caractéristiques des composants purs. Ils dépendent de la taille et de la surface externe de la molécule. Dans la formule originale, $q=q'$.
 r et q sont respectivement des mesures relatives du volume et de la surface externe de la molécule i . Ils sont sans dimension car ils sont normés respectivement par rapport au volume (i) et à la surface d'un groupe $-\text{CH}_2-$ d'un polyéthylène de forte masse (q_i). Ils sont disponibles dans des tables de référence pour des molécules courantes, où sont calculés à partir de la structure moléculaire par des méthodes de contribution de groupes [30, 31].

Pour chaque mélange binaire, il y a deux paramètres ajustables τ_{12} et τ_{21} . Ceux-ci sont donnés en terme d'énergie caractéristique Δu_{12} et Δu_{21} tels que :

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{A_{12}}{RT}\right), \quad \text{Equation 31}$$

$$\text{et, } \tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{A_{21}}{RT}\right), \quad \text{Equation 32.}$$

Dans notre étude, nous obtenons ces paramètres ajustables par régression non-linéaire des valeurs expérimentales des mesure de sorption. Les deux équations précédentes explicitent l'effet de la température sur τ_{12} et τ_{21} . Les énergies caractéristiques Δu_{12} et Δu_{21} sont souvent peu dépendantes de la température.

Les coefficients d'activités γ_1 et γ_2 sont donnés alors par :

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1^*} + \phi_2^* \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1' \ln(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) + \theta_2' q_1' \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} \right),$$

$$\text{Equation 33}$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2^*} + \phi_1^* \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2' \ln(\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}) + \theta_1' q_2' \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} \right)$$

$$\text{Equation 34, avec :}$$

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - l), \text{ et } l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - l), \quad \text{Equation 35.}$$

Le coefficient d'activité γ_i est tel que $x_i \gamma_i = a_i$. Il en découle que l'activité a_i est le produit des deux termes suivants : a_i^C et a_i^R , où, a_i^C est la partie combinatoire, et a_i^R la partie résiduelle de l'activité du composé.

Ainsi, de la même manière, pour un système binaire :

$$\ln a_i^C = \ln \phi_i + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + \phi_j^* \left(l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right), \quad \text{Equation 36}$$

$$\ln a_i^R = -q_i \ln(\theta_i + \theta_j \tau_{ji}) + \theta_j q_i \left(\frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right), \quad \text{Equation 37, et}$$

Les avantages importants d'UNIQUAC sont liés à sa relative simplicité, qui nécessite seulement d'utiliser deux paramètres ajustables, et à son large éventail d'application.

(a) Modèle UNIQUAC-FV

Défini par Oishi et Prausnitz [32], ce modèle prend en compte l'effet du volume libre, négligeable pour les petites molécules mais conséquent pour les systèmes mettant en jeu des macromolécules. L'activité du composé i devient alors :

$$\ln a_i = \ln a_i^C + \ln a_i^R + \ln a_i^{FV}, \quad \text{Equation 38.}$$

En se basant sur une théorie antérieure développée par Flory, Oishi et Prausnitz propose la relation suivante pour la contribution du volume libre :

$$\ln a_i^{FV} = 3c_i \ln \left[\frac{(\langle V \rangle_i^{1/3} - 1)}{(\langle V \rangle_{ml}^{1/3} - 1)} \right] - c_i \left(\frac{\langle V \rangle_i}{\langle V \rangle_{ml}} - 1 \right) \left(1 - \frac{1}{\langle V \rangle_i^{1/3}} \right)^{-1}, \quad \text{Equation 39 avec :}$$

$$\langle V \rangle_i = \frac{1}{15,17 b (r_i / M_i) \rho_i}, \quad \text{Equation 40}$$

$$\langle V \rangle_{ml} = \frac{(w_1 / \rho_1 + w_2 / \rho_2)}{15,17 b (r_1 w_1 / M_1 + r_2 w_2 / M_2)}, \quad \text{Equation 41 avec :}$$

- ρ_i : densité du composé i,
- M_i : masse molaire du composé i,
- $3c_i$: nombre de degré de liberté par molécule de solvant. Il est considéré égal à 1,1 [32-34]
- b : facteur de proportionnalité. $b=1,28$ conduit aux meilleurs résultats pour un large éventail de systèmes [32].

(b) Modèle UNIQUAC-HB

Ce modèle s'applique aux systèmes comportant des interactions de type liaisons hydrogènes. La contribution des liaisons hydrogènes est prise en compte par une nouvelle partie résiduelle a_i^{R-HB} alors que la partie combinatoire, a_i^C , reste inchangée. En effet, nous supposons que les liaisons hydrogène modifient majoritairement les interactions énergétiques. Nous avons alors :

$$\ln a_i = \ln a_i^C + \ln a_i^{R-HB}, \quad \text{Equation 42.}$$

Ainsi, pour le solvant « 1 », la valeur de l'activité sera changée en conséquence :

$$\ln a_i^{R-HB} = -q'_i \ln(\theta'_i + \theta'_2 \tau_{21}) + \theta'_2 q'_i \left(\frac{\tau_{21}}{\theta'_i + \theta'_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}} \right), \quad \text{Equation 43, avec :}$$

- q'_i : paramètre de surface modifié du solvant pur i :
 - $q'_i=1$ pour les espèces aprotiques,
 - $q'_i < q_i$ pour les espèces protiques, ceci afin de prendre en compte la contraction du système due aux interactions spécifiques.

Comme pour le modèle UNIQUAC simple, la fraction surfacique θ'_i calculée à partir de q'_i

est telle que : $\theta'_i = \frac{q'_i \chi_i}{\sum_{j=1}^n q'_j \chi_j}$, Equation 44.

(c) Modèle UNIQUAC-FV+HB

Ce modèle s'applique pour un système où résident de fortes interactions. Le modèle UNIQUAC-FV+HB, comme son nom l'indique, combine les termes correctifs et

supplémentaires de UNIQUAC-FV et de UNIQUAC-HB. Ainsi l'activité est corrigée et exprimée de la manière suivante :

$$\text{Ln} a_i = \text{Ln} a_i^C + \text{Ln} a_i^R + \text{Ln} a_i^{\text{FV}} + \text{Ln} a_i^{\text{R-HB}}, \text{ Equation 45.}$$

(ii) Cas des systèmes ternaires

(i) Modèle UNIQUAC

Le modèle présenté dans le cas des système binaires est étendu aux systèmes multicomposants [35, 36]. Dans le cas d'un mélange ternaire du type solvant 1/solvant 2/polymère, pour chaque composé i , le coefficient d'activité γ_i est donnée par :

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + l_i - \frac{\phi_i^*}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j - q'_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_{j=1}^m \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta'_k \tau_{kj}}, \quad \text{Equation 46}$$

$$\text{avec : } l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - l), \quad \text{Equation 47.}$$

Le coefficient d'activité γ_i est tel que $x_i \gamma_i = a_i$ alors :

$$\begin{aligned} \text{Ln} a_i = & \text{Ln} \phi_i + \frac{z}{2} q_i \text{Ln} \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i (1 - \phi_i) - \phi_i l_2 \frac{r_1}{r_2} - r_i \phi_3 \left[\frac{z}{2} \left(1 - \frac{q_3}{r_3} \right) - 1 \right] - q_i \text{Ln} (\theta_i + \theta_2 \tau_{2i} + \theta_3 \tau_{3i}) \\ & + q_i - q_i \left(\frac{\theta_i}{\theta_i + \theta_2 \tau_{2i} + \theta_3 \tau_{3i}} + \frac{\theta_2 \tau_{12}}{\theta_i \tau_{12} + \theta_2 + \theta_3 \tau_{32}} + \frac{\theta_3 \tau_{13}}{\theta_i \tau_{13} + \theta_2 \tau_{23} + \theta_3} \right) \end{aligned}$$

Equation 48

L'équation donnée pour l'énergie d'excès molaire de Gibbs est donnée par la somme :

$$g^E = g^E(\text{combinatoire}) + g^E(\text{résiduelle}), \quad \text{Equation 49.}$$

$$\text{Nous avons : } \frac{g^E(\text{combinatoire})}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^m q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*}, \quad \text{Equation 50}$$

$$\frac{g^E(\text{résiduelle})}{RT} = - \sum_{i=1}^m q'_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta'_j \tau_{ji} \right), \quad \text{Equation 51 avec :}$$

ϕ^* , θ , et θ' : fractions volumique et surfacique sont données par :

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j}, \quad \text{Equation 52}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j}, \quad \text{Equation 53}$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_{j=1}^n q'_j x_j}, \quad \text{Equation 54}$$

- z , le nombre de coordination est égal à 10.

Il est nécessaire d'être en présence de composés purs et de connaître les paramètres binaires τ_{12} et τ_{21} . Ces derniers sont calculés par régression non linéaire. Nous considérons qu'il n'y a que des interactions entre les proches voisins et les interactions à longues distances sont négligées.

Les isothermes calculées sont ensuite confrontées aux isothermes partielles relatives aux deux solvants obtenues par des mesures de sorption dans le mélange des deux liquides.

2 Conclusions

La comparaison de ces différentes approches fait ressortir que l'utilisation de modèles prédictifs ne faisant appel à aucune mesure expérimentale implique d'une part la maîtrise d'équations complexes et d'autre part la connaissance de données physico-chimiques précises des corps en présence, qui ne sont pas toujours disponibles pour le polymère. Toutefois, le modèle UNIQUAC et ses dérivés permettent de décrire de nombreuses isothermes de sorption de systèmes binaires.

Le modèle corrélatif de Flory-Huggins, plus simple à utiliser, est limité à la description de la sorption de molécules non polaires dans des polymères non polaires. De fortes déviations sont observées lors de la description d'isothermes dérogeant à cette hypothèse de départ (cas des systèmes alcool/PDMS).

Le modèle ENSIC appliqué aux systèmes binaires permet la description de nombreuses isothermes de sorption mettant en jeu des polymères et des solvants de nature différente. Il a aussi l'avantage d'être simple et de ne pas nécessiter de paramètres physico-chimiques précis sur les composants du système étudié. Cependant, il n'a pas été encore utilisé de manière suffisamment large pour dégager la signification physique réelle des paramètres qui le caractérisent.

De façon générale, l'application de ces modèles à des mélanges ternaires passe par une résolution numérique délicate de systèmes d'équations et est un sujet actuel de recherche.

IV. Sorption d'éthanol et d'éthyl-tert-butyl éther

L'étude préliminaire des phénomènes de sorption permet d'interpréter les résultats obtenus en pervaporation. La sorption isotherme reflète les phénomènes qui interviennent en pervaporation dans la partie amont du film où le polymère est directement en contact avec la phase liquide binaire. En effet, sous l'action du gradient d'activité dû aux espèces en solution, l'équilibre thermodynamique polymère-solvants est atteint rapidement, sous réserve que la composition de la phase liquide ne soit pas modifiée par la sorption et que la relaxation du polymère soit rapide. La sorption est étudiée en phase vapeur et en phase liquide en présence d'éthanol et d'ETBE à 50°C. Les films utilisés, identiques à ceux testés en pervaporation, sont d'une épaisseur variant de 70 à 100 μm . Ils ne sont pas aisés à manipuler à sec ou en présence de solvants, sont cassants dans l'ETBE pur et gonflent dans l'éthanol ou sous l'effet de l'humidité ambiante.

La figure ci-dessous présente la correspondance entre l'activité des solvants et leurs fractions molaires à 50°C, qui est la température à laquelle l'étude de la sorption a été réalisée.

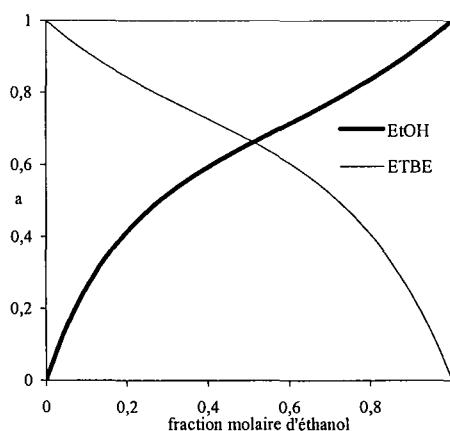


Figure 2 : correspondance fractions molaires d'éthanol/activités dans le mélange EtOH/ETBE à 50°C

L'activité et la fraction molaire des solvants dans le mélange ne sont pas proportionnelles. Le mélange EtOH/ETBE est utilisé comme mélange de référence, pour la pervaporation et pour la sorption. Le tableau ci-dessous recense la liste des expériences réalisées en sorption.

	Type de films	Composition molaire NVP/TMA	Composition volumique NVP/TMA	Vapeur d'éthanol	Vapeur d'ETBE	Mélange EtOH / ETBE
Film A	Mélange	95/5	88/12	X	X	X
Film B	Mélange	85/15	69/31	X	X	X
Film C	Mélange	75/25	54/46	X	X	X
Copo(TMA-NVP)	Copolymère	85/15	69/31	X	X	X

Tableau IV-1 : expériences de sorption réalisées notées « X »

L'étude de l'étape de sorption est réalisée avec le mélange EtOH/ETBE. Celui-ci est pris comme mélange de référence dans les publications compte tenu de son utilisation dans l'industrie: le rappel bibliographique du Chapitre I en est un exemple. Ayant utilisé des films à

compositions évolutives en motifs de pyrrolidinone et de TMA, nous pouvons de ce fait étudier l'influence de la composition des films de polymère, sur cette étape du transport. La comparaison des résultats obtenus avec le Film B, à base de mélanges d'homopolymères de NVP et de TMA, et des résultats obtenus avec le copo(TMA-NVP), tous deux de même composition, nous renseignera sur l'influence de la structure sur la sorption.

Sélectivité: toute chose étant égale par ailleurs, l'enrichissement C'_i en alcool du perméat ou de la fraction sorbée peu être directement lié à la sélectivité de sorption ou de perméation du matériau, classiquement défini comme $\beta_{ij} = \frac{C'_i}{C_i}$ ou $\alpha_{ij} = \frac{C'_i}{1 - C'_i} \times \frac{1 - C_i}{C_i}$. Par abus de langage, C'_i sera aussi parfois appelé sélectivité.

IV.1 Influence des paramètres structuraux

Trois films composés de mélange de PVP et de poly(TMA) à 5, 15 et 25% molaire de motifs TMA, et un film à base d'un copolymère de TMA et de NVP à 15% molaire de TMA ont été utilisés pour l'étude de l'influence de la composition et de la structure des films sur les propriétés de transport.

1 Influence de la composition des films

a) Sorption en phase vapeur

Nous portons sur la Figure 3, l'évolution de la fraction volumique sorbée d'éthanol pour les trois films de composition évolutive en poly(TMA) et PVP en présence de vapeur d'éthanol.

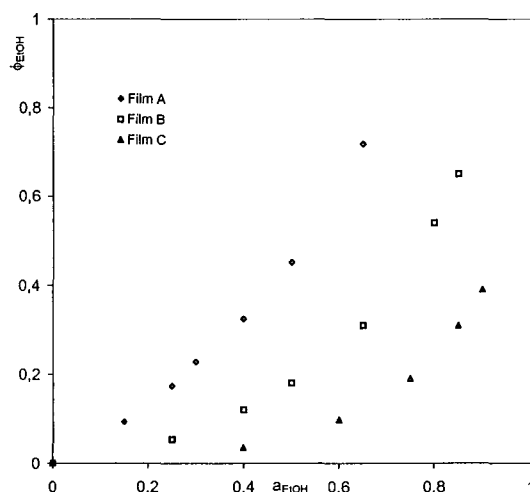


Figure 3 : fractions volumiques d'éthanol sorbées en fonction de son activité à 50°C en phase vapeur

Pour un film de composition donnée, la fraction volumique d'éthanol sorbée croît de façon importante avec l'activité de la vapeur, atteignant rapidement une valeur de 0,8 pour le Film A (riche en sites de pyrrolidinone) à une activité en éthanol de 0,6 environ. Au-dessus d'une activité en éthanol de 0,6, la mesure de la fraction volumique sorbée en éthanol n'est plus possible car le matériau trop gonflé se décroche du fil de platine auquel il est suspendu.

Pour le Film C, cette limite est repoussée à une activité de 0,85 : le Film C est le matériau qui sorbe le moins des trois pour une activité donnée. Ainsi à une activité d'éthanol de 0,6, les quantités sorbées par les films A, B, C sont dans les rapports 6,5-2,7-1. Si l'on considère l'évolution de la composition relative volumique en sites pyrrolidinone qui varie seulement dans le rapport 1 (Film C) à 1,6 (Film A), il ressort que la sorption d'éthanol n'est pas directement liée quantitativement au taux de pyrrolidinone mais plutôt au taux de TMA, qui évolue de façon plus forte selon les rapports 1-2,6-3,8 du Film A au Film C. La Figure 4 en est une illustration.

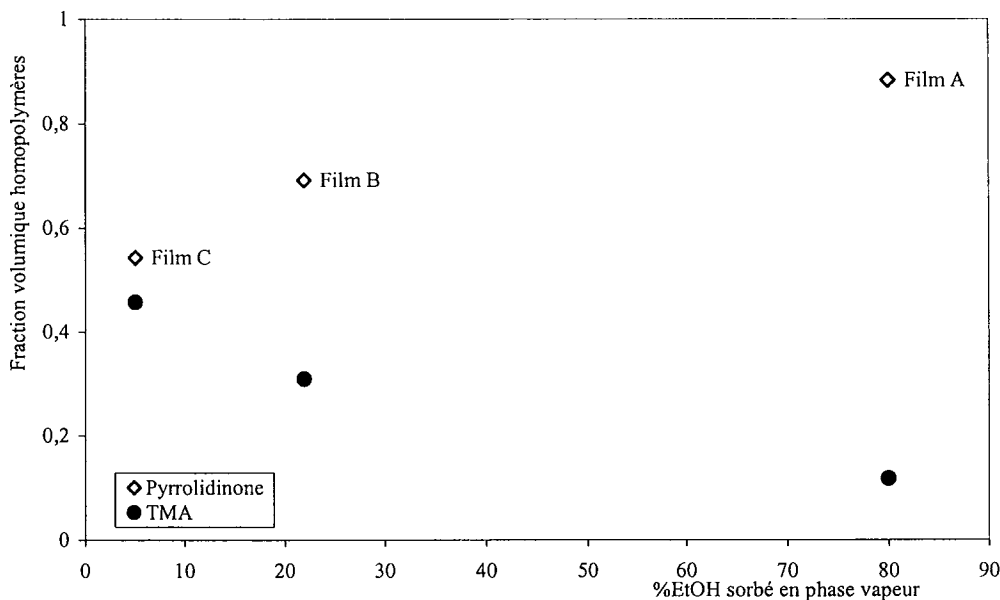


Figure 4 : variation de la sorption d'éthanol en phase vapeur pure à 50°C
 $a_{\text{EtOH}}=0,6$ en fonction de la fraction volumique des homopolymères NVP et TMA des films

En normant les fractions volumiques des homopolymères de NVP et de TMA par rapport à la fraction volumique des homopolymères la plus importante contenue dans les films, la tendance de l'influence du taux des sites de TMA sur la sorption de l'éthanol est encore plus manifeste (cf. Figure 5).

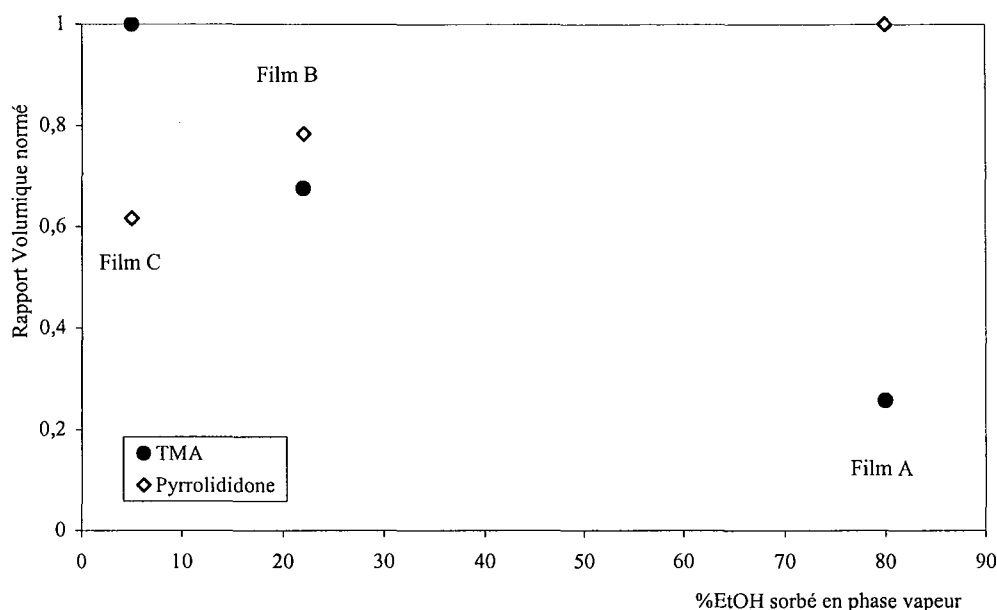


Figure 5 : Variation de la sorption EtOH en phase vapeur à 50°C - $a_{\text{EtOH}}=0,6$ en fonction des fractions relatives volumiques des homopolymères de la NVP et du TMA des films

Par conséquent, cette première série de mesures quantitatives montre que l'augmentation de la polarité du micro-environnement où se sorbe l'éthanol, n'induit pas de sorption supplémentaire par-rapport à la présence des sites de pyrrolidinone. Au contraire, il est patent que les sites TMA limitent fortement le phénomène de gonflement. Par conséquent ces résultats font ressortir que la sorption de l'éthanol est fortement dépendante de la composition des films. Si l'éthanol pénètre qualitativement plus quand le taux de pyrrolidinone croît, il est surtout lié quantitativement au taux de TMA selon une loi de puissance décroissante.

La Figure 6 présente la variation de la fraction volumique d'ETBE sorbée en phase vapeur pure en fonction de son activité.

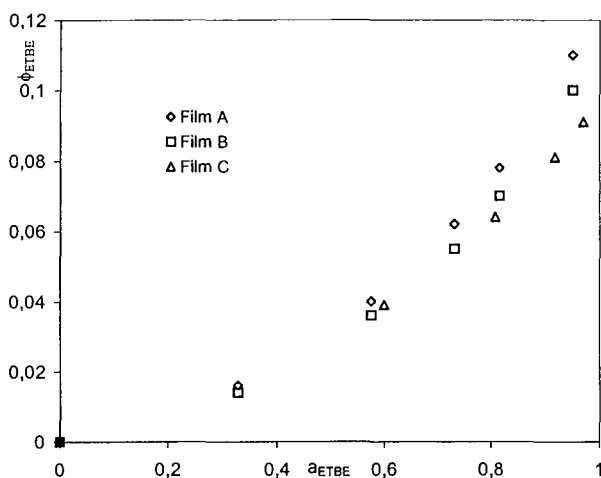


Figure 6 : fraction volumique d'ETBE sorbée à 50°C en phase vapeur

Dans ce cas, l'analyse des résultats obtenus fait apparaître des tendances diamétralement opposées. Les fractions volumiques d'ETBE sorbées sont très faibles par rapport à celles mesurées pour l'éthanol, et ceci quelle que soit l'activité de l'éther : le rapport des valeurs de la sorption de l'éthanol sur la sorption de l'ETBE varie de 6 pour le Film A à plus de 4 pour le Film C. Pour les très faibles activités, il est même impossible d'obtenir des résultats fiables dans les conditions opératoires utilisées. Par conséquent, il apparaît que la sorption de l'éther n'est que très peu liée à l'évolution de la microstructure du matériau. Même si il y a une légère diminution du gonflement des films de A à C, c'est à dire quand le taux de TMA augmente et donc quand le taux de pyrrolidinone diminue, l'écart le plus important entre les films A et C n'est que de 22% relatif pour une activité d'ETBE de 0,96, à comparer aux 500% relatif observé dans le cas de l'éthanol (à une activité en éthanol de 0,6). Comme cela était par ailleurs prévisible dans le cas d'un composé peu polaire comme l'ETBE, le motif TMA n'a ainsi pas d'effet direct sur la sorption de l'éther et dans le domaine des fortes activités; il n'y a quasiment pas de différences observables entre les différentes microstructures des films de 5 à 25% de TMA.

Les effets observés en sorption de vapeur permettent de tirer les trois conclusions suivantes. En premier, il ressort que les propriétés physico-chimiques correspondent bien à celles souhaitées initialement, c'est à dire une très forte affinité pour l'éthanol associée à une affinité négligeable pour l'éther. Deuxièmement, la sorption de l'éthanol, molécule polaire, n'est aucunement favorisée par l'augmentation de la polarité de la microstructure induite par la présence des motifs chargés de TMA. Enfin la forte diminution de sorption observée avec l'augmentation du taux de TMA plaide pour une microstructure assez homogène des mélanges d'homopolymères conformément à l'hypothèse d'alliages, avancée dans le Chapitre III « Synthèses des polymères ». En effet, dans le cas contraire où les chaînes TMA formeraient des micro-domaines ayant peu de contact avec la matrice PVP majoritaire, il serait beaucoup plus logique d'observer une diminution plus faible de la sorption de l'éthanol en rapport avec la fraction volumique des chaînes de TMA, ce qui n'est pas le cas, voir la Figure 3.

b) Sorption en phase liquide

Les mesures réalisées selon cette méthode correspondent non plus à des constituants purs mais à des mélanges d'alcool et d'éther en proportions variables, c'est à dire à l'étude de systèmes ternaires où les influences croisées de sorbants peuvent être éventuellement mises en évidence. De plus, le matériau étant au contact de deux types de molécules, la sélectivité de sorption apparaît. Elle peut être exprimée par la comparaison des fractions volumiques partielles de chacun des constituants. Toutefois, les mesures de sorption en phase liquide présentent l'inconvénient d'être quantitativement moins précises que celles faites en phase vapeur, car elles supposent de nombreuses manipulations des matériaux, comme l'essuyage et les pesées répétées ainsi que des dosages faits par chromatographie en phase gazeuse, parfois délicats à réaliser sur des désorbats de faible masse (cf. Chapitre II. « Matériels et Méthodes »).

La Figure 7 décrit l'évolution de la fraction volumique partielle sorbée par les trois films A, B, C à compositions évolutives en poly(TMA), en fonction de son activité.

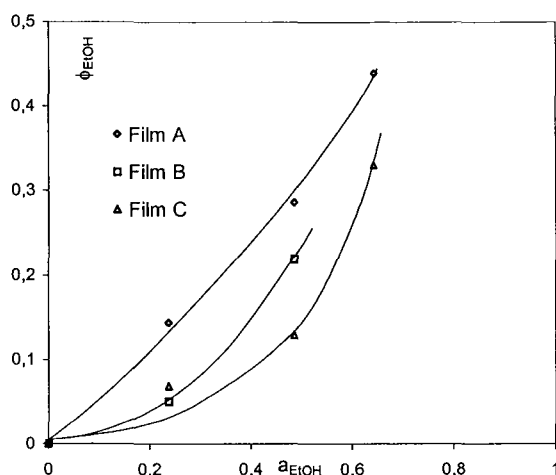


Figure 7 : fraction volumique partielle en EtOH en fonction de son activité à 50°C en phase liquide

Comme pour la sorption en phase vapeur, la fraction volumique partielle en éthanol en phase liquide augmente avec le taux de sites de pyrrolidinone dans les films. Au-dessus d'une activité en éthanol supérieure à 0,6, il n'a pas été possible de réaliser de mesures fiables, comme cela avait été le cas en phase vapeur. Pour le Film A, qui est le matériau le plus riche en pyrrolidinone, il convient de souligner que le pourcentage massique sorbé pour une activité en éthanol de 0,6 est environ deux fois plus petit que celui relevé dans le système binaire, en vapeur. Par conséquent, il est clair que la sorption simultanée d'ETBE limite de façon importante la sorption d'éthanol. Ce phénomène bien mis en évidence pour le Film A n'est par contre pas visible pour les films B et C.

La sorption partielle d'ETBE est beaucoup plus difficile à analyser, principalement en raison de la précision expérimentale de la méthode d'étude du système ternaire dans le cas où cette sorption est particulièrement faible. Les résultats les plus représentatifs sont rassemblés dans le Tableau IV-2.

	Activité de l'ETBE	0,9	0,8	0,7
	Activité de l'éthanol	0,23	0,48	0,64
Film A	ϕ_{ETBE} en phase vapeur - système binaire	0,1	0,07	0,06
	ϕ_{ETBE} en phase liquide - système ternaire	0,005	0,03	0,1
Valeurs normées de ϕ_{ETBE}	système ternaire : Film A	0,04	0,3	1
	système ternaire : Film C	0,01	0,06	0,21

Tableau IV-2 : fractions volumiques sorbées en ETBE par le Film A et le Film C
Comparaison entre les système binaire et ternaire à T=50°C

Conformément à ce qui était déjà observé en phase vapeur, les gonflements dus à l'ETBE sont beaucoup plus petits que ceux mesurés pour l'éthanol et ils décroissent du Film A au Film C. Cependant, comparativement aux valeurs mesurées pour le système binaire, le gonflement d'ETBE en phase liquide est quantitativement plus fort pour l'activité la plus petite en ETBE. Donc, inversement aux observations faites en phase vapeur, les quantités sorbées d'ETBE ne sont pas croissantes avec l'activité de l'ETBE. Par conséquent, comme

cela a déjà été remarqué avec les valeurs obtenues pour l'éthanol en phase liquide, la sorption de l'ETBE est dépendante de la sorption d'éthanol puisqu'elle croît avec l'activité de l'éthanol et atteint des valeurs supérieures à celles observées pour l'ETBE pure en phase vapeur.

Typiquement ces analyses comparées système binaire/système ternaire font ressortir un phénomène de synergie de sorption entre les deux sorbants au sein du matériau, c'est à dire que les interactions physico-chimiques prédominantes ne sont plus les interactions polymère/sorbant mais les interactions croisées polymère/sorbant 1/sorbant 2.

2 Influence du type de films : différence copolymère/mélange de polymère

a) Sorption en phase vapeur

De façon à évaluer l'effet de la microstructure de matériaux correspondant à une même composition globale en sites de pyrrolidinone et de TMA, nous avons étudié dans des conditions analogues les caractéristiques de sorption d'un copolymère, le copo(TMA-NVP) contenant 15% molaire de sites de TMA dans la structure finale. Nous avons comparé les résultats de sorption obtenus avec ce copolymère à ceux obtenus avec un film à base de mélange de PVP et de poly(TMA) à 15% molaire de poly(TMA): le Film B.

La figure suivante présente les résultats conjoints de ces deux films en présence de vapeur pure d'ETBE à 50°C.

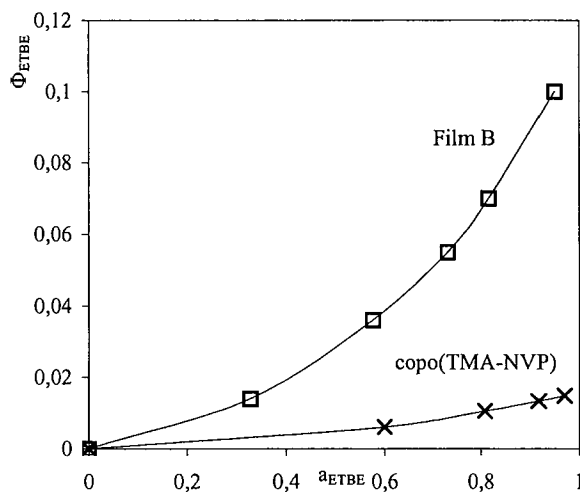


Figure 8 : isotherme de sorption vapeur en présence d'ETBE à 50°C

Les valeurs des fractions volumiques sont inférieures à 0,1 pour le Film B et à 0,01 pour le film à base de copolymère: ce dernier sorbe dix fois moins d'ETBE que le film à base de mélange d'homopolymères. Ceci peut être lié à la différence de structure entre le Film B à base de mélange de PVP et de poly(TMA) et le copolymère. D'après l'étude des rapports de réactivité, à cette composition du copolymère, les longueurs moyennes des séquences des motifs de TMA et de NVP sont respectivement de 1 et de 10 tandis que les masses molaires moyennes des homopolymères du Film B sont de 440 000 g/mol pour la PVP et de 10^6 g/mol pour le poly(TMA) (cf. Chapitre III « Synthèses des Polymères »).

Ainsi, les valeurs de sorption mesurées pour ces deux types de matériaux en phase vapeur font apparaître au premier abord un certain nombre de similitudes attendues. En effet le copolymère, comme le Film B, présente des affinités physico-chimiques très petites pour l'éther pur en phase vapeur (cf. Figure 8) ; les valeurs de fractions volumiques en ETBE sorbées sont même nettement inférieures à celles du Film B. La différence entre les deux types de structures peut permettre d'avancer l'hypothèse que les sites TMA distribués beaucoup plus régulièrement dans le copolymère confèrent à ce matériau une stabilité chimique beaucoup plus grande que pour le Film B, en raison du plus grand nombre d'interactions polaires possibles entre les sites TMA et pyrrolidinone qui constituent l'essentiel de la structure. La structure des deux films peut être schématisée de la sorte.

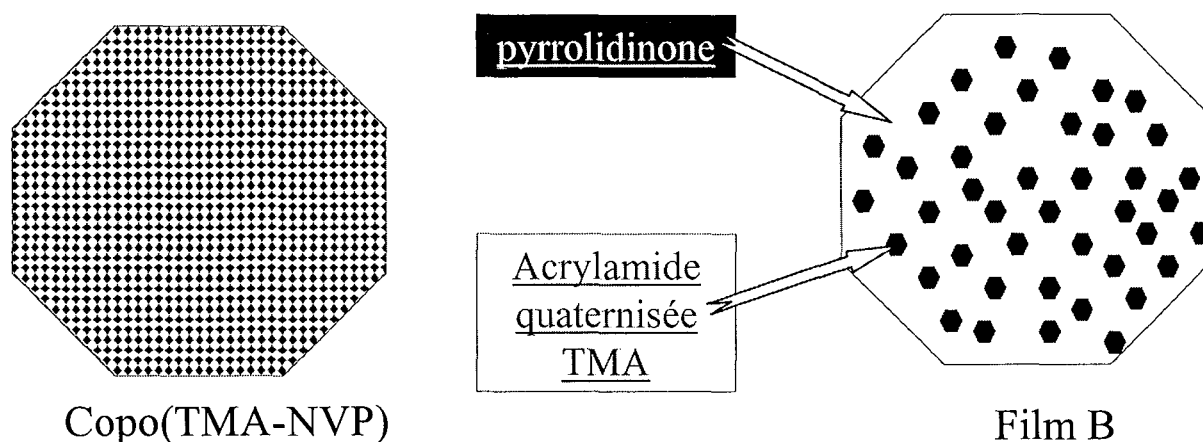


Figure 9 : schématisation des structures du Film B et copo(TMA-NVP)

Il y a une répartition homogène des motifs de TMA et de pyrrolidinone au sein du copolymère copo(TMA-NVP), tandis qu'au sein du Film B, les motifs TMA et pyrrolidinone sont répartis de façon plus hétérogène.

Les isothermes de sorption d'éthanol en phase vapeur (cf. Figure 10) correspondent bien à des fractions volumiques importantes ; cependant dans ce cas ce sont les valeurs obtenues avec le Film B qui sont les plus petites.

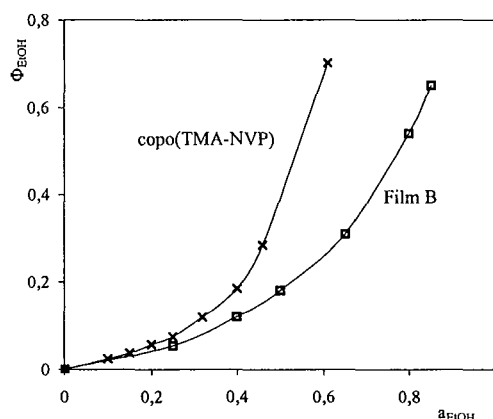


Figure 10 : isotherme de sorption vapeur en présence d'éthanol à 50°C
fraction volumique=f(activité)

Ainsi on met en évidence pour une molécule polaire comme l'éthanol des interactions physico-chimiques plus fortes pour le copolymère. L'explication avancée précédemment d'une polarité moyenne plus forte de la matrice pyrrolidinone peut expliquer à nouveau ces observations. En effet, si l'on prend comme référence l'échelle des paramètres de micropolarité normalisés de Reichardt [37] notée E_T^N , les valeurs de l'éthanol et de la 1-méthyl-pyrrolidin-2-one sont respectivement de 0,654 et 0,355 : ainsi une augmentation de la polarité moyenne du site pyrrolidinone devrait favoriser la sorption d'éthanol comme on l'observe pour le copolymère.

b) Sorption en phase liquide

Les fractions volumiques partielles d'éthanol sorbées par les films sont représentées dans la figure suivante.

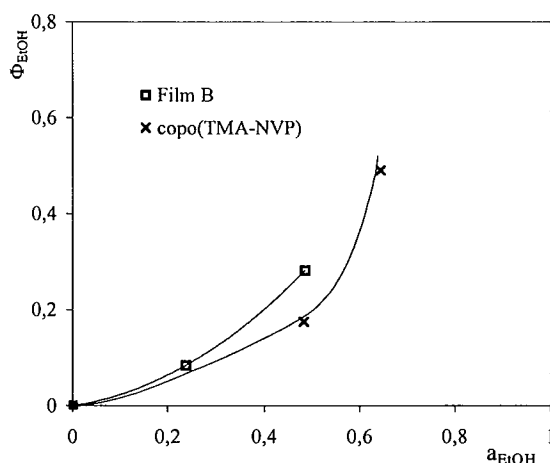


Figure 11 : isothermes de sorption liquide pour le mélange EtOH/ETBE à 50°C
fraction volumique d'éthanol sorbée en fonction de son activité

De façon analogue aux résultats obtenus avec les Films A, B, C, les valeurs de sorption partielles en phase liquide, système ternaire, sont inférieures à celles mesurées en phase vapeur : elles sont respectivement de 0,2 et de 0,4 pour une activité en éthanol de 0,5 pour le copolymère. Dans le domaine des faibles activités en éthanol, les valeurs des fractions volumiques partielles sorbées en éthanol des films B et du copolymère sont assez proches. Cependant pour des valeurs d'activités supérieures à 0,4, l'isotherme de sorption du Film B est plus forte que celle du copolymère. Ce dernier résultat, inverse de celui observé en phase vapeur est difficile à interpréter sur la même hypothèse structurale que celle avancée précédemment.

D'un autre côté, les valeurs de sorption partielles de l'ETBE répertoriées dans le Tableau IV-3 font ressortir la même tendance que celle mise en évidence avec les films d'homopolymères. En effet, bien qu'assez peu de mesures aient pu être faites en raison du faible taux de sorption d'éther, il convient de remarquer que la fraction volumique d'éther sorbée varie de façon inverse à sa propre activité, alors qu'elle augmente avec l'activité de l'éthanol dans le mélange (cf. Tableau IV-3).

a_{ETBE}	0,92	0,8	0,7
a_{EtOH}	0,23	0,48	0,64
Film B	0,0006	0,03	-
copo(TMA-NVP)	-	0,006	0,07

**Tableau IV-3 : fractions volumiques en ETBE sorbées en phase liquide
Film B et copo(TMA-NVP) – T=50°C**

Autrement dit, un phénomène de sorption analogue à celui observé avec les films de mélanges d'homopolymères est à nouveau mis en évidence ici. Ceci est encore plus évident si nous comparons le rapport de la fraction volumique d'éthanol sorbée sur la fraction volumique d'éther sorbée par le film, des systèmes binaires et ternaires. Ce rapport passe de 108,3 à 2,4 pour le copolymère lorsque l'on passe du système binaire au système ternaire; pour le Film A, il varie seulement de 15,5 à 3,8 du système binaire au système ternaire. Compte tenu des valeurs de sorption partielles simultanément enregistrées pour l'éthanol, il est clair que la sorption d'ETBE correspond à une forte baisse du niveau de sorption d'éthanol qui, bien que plus visible avec le copolymère, l'est aussi avec le Film A (faible taux de poly(TMA)) dont les valeurs de sorption d'éther sont moins sujettes aux erreurs expérimentales.

Les principaux effets observés en sorption isotherme pour les systèmes binaires et ternaires peuvent être résumés de la façon suivante :

- pour tous les films testés, l'éthanol est très préférentiellement sorbé dans les films,
- plus le taux de sites TMA est faible, plus le phénomène de sorption est fort,
- les sites TMA, comparativement aux sites pyrrolidinone, n'ont pas directement d'affinités pour l'éthanol,
- la structure du matériau joue un rôle significatif sur la fraction sorbée en éther et en éthanol: le phénomène de sorption est beaucoup plus faible dans le cas du copolymère pour l'éther et un peu plus fort pour l'éthanol,
- les mélanges ternaires mettent en évidence un phénomène de synergie de sorption qui diminue assez fortement la sélectivité de l'éthanol.

Cet ensemble de résultat démontre bien une plus grande affinité entre les matériaux testés et l'alcool qu'entre les films et le composé oxygéné qu'est l'éther. Cette différence d'affinité est due à la présence de sites de type base de Lewis forte qu'est la fonction amide tertiaire de la pyrrolidinone.

IV.II Modélisation des isothermes expérimentales

La modélisation des isothermes expérimentales permet de mieux comprendre les mécanismes de sorption qui interviennent. Nous calculons, à la suite de la description de chaque modèle utilisé, l'erreur relative moyenne ERM (%) telle que

$$ERM = \frac{100}{N} \times \sum_{j=1}^N \frac{|y_{exp_j} - y_{cal_j}|}{y_{exp_j}} \quad \text{avec } N, \text{ nombre de points expérimentaux, } y_{exp}, \text{ valeur}$$

expérimentale et y_{cal} , valeur calculée. Nous pouvons ainsi estimer les qualités de chaque modèle utilisé.

1 Description des systèmes binaires

a) Modèles corrélatifs

(i) Isothermes de sorption par le modèle de Flory-Huggins

La Figure 12 présente l'isotherme de sorption en phase vapeur de l'éthanol dans le Film B étudiée selon le modèle de Flory-Huggins, ainsi qu'un tableau associant chaque film à son paramètre d'interaction χ . Ce paramètre traduit l'affinité existant entre le polymère et le solvant. Les valeurs de χ sont déterminées par une méthode basée sur le gonflement des polymères dans les solvants purs.

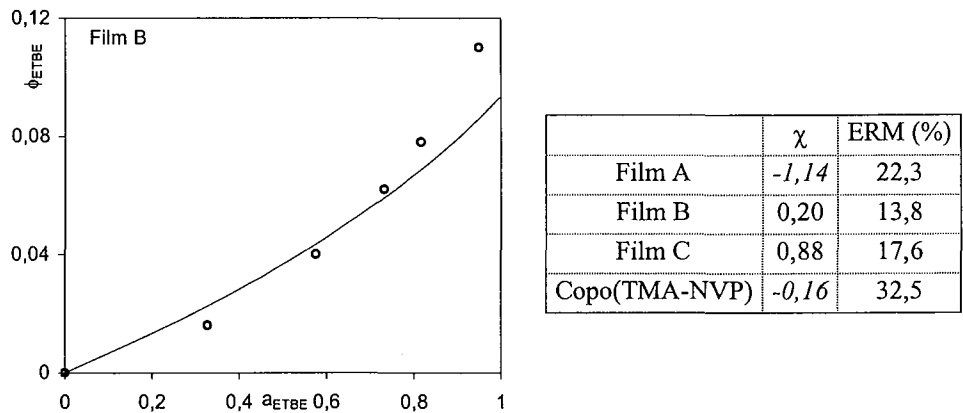


Figure 12 : isotherme de sorption de vapeur de l'EtOH Film A - modèle de Flory-Huggins à 50°C
paramètre d'interaction χ déterminés par régression non-linéaire

Au vu des erreurs relatives moyennes qui varient de 13,8 à 32,5% pour les films étudiés, le modèle de Flory-Huggins ne donne pas une bonne corrélation des isothermes de sorption de l'éthanol. De plus, les valeurs négatives du paramètre d'interaction χ pour le Film A et le copo(TMA-NVP) difficiles à interpréter dans le strict cadre de Flory-Huggins reflètent des interactions particulièrement fortes.

Nous représentons Figure 13 l'isotherme de sorption de vapeur de l'ETBE du Film C, ainsi que le tableau associant à chaque film le paramètre d'interaction χ .

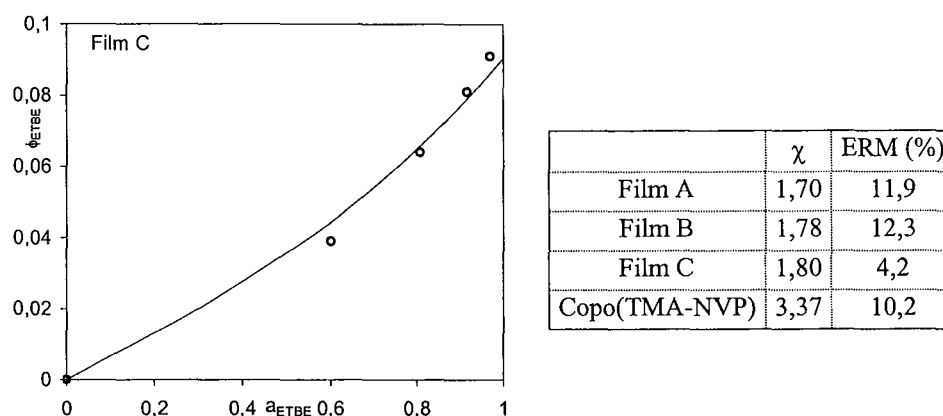


Figure 13 : isotherme de sorption de vapeur de l'ETBE du Film C - modèle de Flory-Huggins à 50°C
paramètre d'interaction χ déterminés par régression non-linéaire

Les erreurs relatives moyennes lors de la modélisation des isothermes de sorption de l'ETBE en phase vapeur sont plus faibles que celles liées à la sorption de l'éthanol. Le paramètre d'interaction χ peut être considéré comme constant pour tous les films à base d'homopolymères. Tous les films ont la même affinité avec l'ETBE.

(ii) Isothermes de sorption par le modèle de Flory-Rhener

Nous présentons Figure 14, l'ajustement de l'isotherme de sorption de l'éthanol pour le Film A ainsi que les valeurs du paramètre χ , de M_c et de l'erreur relative moyenne pour chaque film.

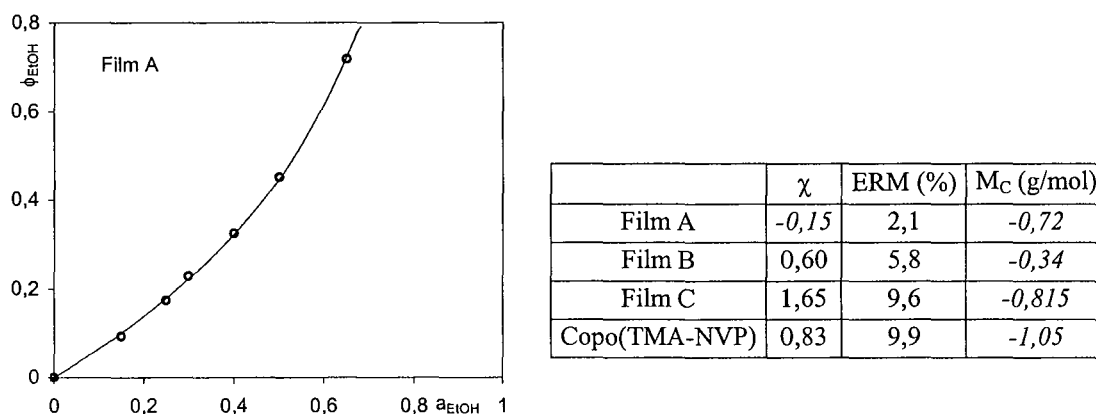
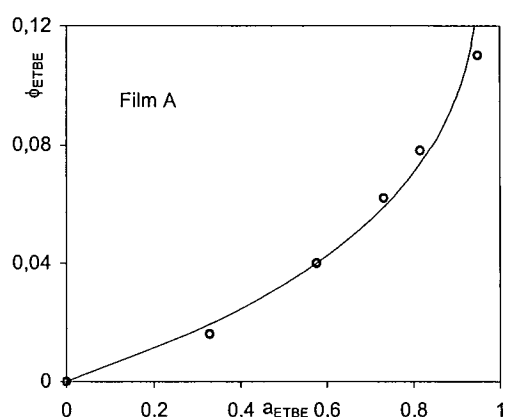


Figure 14 : isotherme de sorption de vapeur de l'EtOH du Film A- modèle de Flory-Rehner
paramètre χ et M_c déterminés par régression non-linéaire à 50°C

De la même manière, Figure 14, nous présentons l'ajustement théorique de l'isotherme de sorption de l'ETBE pour le Film A ainsi que les valeurs du paramètre χ , de M_c et de l'erreur relative moyenne pour chaque film.



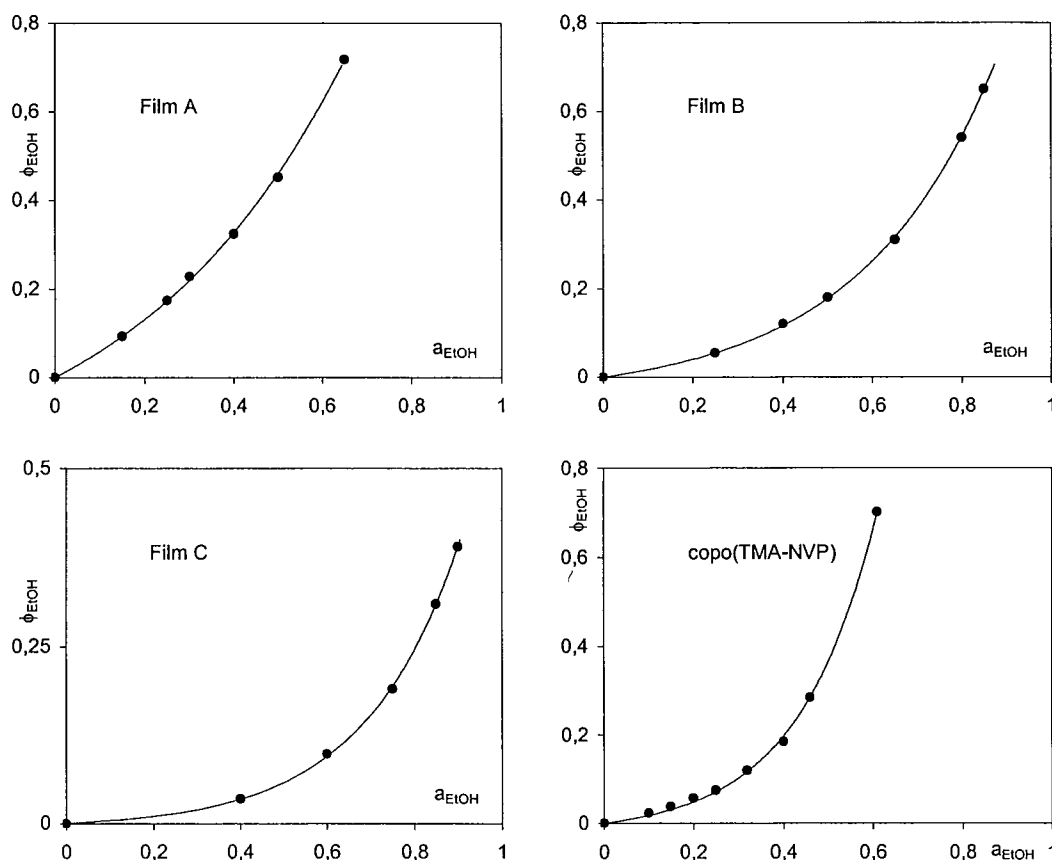
	χ	ERM (%)	M_c (g/mol)
Film A	3,36	4,5	-2,74
Film B	3,79	4,9	-3,38
Film C	3,01	0,7	-2,01
Copo(TMA-NVP)	20,24	1,8	-32,75

**Figure 15 : isothermes de sorption de vapeur de l'ETBE du Film A - modèle de Flory-Rehner à 50°C
paramètre χ et de M_c déterminés par régression non-linéaire**

Comparativement au modèle de Flory-Huggins, au vu des valeurs des erreurs relatives moyennes, l'équation de Flory-Rehner apporte une amélioration notable sur la description des isothermes de sorption en phase vapeur pour les différents films. Mais la régression non-linéaire ne fournit que des valeurs négatives pour M_c , la masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation. Ceci n'a donc pas de sens physique pour les matériaux étudiés.

(iii) Isothermes de sorption par le modèle ENSIC

Nous présentons Figure 16 les ajustements des isothermes de sorption de l'éthanol par le modèle ENSIC pour tous les films étudiés.

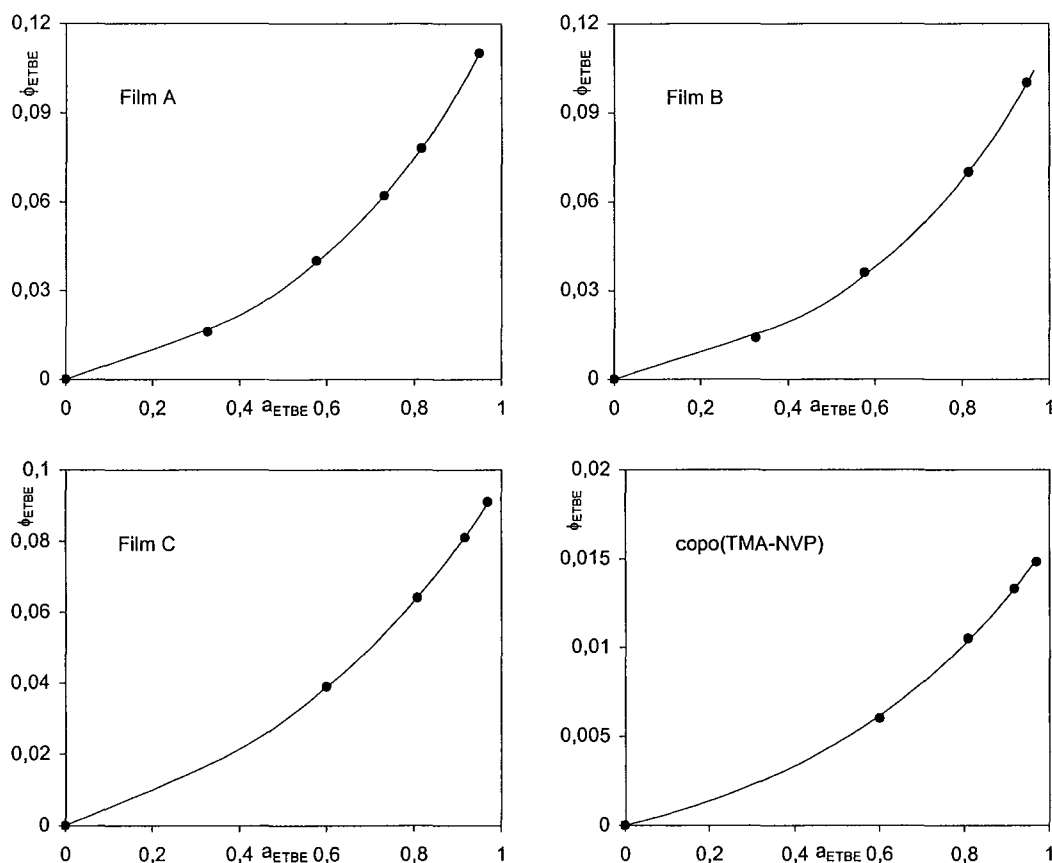


	k_s	k_p	ERM (%)
Film A	2,57	0,53	1
Film B	3,41	0,14	0,7
Film C	4,57	0,03	0,6
Copo(TMA-NVP)	5,83	0,13	0,7

Figure 16 : isothermes de sorption de vapeur de l'EtOH - modèle ENSIC à 50°C - valeurs de k_s et k_p

Les isothermes de sorption en phase vapeur de l'éthanol sont parfaitement décrites par le modèle ENSIC pour chaque film. Les erreurs relatives moyennes associées à ces ajustements sont faibles : elles sont inférieures à 0,7 %.

De la même façon, nous décrivons, Figure 17, les isothermes de sorption de vapeur de l'ETBE modélisées par le modèle ENSIC.



	k_s	k_p	ERM (%)
Film A	2,24	0,03	0,5
Film B	2,31	0,03	0,8
Film C	1,68	0,038	0,2
Copo(TMA-NVP)	1,80	0,006	0,6

Figure 17 : isothermes de sorption de vapeur de l'ETBE des films - modèle ENSIC - valeurs de k_s et k_p

Les isothermes de sorption en phase vapeur de l'ETBE sont parfaitement décrites par le modèle ENSIC pour chaque film. Les erreurs relatives moyennes associées à ces ajustements sont faibles : elles sont inférieures à 1%. Il y a une nette amélioration des ajustements des isothermes de sorption avec ce modèle, par-rapport aux modèles de Flory-Huggins et de Flory-Rehner.

(iv) Conclusions sur les modèles corrélatifs

Nous avons étudié les modélisations des isothermes de sorption par trois modèles corrélatifs différents, Flory-Huggins, Flory-Rehner et, ENSIC.

Seul le modèle ENSIC corrèle correctement les isothermes expérimentales de sorption des films étudiés. Comparativement, le modèle de Flory-Huggins fournit un ajustement médiocre des isothermes de sorption expérimentales et ceci quels que soient les solvants purs utilisés, éthanol et ETBE. Le modèle de Flory-Rehner qui conduit à des valeurs de M_c négatives (cf. Figure 14 et Figure 15) ne présente pas d'intérêt réel.

Nous représentons Figure 18, l'évolution des valeurs de k_s et de k_p définies à l'aide du modèle ENSIC, en fonction de la composition des films.

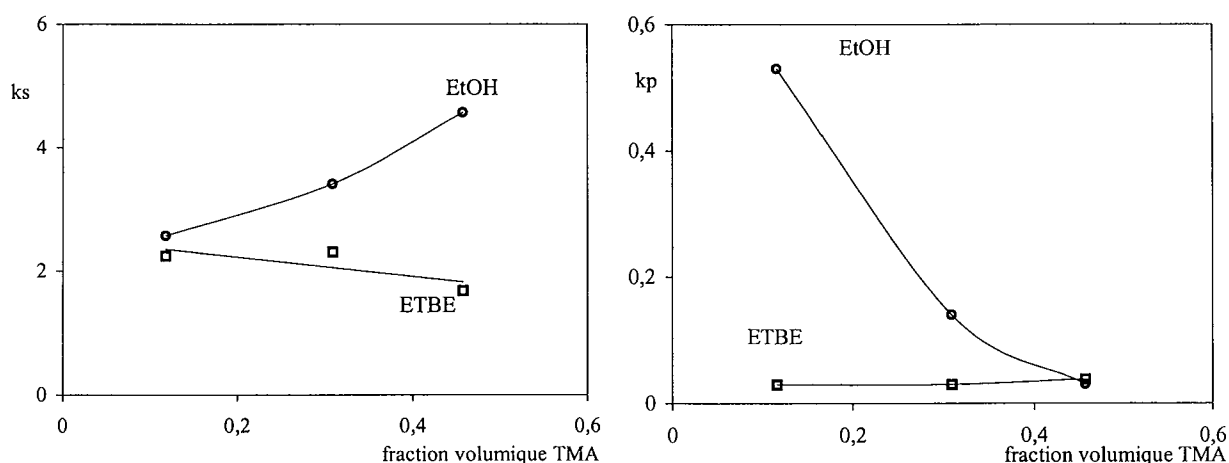


Figure 18 : évolution de k_s et de k_p pour l'éthanol et l'ETBE
calculées par le modèle ENSIC à 50°C en fonction de la composition des films en TMA

D'après la figure ci-dessus, il apparaît que dans tous les cas k_s est supérieur à k_p , dans un rapport allant de 5 à 90 pour l'éthanol et de 30 à 50 pour l'ETBE. Ceci traduit l'entrée facilitée des molécules de solvants, dans les films, par la présence de molécules de même type déjà sorbées dans les films.

Les valeurs de k_s et de k_p liées à l'éthanol sont supérieures à celle de k_s et de k_p liées à l'ETBE. Cela traduit que les films ont plus d'affinité avec l'éthanol que vis-à-vis de l'ETBE.

En présence d'ETBE, les paramètres k_s et k_p ont des valeurs sensiblement constantes quelle que soit la composition des films : k_s est de l'ordre de 2,3 et k_p est proche de zéro. Ceci traduit le fait que l'affinité à l'ETBE est faible et identique pour tous les films étudiés. Cela revient à dire qu'il y a autant de sites favorables à la sorption de l'ETBE dans les films ayant peu de sites TMA que dans les films possédant plus de sites TMA. En comparaison, les variations des fractions volumiques sorbées d'ETBE par les films en phase vapeur pure, à 50°C sont tous très faibles (inférieures à 0,12) et ne semblent pas varier avec la composition des films (cf. Figure 6).

En présence d'éthanol, d'après l'évolution de k_s , les films comportant de plus en plus de sites de TMA, ont une propension de plus en plus importante à faire des agrégats d'éthanol. De fait, en cours de sorption, les sites des films seraient transformés par la sorption de l'éthanol. En présence d'éthanol, k_p diminue de façon quasi-proportionnelle avec

l'augmentation du nombre de sites de TMA dans les films, soit avec la diminution du nombre de sites de pyrrolidinone. k_p traduit l'affinité du solvant vis-à-vis du polymère. La variation des valeurs de k_p traduit ici indirectement l'affinité forte de l'éthanol aux sites de pyrrolidinone. Le modèle ENSIC traduit bien les isothermes expérimentales de sorption des systèmes binaires.

Comparaison Film B / Copolymère

Nous résumons, dans le Tableau IV-4, les valeurs de k_s et k_p , pour les deux films à même composition mais à structure différente : le Film B et le copo(TMA-NVP).

	Ethanol		ETBE	
	k_s	k_p	k_s	k_p
Film B	3,41	0,14	2,31	0,03
Copo(TMA-NVP)	5,83	0,13	1,80	0,006

Tableau IV-4 : comparaison des valeurs de k_s et k_p par le modèle ENSIC pour deux films de même composition mais de structure différente

Nous constatons que comme pour les autres films étudiés, les valeurs de k_s et de k_p obtenues avec l'éthanol sont supérieures aux valeurs de k_s et de k_p obtenues en présence d'ETBE pour le copo(TMA-NVP) : ceci traduit bien l'entrée facilitée des molécules de solvant, dans ce film, par la présence de molécules de même type déjà sorbée. De plus, les valeurs de k_s et de k_p liées à l'éthanol sont supérieures à celle de k_s et de k_p liées à l'ETBE. Cela traduit bien le fait que le copolymère a plus d'affinité avec l'éthanol qu'avec l'ETBE.

En présence d'éthanol, la valeur de k_s du copolymère est supérieure à celle du Film B : le copolymère a plus de propension à créer des agrégats d'éthanol que le Film B. Par contre, en présence d'ETBE, k_s du copolymère est plus faible que k_s du Film B : le copolymère facilite moins la formation d'agrégat d'ETBE que le Film B. Ceci peut-être expliqué par les différences de structure explicitées précédemment.

b) Modèles prédictifs

Nous avons utilisé le modèle **UNIQUAC** ainsi que trois de ses dérivés : UNIQUAC FV, UNIQUAC-HB et UNIQUAC FV+HB. Le programme utilisé, mis au point au laboratoire [26, 38] permet d'obtenir la valeur des paramètres d'interaction binaires UNIQUAC τ_{ip} , τ_{pi} des systèmes ETBE(i)/Film(p) et du système EtOH(i)/Film(p).

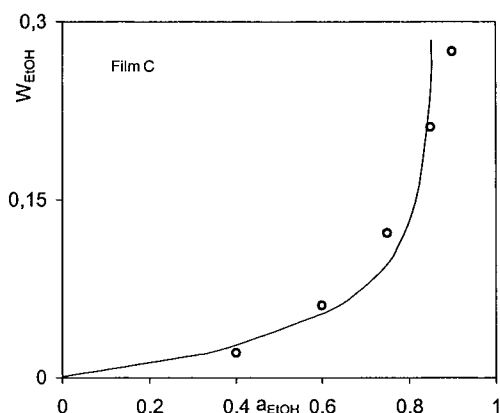
Le Tableau IV-5 répertorie les valeurs des paramètres r et q calculées pour les films et les solvants. Ils sont déterminés par une méthode de contribution de groupes [31, 39].

	Films				Solvants	
	Film A	Film B	Film C	Copo(TMA-NVP)	Ethanol	ETBE
r	4,573	5,315	6,058	5,315	2,106	4,742
q, q'	3,429	4,048	4,667	4,048	$q = 1,972$ $q' = 0,920$	$q = 4,172$ $q' = 4,172$

Tableau IV-5 : paramètres r , q et q' pour les films, l'éthanol et l'ETBE utilisés pour les modèles UNIQUAC

(i) **Modèle UNIQUAC**

La Figure 19 donne les ajustements théoriques de l'isotherme de sorption de l'éthanol par le modèle UNIQUAC pour le Film C à 25% molaire de poly(TMA) ainsi que les valeurs des paramètres d'interaction éthanol/Film.

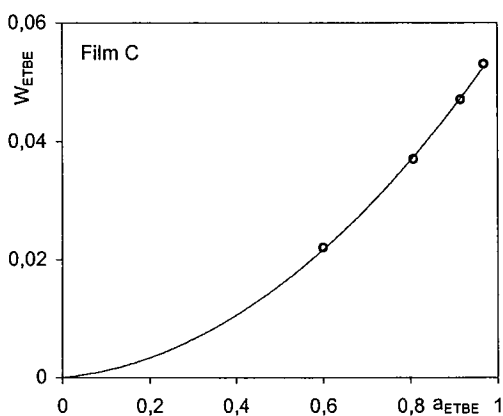


	τ_{12}	τ_{21}	ERM (%)
Film A	0,741	1,31	12,8
Film B	1,191	0,461	3,13
Film C	1,171	0,302	6,9
Copo(TMA-NVP)	2,223	0,138	16,4

**Figure 19 : isothermes de sorption du Film C
modèle UNIQUAC pour l'éthanol en phase vapeur à 50°C**

Au regard des erreurs relatives moyennes, le modèle UNIQUAC donne de bonnes modélisations de l'isotherme de sorption de l'éthanol en phase vapeur à 50°C.

La Figure 20 représente les résultats obtenus pour la modélisation de l'isotherme de sorption de l'ETBE pour le Film C ainsi que les valeurs des paramètres d'interaction ETBE/Film.



	τ_{12}	τ_{21}	ERM (%)
Film A	1,198	0,381	4,11
Film B	1,267	0,363	4,05
Film C	1,14	0,421	0,61
Copo(TMA-NVP)	2,254	0,086	1,52

**Figure 20 : isothermes de sorption du Film C à 50°C
modèle UNIQUAC pour l'ETBE en phase vapeur à 50°C**

D'après les erreurs relatives moyennes, le modèle UNIQUAC appliqué aux isothermes de sorption de l'ETBE donne de meilleures prédictions que lorsqu'il est appliqué aux isothermes de sorption de l'éthanol.

(ii) Modèle UNQUAC FV

La Figure 21 présente les ajustements théoriques de l'isotherme de sorption de l'éthanol par le modèle UNQUAC FV (FV : Free Volume) pour le Film C à 25% molaire de TMA ainsi que les valeurs des paramètres d'interaction éthanol/Film.

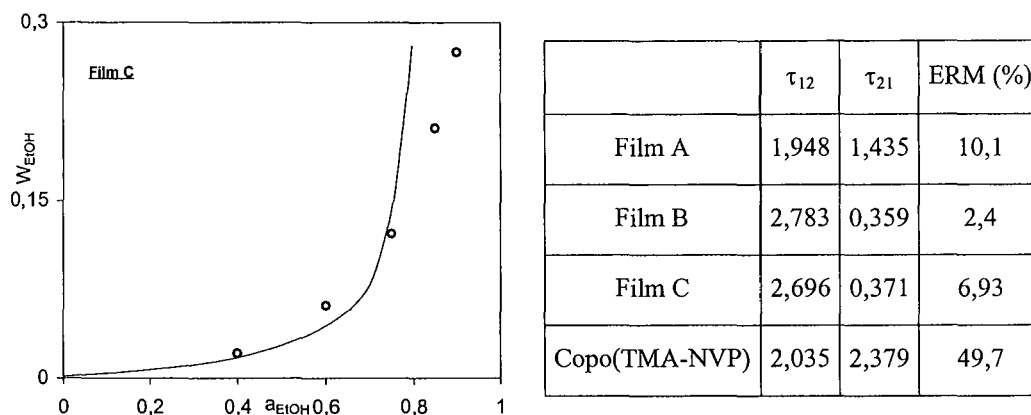


Figure 21 : isothermes de sorption du Film C
modèle UNQUAC FV pour l'éthanol en phase vapeur à 50°C

La Figure 22 représente les résultats obtenus pour la modélisation de l'isotherme de sorption de l'ETBE pour le Film C ainsi que les valeurs des paramètres d'interaction ETBE/Film.

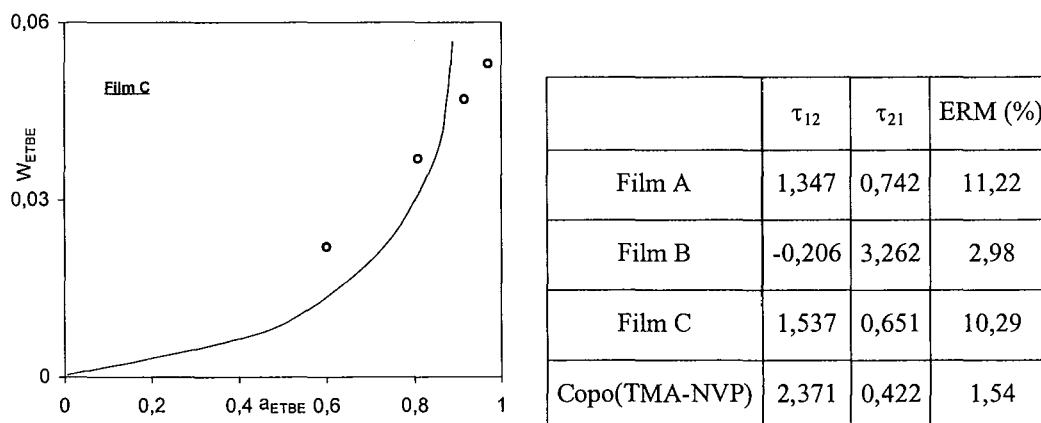


Figure 22 : isothermes de sorption du Film C
modèle UNQUAC FV pour l'ETBE en phase vapeur à 50°C

Le modèle UNQUAC FV prend en compte l'effet du volume libre. Les films étant réticulés, la variation du volume libre étant limité, ceci explique que le modèle dérivé UNQUAC FV n'améliore pas le modèle UNQUAC simple.

(iii) Modèle UNQUAC HB

La Figure 23 décrit la modélisation de la sorption de l'éthanol par le modèle UNQUAC HB (Hydrogen Bonding) pour le Film C ainsi que les valeurs des paramètres d'interaction éthanol/Film.

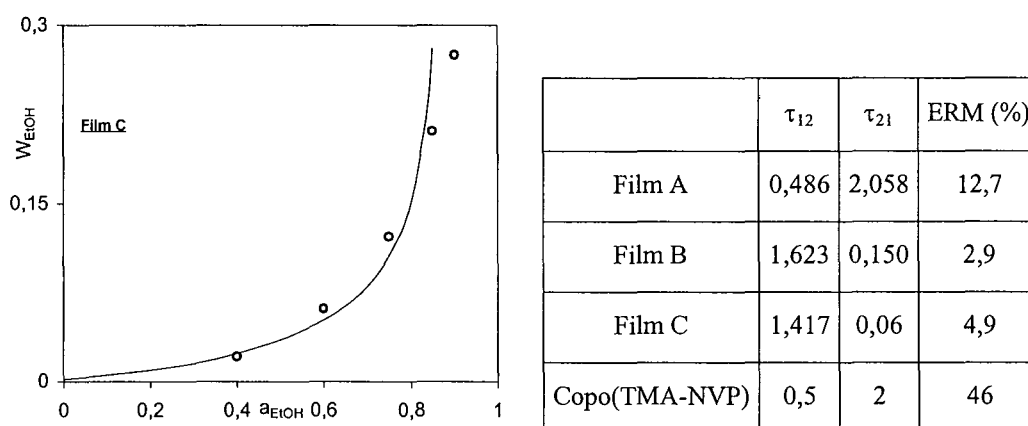


Figure 23 : isothermes de sorption du Film C
modèle UNQUAC HB pour l'éthanol en phase vapeur à 50°C

La Figure 24 représente la modélisation de la sorption de l'ETBE par le modèle UNQUAC-HB ainsi que les valeurs des paramètres d'interaction ETBE/Film.

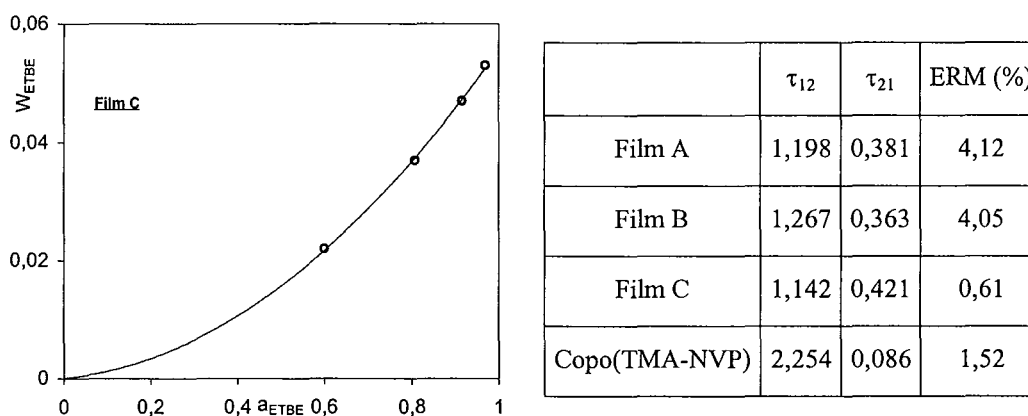


Figure 24 : isothermes de sorption du Film C
modèle UNQUAC HB pour l'ETBE en phase vapeur à 50°C

Les modèles UNQUAC et UNQUAC HB décrivent les isothermes de sorption des matériaux étudiés de façon similaire.

(iv) *Modèle UNQUAC FV+HB*

La modélisation de la sorption de l'éthanol par le modèle UNQUAC FV+HB (FV: volume libre, HB: liaisons hydrogènes) pour le Film C ainsi que les valeurs des paramètres d'interaction éthanol/Film sont donnés Figure 25.

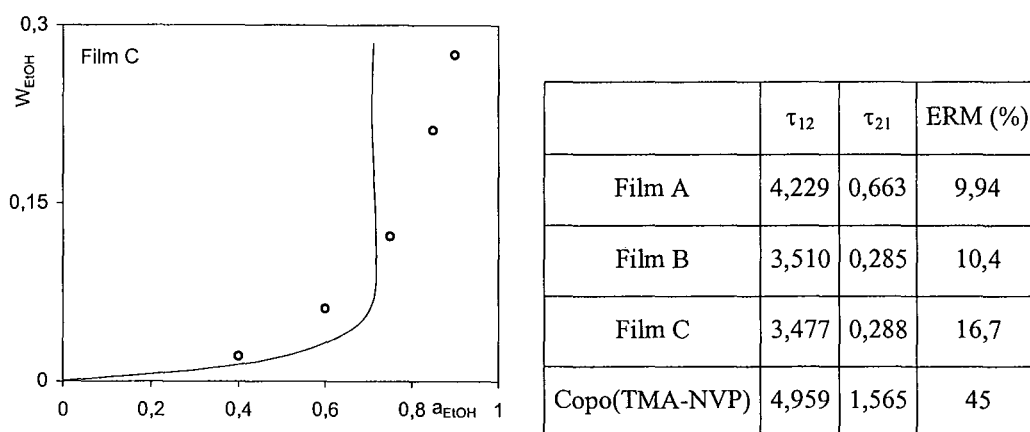


Figure 25 : isothermes de sorption du Film C
modèle UNQUAC HB+FV pour l'éthanol en phase vapeur à 50°C

La Figure 26 représente la modélisation de l'isotherme de sorption de l'ETBE par le modèle UNQUAC-HB+FV ainsi que les valeurs des paramètres d'interaction ETBE/Film.

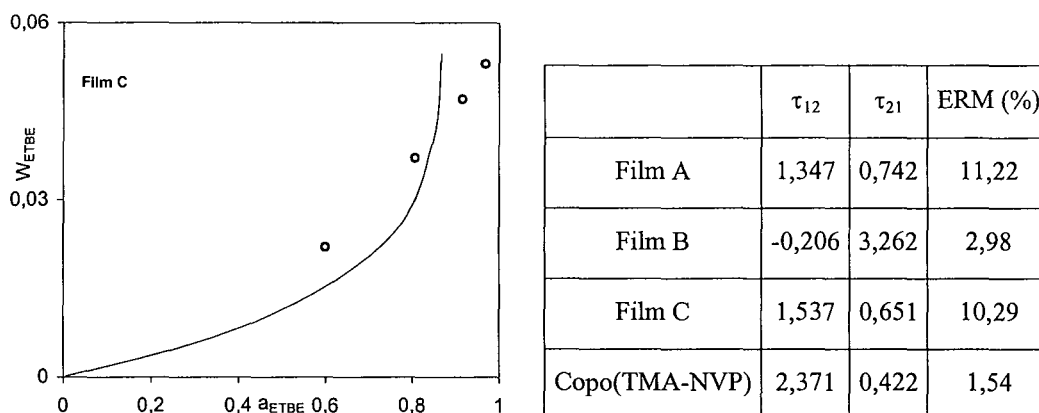


Figure 26 : isothermes de sorption du Film C
modèle UNQUAC HB+FV pour l'ETBE en phase vapeur à 50°C

Le modèle UNQUAC FV+HB qui prend en compte le volume libre du matériau et les liaisons hydrogènes n'améliore pas le modèle UNQUAC et UNQUAC HB.

(v) Conclusions sur les modèles prédictifs

Il y a une relativement bonne correspondance entre les modèles UNQUAC et les données expérimentales dans le cas de l'éthanol et de l'ETBE.

Le modèle dérivé qui apporte une amélioration au modèle UNQUAC est le modèle UNQUAC HB. Les régressions non-linéaires effectuées sur les isothermes de sorption nous fournissent les paramètres d'interactions binaires τ_{1p} , τ_{p1} , et τ_{2p} , τ_{p2} , nécessaires à la modélisation semi-prédictive du système ternaire.

2 Description du système ternaire par les modèles semi-prédictifs

Le modèle UNIQUAC peut être étendu à des systèmes multi-composants. La modélisation des isothermes relatives aux systèmes binaires a permis d'accéder aux paramètres d'interaction binaires polymère/solvant, nécessaires à l'étude du système ternaire.

Nous présentons par la suite, les ajustements des isothermes de sorption obtenus par l'application du modèle UNIQUAC et de ses dérivés pour le Film A, à 5% molaire de poly(TMA) et 95% molaire de PVP.

a) Modélisation par UNIQUAC et ses dérivés

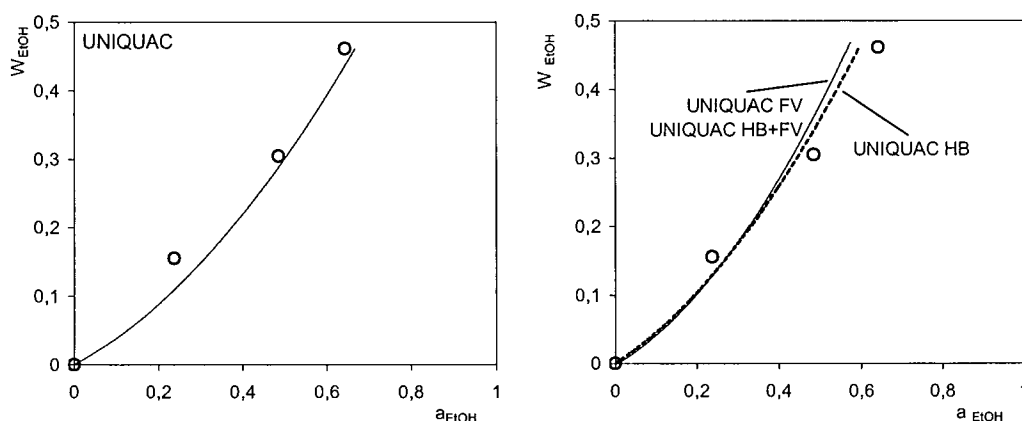


Figure 27 : modélisation des isothermes de sorption partiel de l'éthanol du Film A à 50°C

Variation de la teneur massique en solvant en fonction de son activité dans le mélange EtOH/ETBE

La modélisation du système ternaire par les modèles UNIQUAC et ses dérivés décrit bien l'isotherme de sorption expérimentale. Les modèles dérivés se superposent les uns sur les autres.

L'ajustement des données expérimentales de sorption en phase liquide pour le Film A est analysé à l'aide d'un critère de fittage ERM (%). Les valeurs de ce critère sont résumées dans le Tableau IV-6.

Modèle	Ethanol		ETBE		ERM (%)
	τ_{13}	τ_{31}	τ_{23}	τ_{32}	
UNIQUAC	0,741	1,31	1,198	0,381	12,7
UNIQUAC FV	1,948	1,435	1,347	0,742	10,4
UNIQUAC HB	0,486	2,058	1,198	0,381	16,9
UNIQUAC FV+HB	4,229	0,663	1,347	0,742	18,9

Tableau IV-6 : critère de fittage pour les modèles UNIQUAC ternaire à 50°C pour le Film A

Au vu des erreurs relatives moyennes, la modélisation du système ternaire, EtOH/ETBE/Film A, par le modèle UNIQUAC et ses dérivés est fort convenable.

b) Facteur de couplage du Film A

Les effets de couplage, entre les solvants d'un mélange binaire, qui se produisent lors d'une étape de sorption, caractérisent l'influence mutuelle des deux espèces sorbées par le polymère, sur leurs cinétiques et leurs propriétés thermodynamiques.

La plupart des publications traitent du rôle des effets de couplage en pervaporation [40, 41], et suggèrent de caractériser quantitativement ces effets [42, 43]. Récemment certains auteurs se focalisent sur les effets de couplage pendant l'étape de sorption [44, 45].

De la même manière, nous considérons le système ternaire EtOH/ETBE/Film A dont les isothermes de sorption de chacun des binaires associés, EtOH/Film A et ETBE/Film A, sont parfaitement décrites par le modèle ENSIC. Nous étudions l'évolution du facteur de couplage, CF_i , rapport des fractions volumiques des espèces sorbées dans le système ternaire et binaire, tel que $CF_i = \frac{\phi_i(\text{système ternaire})}{\phi_i(\text{système binaire})}$. Le facteur CF_i est obtenu à l'aide d'une part des

valeurs expérimentales des fractions volumiques ϕ_i , pour le système ternaire et d'autre part, des fractions volumiques ϕ_i , pour les systèmes binaires, obtenues à partir de l'activité des espèces calculées avec le modèle ENSIC, et ceci pour chaque espèce du mélange éthanol/ETBE. N'ayant pas un nombre de points expérimentaux très importants dans le cas du système ternaire, nous nous permettons de décrire ces isothermes de sorption à l'aide de modèles mathématiques de type polynomiaux.

La Figure 28 présente la variation des facteurs de couplage en fonction de l'activité de l'éthanol.

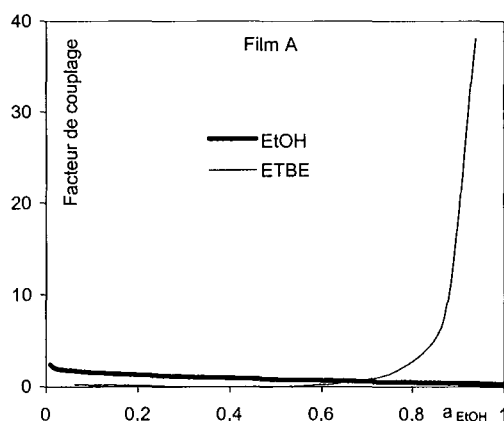


Figure 28 : facteurs de couplage de la sorption de mélange EtOH/ETBE à 50°C du Film A représentés en fonction de l'activité de l'éthanol.

La valeur du facteur de couplage lié à l'éthanol varie d'une valeur proche de zéro à 2,4 tandis que celle liée à l'ETBE varie de 0,2 à 38 pour des activités allant de 0,1 à 0,99.

Le facteur de couplage lié à la sorption de l'éthanol est ainsi quasiment constant, celui lié à l'ETBE augmente pour des activités en éthanol supérieures à 0,64. Ceci correspond à une valeur d'activité en éthanol dans le mélange à partir de laquelle la fraction molaire d'éthanol devient supérieure à celle de l'ETBE.

Ainsi, il n'y a pas de couplage lors de la sorption de l'éthanol alors qu'il y a un effet de couplage lors de la sorption de l'ETBE. Le même effet est observé par Cao et al. [43], lors de

l'étude des effets de couplage pour la pervaporation du mélange MeOH/MTBE à travers des membranes en tri-acétate de cellulose. Pour ce mélange, seul le transfert de l'espèce aprotique est favorisé par un effet de couplage et l'intensité du phénomène augmente avec la présence de l'espèce protique dans le mélange.

IV.III Conclusions sur l'étape de sorption

Les isothermes de sorption expérimentales en phase vapeur et en phase liquide des films à composition évolutive, et à structure différente, ont été étudiées.

Tout d'abord les films ont des affinités fortes avec l'éthanol, ce qui était un point recherché dans notre étude. Ces affinités dépendent de la composition des films mais même si l'éthanol est plus sorbé par les films qui contiennent plus de motifs de pyrrolidinone, l'évolution de la fraction sorbée en éthanol en phase vapeur pure est plus quantitativement liée aux taux de sites de TMA dans les films. Les fractions volumiques sorbées en éthanol des films sont dix fois plus importantes que les fractions volumiques d'ETBE sorbées. Les films ont une affinité vis-à-vis du composé oxygéné très faible, ce qui est intéressant dans l'optique d'utilisation de ces matériaux pour la purification d'éther. Mais en étudiant par comparaison deux types de structures différentes de films, l'un à base de mélange de polymère, l'autre à base de copolymère, il apparaît que la sorption d'ETBE s'accompagne d'une baisse importante de la sorption de l'éthanol. A travers le film à base de copolymère, l'ETBE pur n'est quasiment pas sorbé. La sorption de l'éther est limitée par la structure du copolymère où les sites de TMA sont dispersés de façon plus homogène que dans le Film B à base de mélange d'homopolymères.

La composition des films et leur structure jouent donc un rôle important dans la première étape du transfert de matière par pervaporation même si les interactions physico-chimiques « polymère/EtOH/ETBE » et les effets de plastification du matériau par l'éthanol ont un rôle non-négligeable.

Les isothermes de sorption expérimentales en phase vapeur et en phase liquide ont fait l'objet d'ajustements par différents modèles, prédictifs et corrélatifs.

Il n'y a pas de bonne concordance entre le modèle corrélatif de Flory-Huggins et l'expérience : ceci est expliqué par le fait que ce modèle ait été établi pour des systèmes solvant/polymère, voire solvant/solvant, où les composés en présence ont entre eux de faibles interactions. Or les films étudiés sont très sensibles à l'éthanol, et de plus il y a de fortes interactions entre l'éthanol et l'ETBE.

Au premier abord, le modèle de Flory-Rehner apporte une amélioration de l'ajustement. Mais les masses molaires moyennes entre deux nœuds de réticulation liés au réseau du polymère, M_c , obtenues par régression non-linéaire sont négatives : le modèle de Flory-Rehner ne permet pas de décrire les isothermes expérimentales de sorption en phase vapeur des films étudiés.

Le modèle ENSIC fournit une très bonne corrélation. Il permet de traduire l'effet de la structure sur les phénomènes de sorption obtenus d'une part avec les films à base d'homopolymères et d'autre part avec le copolymère, par l'étude des valeurs des paramètres

k_s et k_p . Il met en évidence les phénomènes déjà observés lors des mesures de gonflement en phase vapeur. C'est le meilleur modèle corrélatif à utiliser pour les systèmes binaires EtOH/Film et ETBE/Film.

Les systèmes binaires étudiés par les modèles prédictifs que sont UNIQUAC et UNIQUAC HB donnent de bonnes modélisations pour l'éthanol et l'ETBE. Nous avons ainsi pu obtenir les paramètres d'interaction τ_{12} , et τ_{21} , des systèmes EtOH/Film et ETBE/Film, nécessaires à l'étude du système ternaire EtOH/ETBE/Film A par les modèles UNIQUAC et ses dérivés. Nous avons obtenu une bonne modélisation du système ternaire, associée à des erreurs relatives moyennes fortement acceptables (<19%). Les phénomènes de couplage entre l'éthanol et l'ETBE apparaissant dans les systèmes ternaires ont été mis en évidence à partir d'une activité en éthanol de 0,64 par l'étude du facteur de couplage, CF_i . L'étude des systèmes ternaires, faite sur l'un des films étudié, par le modèle UNIQUAC et ses dérivés, doit prendre en compte non seulement l'aspect des systèmes binaires isolés, et des interactions entre les solvants du mélange à séparer (qui peuvent induire des effets de synergie non-négligeables) mais aussi les données liées à la conformation des solvants dans les mélanges à séparer.

L'étude sur la perméation des mélanges alcool/éther par pervaporation de films est la seconde étape de compréhension des processus de transfert de matière.

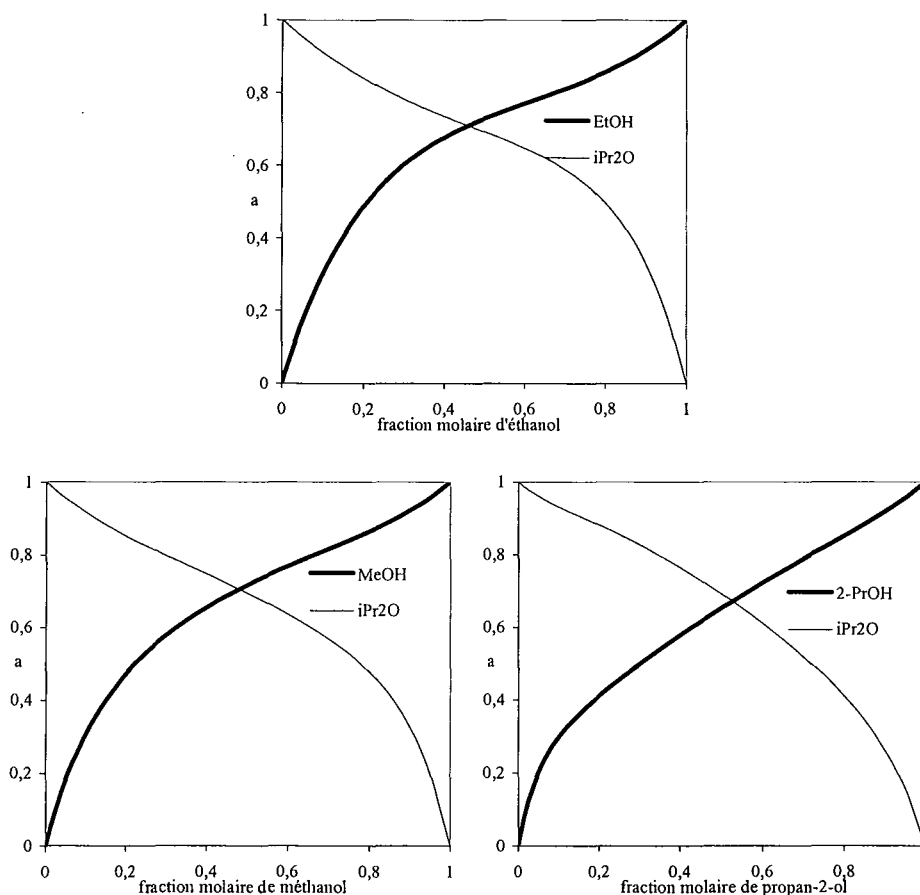
V. Perméation de mélanges alcool-éther par pervaporation

En pervaporation, cinq mélanges de type alcool/éther sont utilisés. Le tableau ci-dessous recense la liste des expériences réalisées.

	Mélange EtOH/ETBE	Mélange EtOH/iPr2O	Mélange EtOH/MTBE	Mélange MeOH/iPr2O	Mélange 2-PrOH/iPr2O
Film A	X	X		X	X
Film B	X	X			
Film C	X	X	X		
Film D	X	X			
Copo(TMA-NVP)	X				

Tableau V-1 : expériences de pervaporation réalisées notées « X »

Les figures qui suivent présentent la correspondance entre l'activité de ces solvants et leur fraction molaire contenue dans les mélanges à 50°C, température à laquelle sont réalisées les expériences de sorption et certaines de pervaporation. Ces correspondances sont obtenues à l'aide du modèle NRTL.



**Figure 29 : correspondance fractions molaires d'alcool/activités à 50°C
Mélanges éthanol/iPr2O, méthanol/iPr2O, propan-2-ol/iPr2O**

L'activité et la fraction molaire des solvants ne sont pas proportionnelles. Le mélange EtOH/ETBE est utilisé comme mélange de référence, pour la pervaporation et pour la

sorption, et ceci pour tous les films. La correspondance pour le mélange EtOH/ETBE a déjà été donnée en préambule de l'étude de l'étape de sorption.

Pour chacun de ces systèmes binaires, on peut remarquer que l'activité de l'alcool et de l'éther est d'autant plus éloignée de l'idéalité que sa concentration molaire est petite; cet effet est plus marqué pour les alcools que pour les éthers.

Les activités du couple EtOH/MTBE n'ont pu être obtenues à l'aide des paramètres NRTL, ces derniers n'étant pas publiés. Nous nous sommes alors basés sur les valeurs données par l'article de A. Arce [46]. A partir des valeurs de cet article, un modèle UNIQUAC a été appliqué afin d'obtenir les cinq activités pour lesquelles les expériences de pervaporation ont été réalisées (cf. Tableau V-2).

T (°C)	Fraction massique d'éthanol	Fraction molaire d'éthanol	a_{EtOH}	a_{MTBE}
30	0,2	0,32	0,5	0,78
40			0,5	0,77
50			0,5	0,77
50	0,16	0,267	0,45	0,8
50	0,1	0,175	0,35	0,86

Tableau V-2 : correspondance fraction massique/molaire/activité des solvants - mélange EtOH/MTBE

Le choix de ces mélanges alcool/éther est intéressant car il permet de faire varier la polarité des solvants et de leurs tailles: d'une part avec l'alcool, en passant du méthanol au propan-2-ol, et d'autre part avec les éthers, par l'utilisation de trois éthers différents, le MTBE, l'ETBE, iPr₂O, ces deux derniers étant des isomères.

La séparation des éthers purs ou des mélanges contenant un taux très élevé d'éther s'est révélée difficile par pervaporation. En effet, nous avons déjà observé, lors des études de sorption, que les films sont très cassants dans les milieux riches en éther. Ceux-ci, ne gonflant pas dans l'éther, éclatent dans la cellule de pervaporation. Ainsi l'étude de la pervaporation est limitée à des mélanges alcool/éther de composition allant de 5 à 30% massique en alcool; cependant la correspondance entre activité et fraction molaire des solvants dans le mélange est telle que nous utilisons au final des mélanges dont les activités d'alcool peuvent varier de 0,2 à 0,8.

Afin de comparer directement les flux obtenus avec des films de 70 à 100 μm d'épaisseur, les flux sont normés à une épaisseur de 5 μm .

Nous entreprenons notre étude avec le mélange EtOH/ETBE. En effet, l'étape de sorption ainsi que la pervaporation sont étudiées pour les films en présence de ce mélange. Celui-ci est souvent pris comme mélange de référence dans les publications car il correspond, comme le mélange MeOH/MTBE, à la problématique de séparation industrielle. Ayant utilisé des films à compositions évolutives en motifs de pyrrolidinone et de TMA, nous pouvons de ce fait étudier l'influence de la composition des films de polymère sur les propriétés de transport.

Nous avons également décidé d'étudier quatre autres mélanges alcool/éther en pervaporation. Ainsi, avec le Film A et le Film C nous pouvons respectivement étudier

l'influence de la nature de l'alcool et l'influence de l'éther dans le mélange. La comparaison des résultats obtenus avec le Film B, à base de mélanges d'homopolymères de NVP et de TMA, et le copolymère copo(TMA-NVP), tous deux de même composition, nous renseignera sur l'influence de la structure sur les propriétés de transport.

V.1 Influence des paramètres structuraux des films

Le transport pervaporatif à travers ces films est étudié d'abord pour les films de composition évolutive et de structure différente avec le mélange EtOH/ETBE, puis avec le mélange EtOH/iPr2O sur les films à composition évolutive. De façon classique les résultats sont présentés en terme de flux globaux, partiels et donc de sélectivité en fonction de l'activité des solvants dans la charge et de la température.

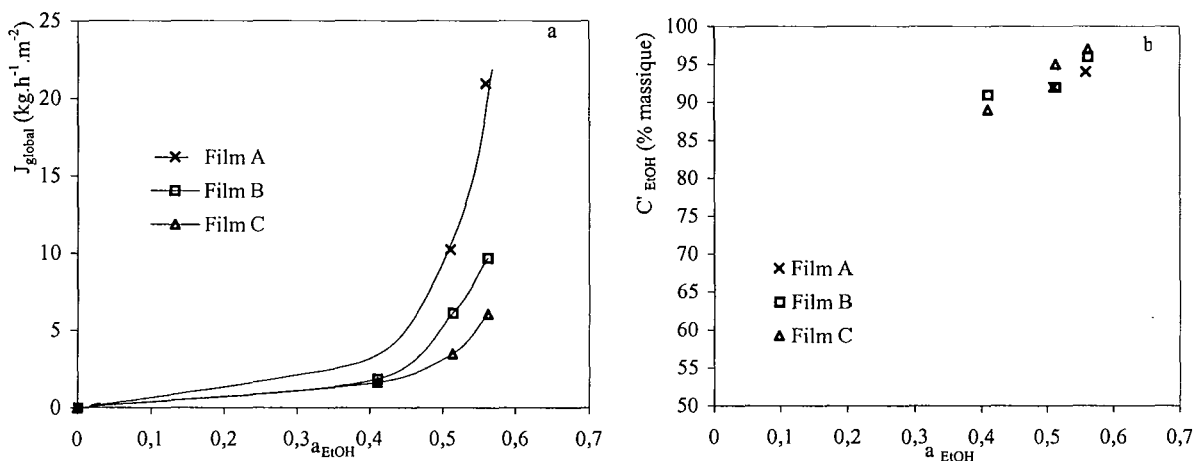
1 Mélange éthanol/éthyl-tert-butyl éther

L'étude qui suit porte d'une part sur l'influence de la fraction molaire des sites de PVP et de poly(TMA) présents dans les films, et d'autre part sur l'influence de la structure des films sur les flux et les sélectivités de pervaporation.

a) Influence de la composition des films

(i) Influence de la composition de la charge

La Figure 30 décrit les évolutions du flux global ainsi que de la sélectivité en fonction de l'activité de l'éthanol dans la charge, obtenues pour les Films A, B et C.



**Figure 30 : flux globaux (a) et sélectivités (b) en fonction de l'activité de l'éthanol
mélange EtOH/ETBE à 50°C**

Pour les raisons expliquées précédemment, aucune mesure satisfaisante n'a pu être obtenue pour les faibles activités d'alcool; mais il est clair, à partir des valeurs obtenues, que les flux globaux varient pour chacun des films de façon exponentielle.

De façon analogue aux résultats obtenus en sorption, une forte augmentation du flux de matière est enregistrée avec les activités croissantes d'alcool pour chaque film testé: le flux est multiplié par un facteur de 4 environ lorsque l'activité de l'alcool passe de 0,4 à 0,6. Ces variations de flux non-linéaires dépendent aussi fortement de la composition des films;

comme pour l'analyse faite en sorption, à une activité donnée, la perméabilité semble bien plus dépendante de la fraction des sites TMA que des sites de pyrrolidinone dont la fraction volumique varie relativement peu du film C au Film A alors que le flux voit sa valeur quadruplée. L'évolution de cette propriété de perméation s'explique par le fait que les sites TMA, d'une part, n'induisent pas d'affinité directe pour l'éthanol, et, d'autre part, sont pour une partie d'entre eux responsables de la réticulation chimique des chaînes de polymères; or le pontage des chaînes limite directement les capacités de gonflement des films et le transport de matière par pervaporation.

En regard de ces valeurs de flux, il est très intéressant de noter le niveau d'enrichissement du perméat et son évolution dans la charge en fonction d'une part du taux d'éthanol initial et d'autre part de la microstructure des matériaux. Ces informations sont présentées sur la Figure 30 (b). De façon inattendue, les résultats obtenus font apparaître pour les trois films une augmentation significative de l'enrichissement du perméat simultanément à une forte augmentation du flux lorsque l'activité de l'éthanol dans le mélange passe de 0,4 à 0,6.

L'évolution de la sélectivité pour l'éthanol pour une même activité de la charge est aussi atypique. En effet, si l'on enregistre bien une baisse de sélectivité du Film C, le moins perméable, au Film A, le plus perméable, celle-ci est limitée à 3% relatif alors que l'augmentation du flux est de 200%.

A partir des variations du flux global et de la fraction massique C'_{EtOH} contenue dans le pervaporat, nous traçons, Figure 31, les variations des flux partiels d'éthanol et d'ETBE.

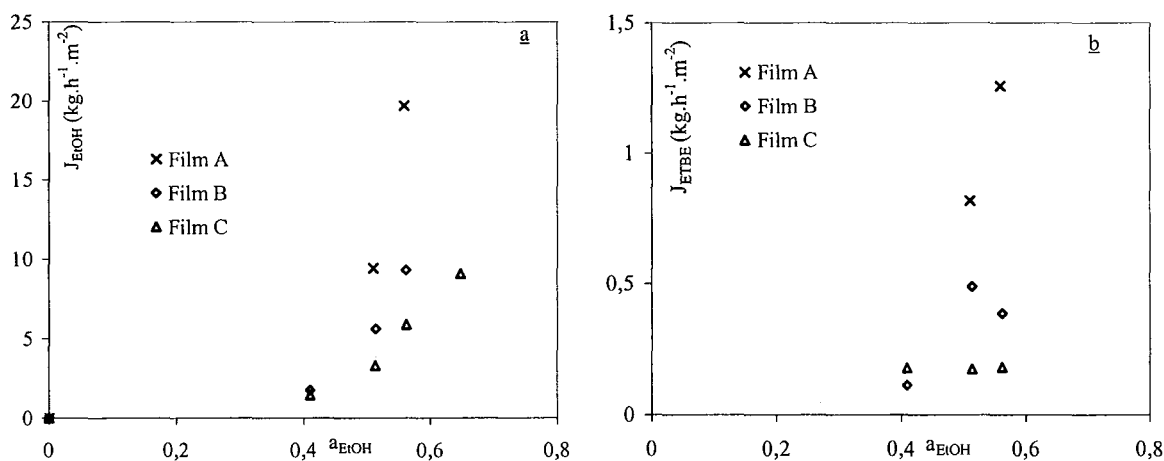


Figure 31 : flux d'éthanol (a) et d'ETBE (b) en fonction de l'activité de l'éthanol dans la charge à 50°C

Le flux partiel d'éthanol augmente avec son activité. Le flux partiel d'ETBE est d'autant plus important que l'activité de l'éthanol est importante : il varie en sens opposé à l'activité de l'éther. Ceci peut être dû à des effets de diffusion ou à des effets liés à la présence des deux constituants. Un effet similaire de synergie avait été constaté lors de l'étape de sorption étudiée précédemment.

Les flux partiels de perméation en éthanol varient de la même manière que les résultats de sorption en phase vapeur pure d'éthanol et en phase liquide. Les flux de perméation résultent de la combinaison de la présence des sites de pyrrolidinone dans les films et de la réticulation liée à la présence des sites d'ammonium quaternaire dans les films. Les flux sont

d'autant plus importants que la réticulation est faible et donc que les taux de TMA dans les films sont réduits. Ainsi le Film C a des flux de perméation plus petits que le Film B et le Film A; les flux de perméation de l'éther sont liés aussi au nombre de sites de TMA (cf. Figure 31 b).

Pour une activité en éthanol dans le mélange de départ à séparer de 0,57 à 50°C (soit 20% massique en alcool), la variation du flux global de perméation normé en fonction du taux de sites de pyrrolidinone normé par rapport au taux le plus important de pyrrolidinone contenu dans les films d'étude, est tracé Figure 32.

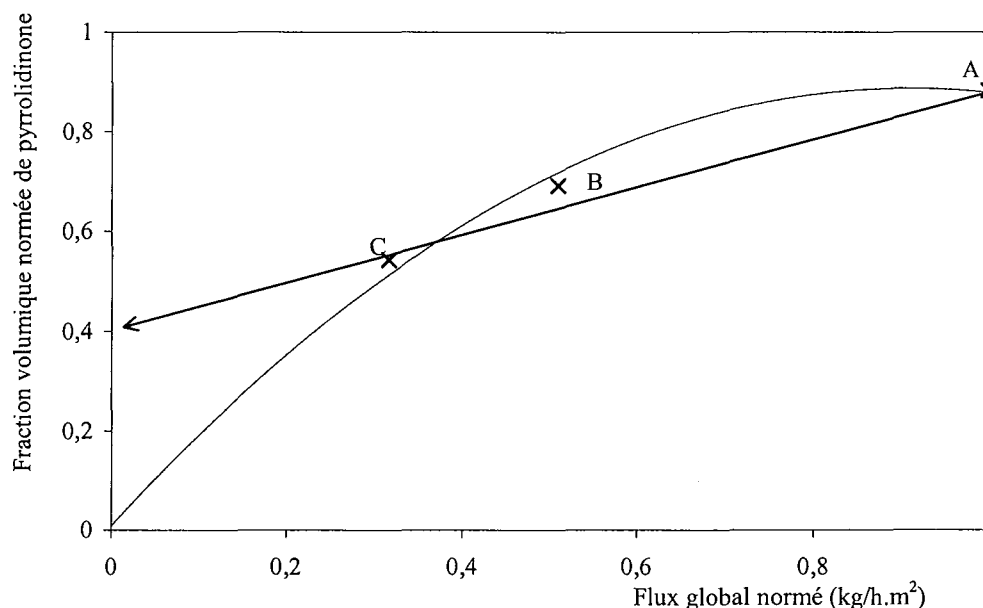


Figure 32: effet de la composition sur les flux de perméation: influence de la pyrrolidinone

Il ressort que la variation de la composition des films en motifs de pyrrolidinone fait varier le flux global de perméation suivant une fonction polynomiale. La coexistence des motifs de pyrrolidinone et de sel d'acrylamide influe de manière complexe sur les flux de perméation.

Interprétation de la sélectivité de pervaporation

La Figure 33 présente les différentes sélectivités de sorption et de pervaporation du Film A. Le Film A offre le plus de précisions expérimentales pour ces paramètres, car possédant le moins de motifs de sel d'acrylamide et le plus de motifs de pyrrolidinone, il est le film qui sorbe plus d'éther: ainsi les erreurs liées aux mesures expérimentales des fractions sorbées d'éther (en sorption et en pervaporation) sont les plus faibles. Les sélectivités représentées dans la figure suivante correspondent aux rapports des fractions volumiques sorbées d'éthanol et des fractions volumiques sorbées d'ETBE et d'éthanol.

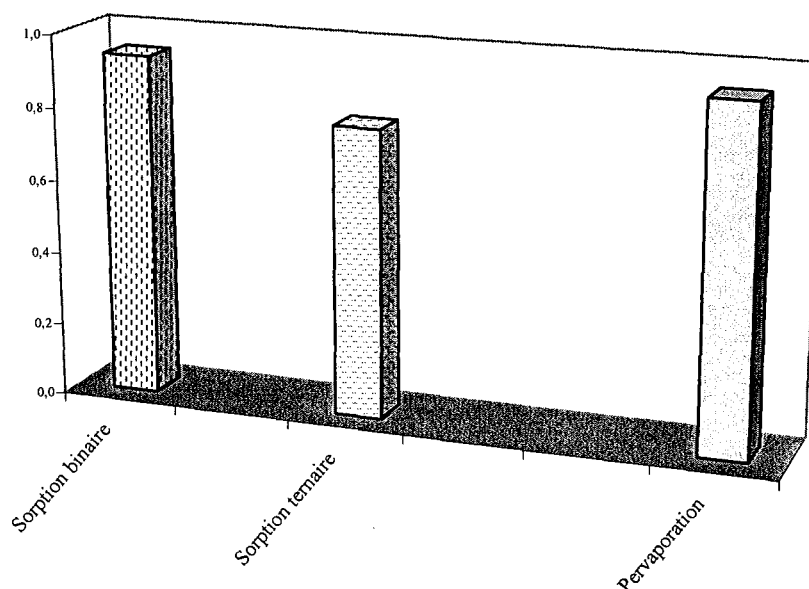


Figure 33: teneur en éthanol dans le sorbat ou le pervaporat pour le Film A – $a_{EtOH}=0,57$

De façon intéressante, on constate que la sélectivité de pervaporation est sensiblement la même que celle correspondant à la sorption binaire, et est bien supérieure à celle de la sorption en phase ternaire. Ce résultat rend compte de l'importance de l'effet du phénomène de diffusion à travers les films. En comparant les sélectivités en éthanol obtenu en sorption et en pervaporation du film au contact du mélange EtOH/ETBE, l'étape de diffusion (non-étudiée au cours de ce travail) révèle son importance dans le transport pervaporatif. En effet, obtenir des sélectivités de perméation proche des sélectivités de sorption en phase binaire supérieure à la sélectivité de sorption en phase ternaire ne peut être possible que par des différences de diffusion entre l'éthanol et l'ETBE à travers les films.

Le Tableau V-3 présente les coefficients de diffusion de l'éthanol et de l'ETBE tirés de la littérature pour un film de type copolymère à blocs et un film de type réseau IPN.

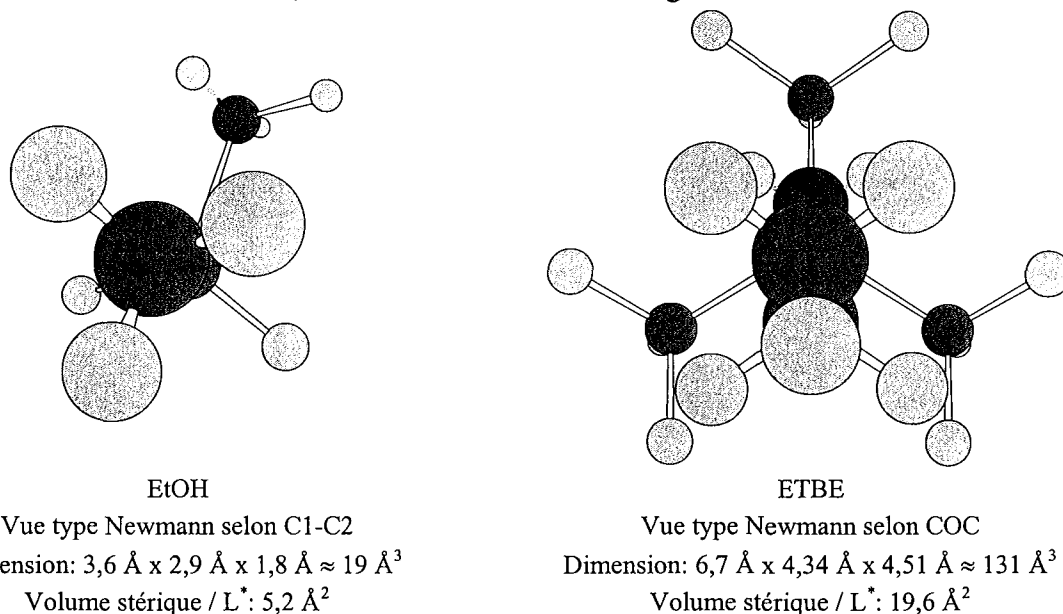
	EtOH	ETBE	Film – Condition expérimentale - Performances
D_{moyen} en m^2/s [47]	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$0,2 \cdot 10^{-12}$	IPN d'acétate butyrate de cellulose (75% molaire) et d'éthylène glycol diméthacrylate (25%) à 40°C - $J = 3,4 \text{ kg/h.m}^2$ - $C'_{pv} = 90\%$ massique
D_0 en m^2/s [48]	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$6,4 \cdot 10^{-12}$	Polyuréthane imide PTMG650/MDI/AP à 30°C - $J = 1,3 \text{ kg/h.m}^2$ - $C'_{pv} = 61\%$ massique

Tableau V-3: coefficient de diffusion déterminés pour les solvants purs

Pour ces films polymères sélectifs à l'éthanol de structure et de composition différente, le coefficient de diffusion de l'éthanol est toujours supérieur à celui de l'ETBE. Le coefficient de diffusion moyen de l'éthanol est 70 fois plus grand que celui de l'ETBE; l'obtention d'un tel coefficient est associé à de nombreux autres paramètres comme les états de solvation dans le film très difficile à interpréter. Il est plus aisé et moins hasardeux de se baser sur le coefficient de diffusion définis par l'auteur à l'aide des résultats obtenus en perméation différentielle, D_0 . Il apparaît que le rapport de ces coefficients de diffusion est de 3,4. Ainsi, ces valeurs

indiquent que la diffusion de l'éthanol serait de trois à quatre fois plus rapide que celle de l'ETBE en transport pervaporatif.

A partir d'un logiciel de modélisation en trois dimensions (Chem 3D), par minimisation des énergies de conformations, nous avons pu déterminer les trois dimensions caractéristiques des modèles des deux molécules; elles sont données dans la figure suivante.



* L : plus grande dimension de la molécule

Figure 34: modèles de molécules en 3D (Chem 3D) et dimensions caractéristiques: EtOH et ETBE

Bien entendu ces représentations font ressortir les différences d'encombrement des deux molécules, les volumes élémentaires de l'alcool et de le l'éther étant respectivement de $19 \text{ \AA}^3$ et de $131 \text{ \AA}^3$. Si l'on calcule la section de plus faible encombrement stérique comme le rapport du volume élémentaire par la plus grande dimension de la molécule, il est intéressant de remarquer que les sections alcool-éther varient dans le rapport 3,8. Cette valeur conforte notre analyse sur le rôle de la diffusion et est cohérente avec les résultats expérimentaux de la littérature cités plus haut.

(ii) Influence de la température

Pour une même charge de 20% massique en éthanol dans le mélange EtOH/ETBE, nous avons fait varier la température de 30 à 50°C. Le Tableau V-4 résume les valeurs des flux obtenus à ces températures pour chaque film.

	Film A		Film B		Film C		Film D	
% molaire TMA-NVP	5-95		15-85		25-75		40-60	
% volumique TMA-NVP	11,7-88,3		30,9-69,1		45,7-54,3		61,6-38,4	
T (°C)	J_{global}	J_{EtOH}	J_{global}	J_{EtOH}	J_{global}	J_{EtOH}	J_{global}	J_{EtOH}
30	9,5	8,8	5,4	5,3	2,8	2,5	0,5	0,5
40	13,8	12,7	6,5	6,3	4,9	4,5	1,1	0,99
50	20,9	19,7	9,7	9,3	6	5,9	/	/

**Tableau V-4 : influence de la température sur les flux (kg/h.m^2)
mélange EtOH/ETBE à 20% massique en EtOH**

Une augmentation significative des flux avec la température pour tous les films apparaît. Nous avons tracé la courbe $\ln(J_{\text{EtOH}})=f(1/T)$.

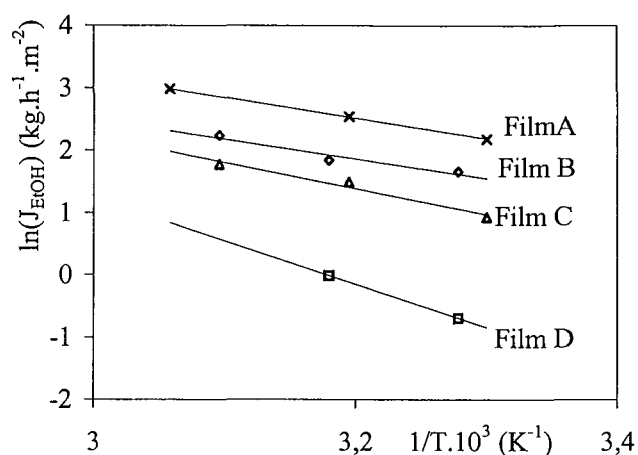


Figure 35 : influence de la température sur les flux partiels en éthanol
Mélange EtOH/ETBE 20% massique en EtOH

Toutes ces variations sont linéaires. Le transfert de l'alcool est un phénomène thermiquement activé et suit une loi d'Arrhenius de type $J=J_0 \exp(-E_a/RT)$ liée une énergie d'activation globale E_a . Cette énergie d'activation correspond à l'énergie à fournir pour permettre aux molécules de se sorber et de passer à travers les films : elle représente en partie l'énergie de cohésion des différentes structures traversées. La variation monotone de $\ln(J)$ en fonction de l'inverse de la température montre que dans le domaine de température de l'expérience, les matériaux ne subissent aucun changement structural.

La variation des énergies d'activation liées aux flux partiels en alcool est représentée Figure 36.

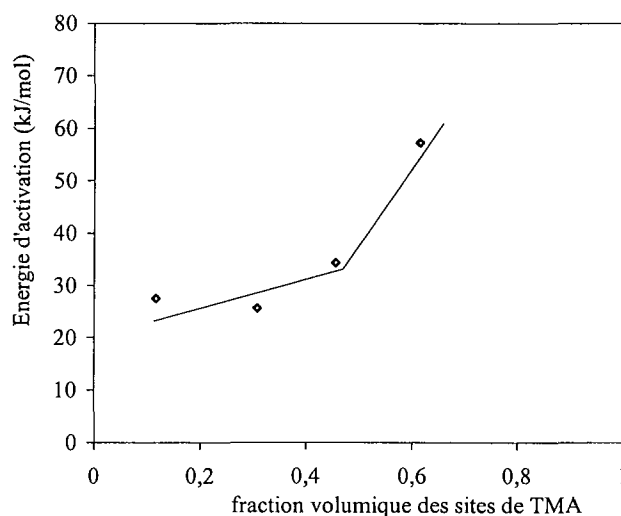


Figure 36 : E_a liée aux flux partiels en éthanol en fonction des sites TMA (mélange EtOH/ETBE : 20/80)

L'énergie d'activation E_a est déterminée pour un mélange précis. Elle est constituée de l'énergie d'activation de sorption et de l'énergie d'activation de diffusion dues à la pervaporation. Mais il est impossible de déterminer directement les énergies d'activation liées aux composés purs, $E_{a \text{ alcool}}$ et $E_{a \text{ éther}}$.

Les énergies d'activation sont liées à la composition des films. Ainsi, la cohésion de la structure des films augmente avec le taux de sites TMA et donc avec la réticulation des films. Plus le matériau gonfle, pour des taux de pyrrolidinone élevés dans les films, moins la cohésion des films est importante et moins l'énergie d'activation nécessaire au transfert de matière par pervaporation est élevée. C'est probablement pour cette raison que l'on observe une forte augmentation de l'énergie d'activation avec la fraction volumique en TMA.

b) Influence de la structure des films

L'influence de la structure sur les résultats de pervaporation est étudiée. Pour cela, nous comparons le transfert de matière du mélange binaire EtOH/ETBE à travers un copolymère, le copo(TMA-NVP), à celui qui se produit à travers un film de même composition, mais constitué de mélange d'homopolymères, le Film B.

(i) Influence de la composition de la charge

La Figure 38 résume les variations du flux partiel en éthanol à 50°C pour ces deux films.

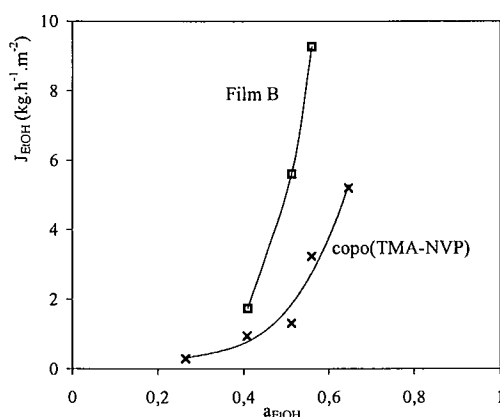


Figure 37 : flux partiels en EtOH en fonction de l'activité de l'EtOH - mélange EtOH/ETBE à 50°C

Il y a une grande différence entre les flux au travers du Film B et du copolymère, les valeurs du flux partiel en éthanol étant deux à trois fois plus importantes qu'au travers du Film B. En sorption vapeur d'éthanol, le film copo(TMA-NVP) sorbe plus que le Film B (cf. Figure 10): les flux de perméation vont dans le sens inverse de la sorption vapeur, mais ils vont dans le sens des observations faites en sorption liquide (cf. Figure 11). Ainsi les fractions volumiques d'éthanol en phase liquide sorbées par les deux films sont cohérentes avec les variations de flux.

La Figure 38 représente les sélectivités des deux films.

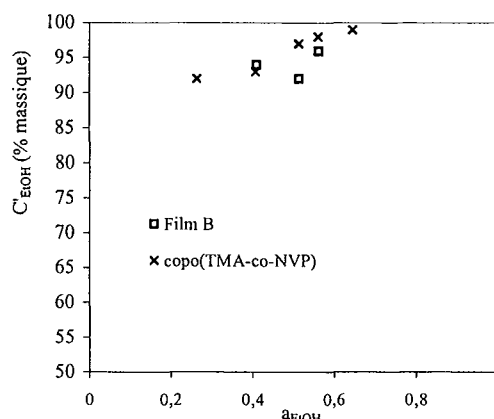


Figure 38 : sélectivités en fonction de l'activité de l'éthanol - mélange EtOH/ETBE à 50°C

Les sélectivités obtenues avec le Film B, quoique légèrement plus faibles sont cependant très proches de celles du copo(TMA-NVP). De plus, les flux obtenus avec le Film B sont plus élevés que ceux obtenus avec le film à base de copolymère. Par comparaison des sélectivités de sorption et des sélectivités de pervaporation, définies comme les rapports des fractions volumiques d'éthanol et d'éther sorbées par les polymères, on constate que la sélectivité de pervaporation est supérieure à celle de la sorption en phase vapeur et liquide pour les deux films. Les sélectivités de sorption en phase vapeur sont quant à elles supérieures aux sélectivités de sorption en phase liquide. Ces observations appuient l'hypothèse de l'importance du phénomène de diffusion au sein des films.

Le transfert de matière à travers un film dense peut être décrit qualitativement par le modèle de sorption-diffusion. Ce modèle considère un processus de transfert en trois étapes : sorption, diffusion et désorption. Considérant un film comme la barrière à travers laquelle se produit le phénomène de transport, la perméabilité P de cette barrière est telle que $P = S.D$, où S est le coefficient de solubilité du pénétrant, et D le coefficient de diffusion de l'éthanol. D'après la Figure 10, (isotherme de sorption en phase vapeur pure d'éthanol) la sélectivité de l'éthanol, assimilée au coefficient de solubilité, est deux fois plus importante vis à vis du copolymère que vis à vis du Film B. Le Figure 37 nous montre que le flux de perméation partiel de l'éthanol, assimilé à la perméabilité P , est deux fois plus faible pour le copolymère que pour le Film B. Ainsi, par comparaison deux à deux des fractions volumiques sorbées en éthanol lors de l'étape de sorption et des flux de perméation en alcool, l'étape de diffusion permet d'interpréter les différences de sélectivité observé et montre une influence non-négligeable lorsque la structure des films est changée (passage d'un film constitué d'un copolymère à structure statistique à un film composé d'un mélange d'homopolymères). Le copolymère ainsi que le Film B, se différencient par des structures qui favorisent la réticulation dans le copolymère. Ainsi la diffusion de l'éthanol à travers le Film B serait quatre fois plus importante qu'au travers du copolymère. Ce phénomène a déjà été observé lors du transport de l'eau dans des polyuréthanes [49]. Il était en effet observé une forte

diminution des coefficients de diffusion quand la quantité de segments rigides des films augmentait. Ces segments étaient responsables de la réticulation physique du matériau.

La figure ci-dessous représente les flux d'éther à travers les deux films.

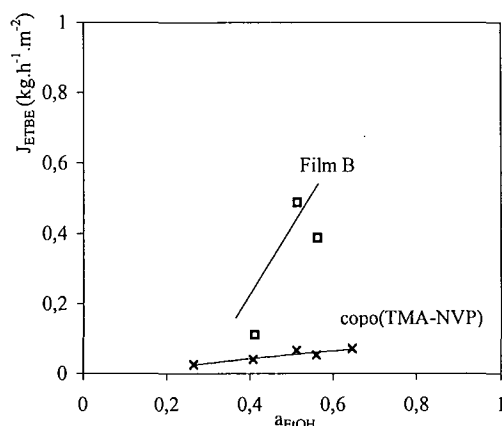
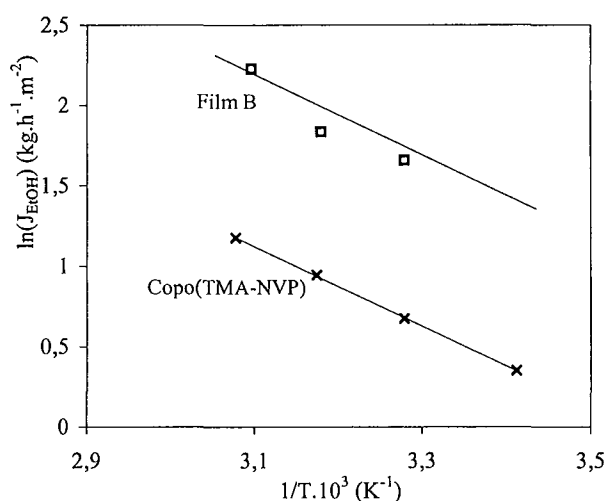


Figure 39 : flux partiels d'éther en fonction de l'activité de l'éthanol - mélange EtOH/ETBE à 50°C

Les flux partiels en éther sont faibles. A travers le Film B, ils sont légèrement plus élevés qu'à travers le copolymère. Le flux en ETBE à travers le Film B augmente avec l'activité de l'éthanol, tandis que le flux partiel d'ETBE dans le copolymère ne varie que très peu aux abords d'une valeur proche de 0,1 kg/h.m². Ceci correspond à l'allure de la sorption obtenue en présence de vapeur pure d'ETBE (cf. Figure 8).

(ii) Influence de la température

L'effet de la température sur le transfert de matière du mélange binaire EtOH/ETBE à 20% massique en éthanol est étudié. La Figure 40 représente la variation de $\ln J_{EtOH} = f(1/T)$.



**Figure 40 : influence de la température sur les flux partiels en éthanol
Mélange EtOH/ETBE à 20% massique en éthanol**

Les valeurs des énergies d'activation sont déterminées à l'aide de la représentation graphique précédente : les valeurs sont résumées dans le Tableau V-5.

	Energie d'activation $J_{\text{éthanol}}$ kJ/mol
Film B	25 ± 4
copo(TMA-NVP)	$20,5 \pm 2$

Tableau V-5 : E_a liées aux flux partiels d'éthanol pour le mélange EtOH/ETBE – 20/80

Le film B à base de mélange d'homopolymères de NVP et de TMA est associé à des flux en éthanol plus importants que le film à base de copolymère de même composition pour une énergie d'activation approximativement comparable à celle du copolymère.

2 Mélange éthanol/di-iso-propyl éther

La séparation par pervaporation de ce mélange a été étudiée de façon analogue au système EtOH/ETBE avec les quatre films.

Le tableau suivant rassemble quelques paramètres caractéristiques des trois solvants.

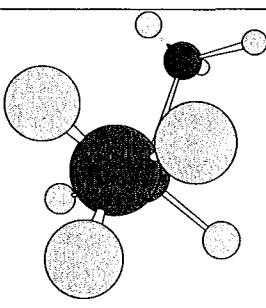
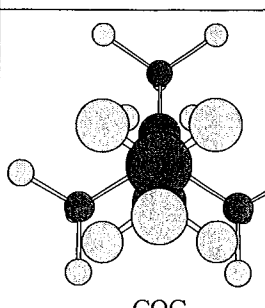
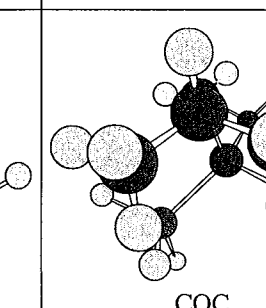
	EtOH	ETBE	iPr2O
Vue type Newmann selon:	 C1-C2	 COC	 COC
Paramètre de Reichardt normé	0,654 [37]	0,096 [48]	0,102 * [37]
* : il s'agit du paramètre correspondant au nPr2O dont la polarité est, selon toute vraisemblance, similaire au iPr2O			
Volume molaire (cm ³ /mol)	58,6	136	140,7
L: plus grande dimension de la molécule en Å	4,046	6,7	6,4
Volume molaire / L Section d'attaque en cm ³ /mole.Å	14,5	20,3	22
Volume stérique en Å ³	18,8	131,1	121,1
Volume stérique / L Section d'attaque en Å ²	5,2	19,6	19

Tableau V-6: caractéristiques de l'EtOH, du d'iPr2O et de l'ETBE

a) Influence de la composition de la charge

La Figure 43 présente les variations du flux partiel en éthanol obtenues pour les quatre films en fonction de l'activité de l'éthanol.

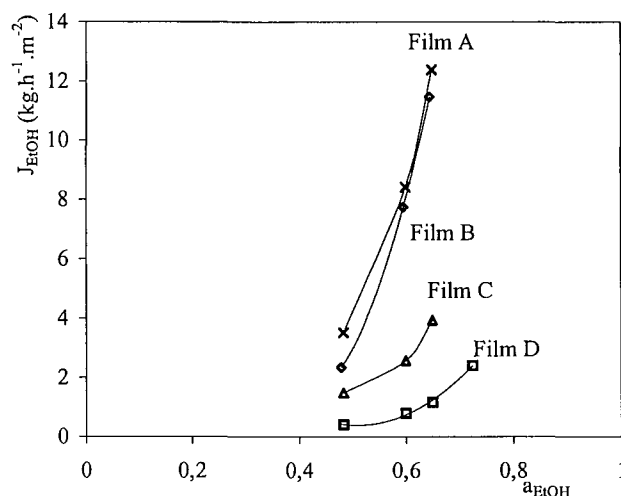


Figure 41 : flux partiels en éthanol en fonction de l'activité en EtOH
Mélange EtOH/iPr2O à 50°C

Les flux augmentent avec l'activité en alcool et sont d'autant plus importants que les films contiennent moins de motifs de TMA. Les courbes portées sur la Figure 41 montre que la composition la plus perméable à l'alcool est celle qui est représentée par le Film A. Comparativement aux flux partiels en alcool étudié pour le mélange EtOH/ETBE représentés Figure 31(a), les flux d'EtOH (cf. Figure 41) sont de 2 à 2,5 fois plus petits. Par conséquent, il apparaît que la présence de l'éther propylique pénalise beaucoup plus la perméation de l'éthanol que ne le fait l'ETBE.

La figure ci-dessous représente les variations des flux partiels en éther en fonction de l'activité de l'alcool des films étudiés.

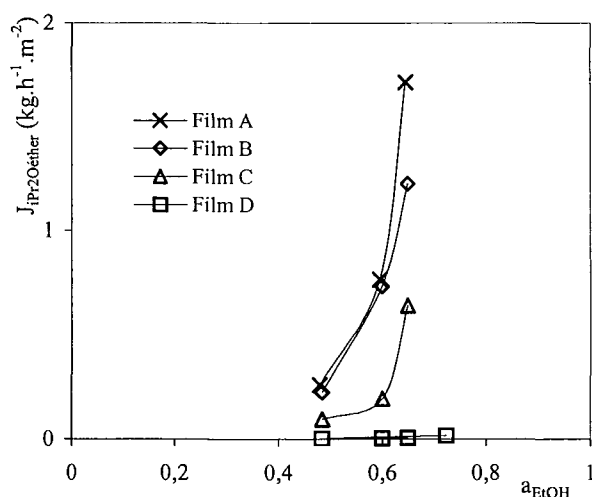


Figure 42 : flux partiels en éther en fonction de l'activité de l'éthanol
Mélange EtOH/iPr2O à 50°C

Comme on pouvait s'y attendre, ces résultats montrent la même particularité que pour le système EtOH/ETBE pour les films A, B et C: les flux partiels d'éther augmentent très nettement avec l'activité de l'éthanol, ce qui traduit à nouveau un fort effet d'entraînement,

probablement dû aussi à un effet de synergie de sorption. Pour le Film D, les valeurs mesurées sont trop faibles pour permettre de voir ce phénomène.

Cependant la comparaison de ces valeurs de flux d'éther propylique à celles obtenues pour les mêmes activités avec l'ETBE (cf. Figure 31(b)), montrent qu'ils sont du même ordre de grandeur; la forte diminution des flux partiels d'éthanol est donc relativement singulière pour le mélange EtOH/iPr2O. Si l'on admet que l'amplitude de la sorption est analogue pour les deux systèmes ternaires, hypothèse assez raisonnable au vu des propriétés similaires des deux éthers, les flux partiels d'alcool plus petits doivent être mis sur le compte d'une diffusion moyenne plus lente de l'alcool dans le cas du mélange avec l'iPr2O. Seules des caractérisations spécifiques du phénomène de diffusion pourraient permettre de vérifier cette hypothèse.

Nous présentons dans la figure suivante, les sélectivités des quatre films.

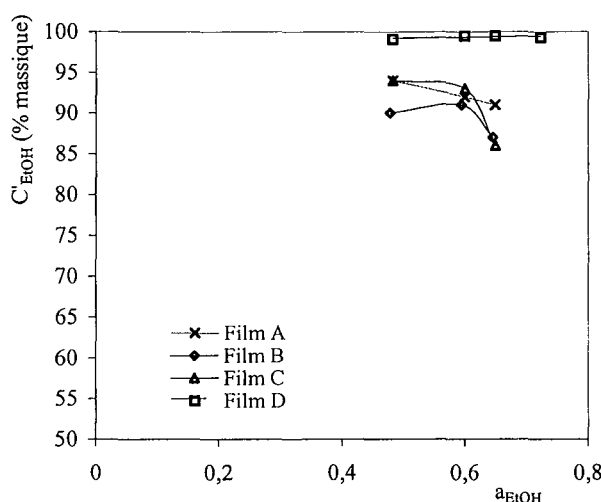


Figure 43 : sélectivités en fonction de l'activité de l'éthanol - Mélange EtOH/iPr2O à 50°C

Les films à 95, 85 et 75% molaire de PVP ont de bonnes sélectivités qui varient entre 87 et 95% massique. La sélectivité du film contenant le plus de motifs d'acrylamide, le Film D, se distingue des trois autres par des sélectivités supérieures à 95% massique dans le pervaporat, mais ces sélectivités sont liées à de petits flux en éthanol. Nous avons donc le même comportement entre les films et le mélange EtOH/iPr2O qu'entre les films et le mélange EtOH/ETBE.

b) Influence de la température

L'effet de la température sur une composition unique du mélange EtOH/iPr2O, à 20% massique en éthanol est étudié. La figure qui suit présente l'influence de la température sur les flux pour une même charge initiale.

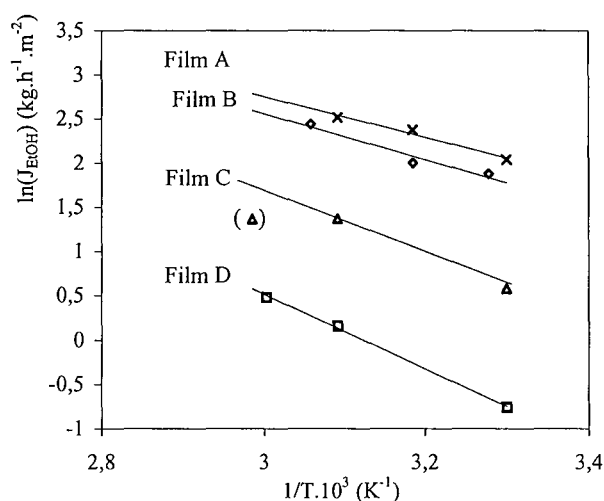


Figure 44 : influence de la température sur les flux partiels en éthanol
Mélange EtOH/iPr2O à 20% massique en EtOH

De cette figure, nous pouvons obtenir et tracer la variation de l'énergie d'activation liée aux flux partiels d'éthanol. Pour le Film C, nous ne tenons pas compte, pour le calcul de l'énergie d'activation, de la valeur de flux obtenu à 60°C mise entre parenthèse.

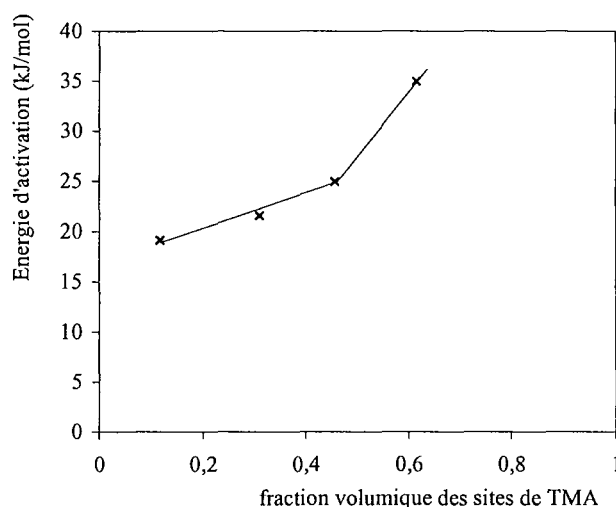


Figure 45 : variation de E_a liée aux flux partiels d'éthanol en fonction de la composition des films
Mélange EtOH/iPr2O à 20% massique d'éthanol

Les énergies d'activation croissent avec le taux de sites TMA dans les films, c'est à dire selon l'énergie de cohésion de la structure des films, vis à vis du mélange EtOH/iPr2O. Un effet semblable avec le mélange EtOH/ETBE avait été constaté. Il semble y avoir deux régimes selon la fraction volumique de sites de TMA contenues dans les films:

- à faible taux de TMA, les chaînes de pyrrolidinone sont plus mobiles, en conséquence les énergies d'activation sont faibles,
- à taux plus élevé de sites de TMA, responsables d'une rigidification du système, les énergies d'activation sont plus élevées.

Discussion

Nous représentons Figure 46, les énergies d'activation liées aux flux partiels d'éthanol pour les deux mélanges précédents.

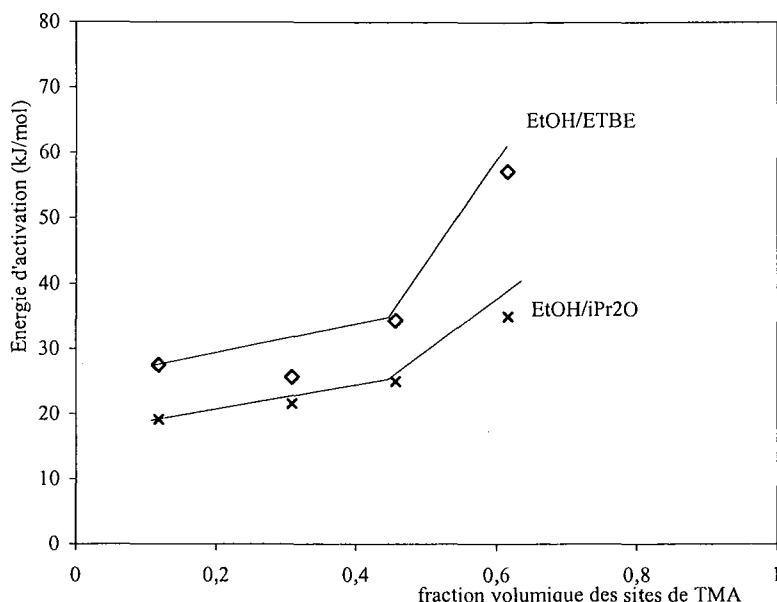


Figure 46 : E_a liée aux flux partiels d'éthanol en fonction de la composition des films
Comparaison mélange EtOH/ETBE et EtOH/iPr2O à 20% en poids d'éthanol

Nous comparons dans la figure précédente les énergies d'activation de deux mélanges de composition massique en alcool identique et d'activité en alcool proche de 0,5 pour le mélange EtOH/iPr2O et de 0,56 pour le mélange EtOH/ETBE.

Les variations des énergies d'activation ont la même allure même si les valeurs sont plus petites pour le mélange EtOH/iPr2O que pour le mélange EtOH/ETBE. Pour les deux mélanges, la présence des sites TMA rend plus difficile la perméation et provoque une augmentation des valeurs des énergies d'activation.

V.II Comparaison des résultats de pervaporation avec la littérature

Afin de positionner les résultats de pervaporation obtenus avec les cinq films étudiés au cours de ce travail, nous comparons les valeurs des flux partiels en éthanol et des sélectivités associées à des valeurs publiées. Le Chapitre I « Revue et analyse bibliographique » donne entre autres les performances de films de séparation vis à vis du mélange éthanol/éthyl-tert-butyl éther pour plusieurs types de films de polymères comme les réseaux interpénétrés, les copolymères à blocs, les homopolymères et les mélanges de polymères.

Nous nous intéressons surtout au mélange EtOH/ETBE à 20% massique en alcool qui est la composition azéotropique. Afin de nous affranchir des différences de températures des expériences de pervaporation rapportées par la littérature, la représentation du logarithme népérien des flux partiels en éthanol (ramenée à une épaisseur normée de 5 μm) en fonction de l'inverse de la température, est un bon moyen pour évaluer et comparer les performances des différents films (cf. Figure 47).

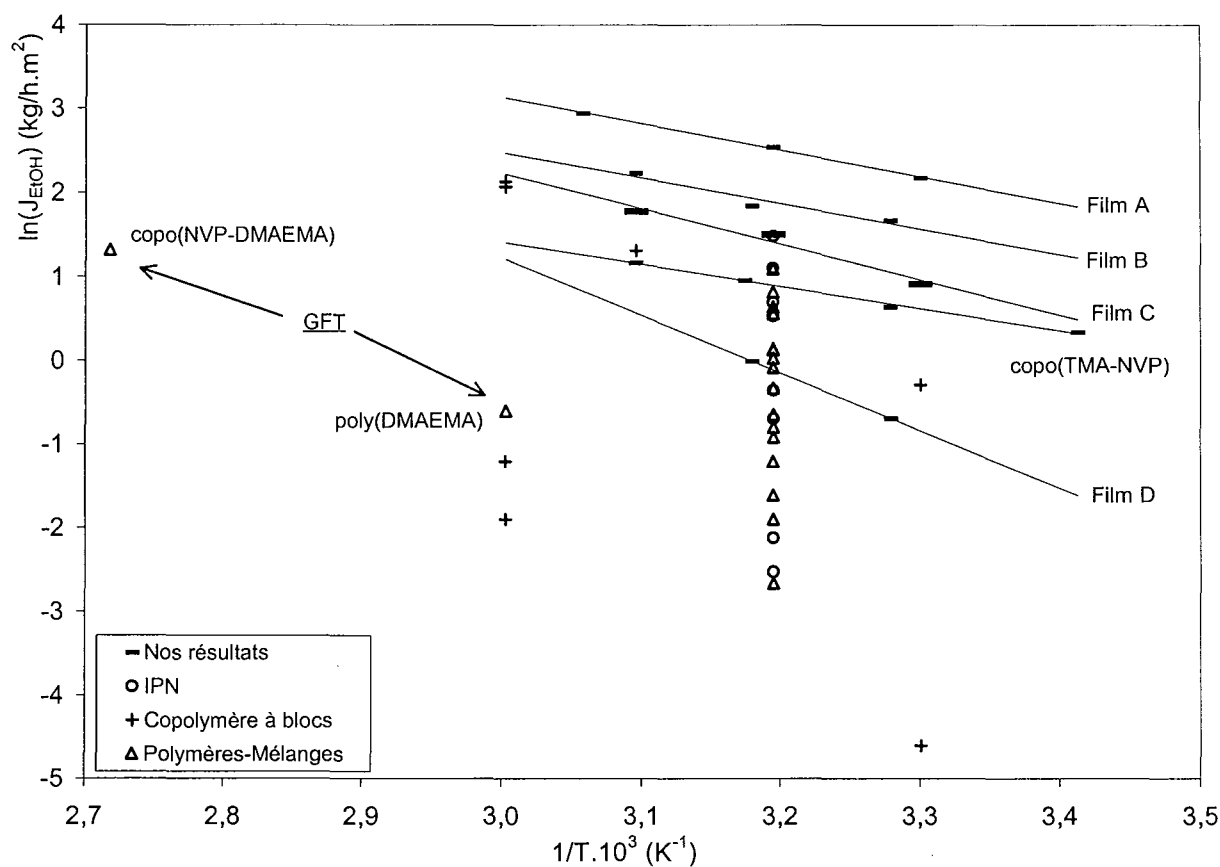


Figure 47 : comparaison des résultats expérimentaux des films étudiés aux valeurs de la littérature
Mélange EtOH/ETBE – 20% massique d'éthanol

Le film possédant le flux de perméation le plus bas, $\ln(J_{\text{EtOH}}) < -4$ kg/h.m², n'est pas comparable aux films de polymères étudié même si la sélectivité qui lui est associé est très élevée, 98,4%. Ce film est un copolymère à bloc de polyuréthane [48]. Avec un autre copolymère à blocs, il est aussi possible d'obtenir un flux de perméation important de l'ordre de 8 kg/h.m², $\ln(J_{\text{EtOH}})$ d'environ 2 kg/h.m² [48] qui correspond à un flux de perméation qui se rapproche de celui obtenu avec le Film C, mélange de 25% molaire de poly(TMA) et de 75% molaire de PVP. Globalement les films étudiés au cours de ce travail ont des flux de perméation plus importants que les polymères les plus perméables de la Figure 47.

Afin de discuter de manière plus fine les résultats de la Figure 47, nous avons retiré les films dont les flux partiels sont inférieurs à 0,6 kg/h.m², cf. Figure 48. Ces films à flux bas sont tous associés à des valeurs de sélectivités très élevées, de l'ordre de 96% au minimum. Ces films sont aussi bien à base de polymère de méthacrylate [50] qu'à base de réseaux interpénétrés [51], de copolymères à blocs [48, 52] ou encore à base de mélanges de polymères [53, 54].

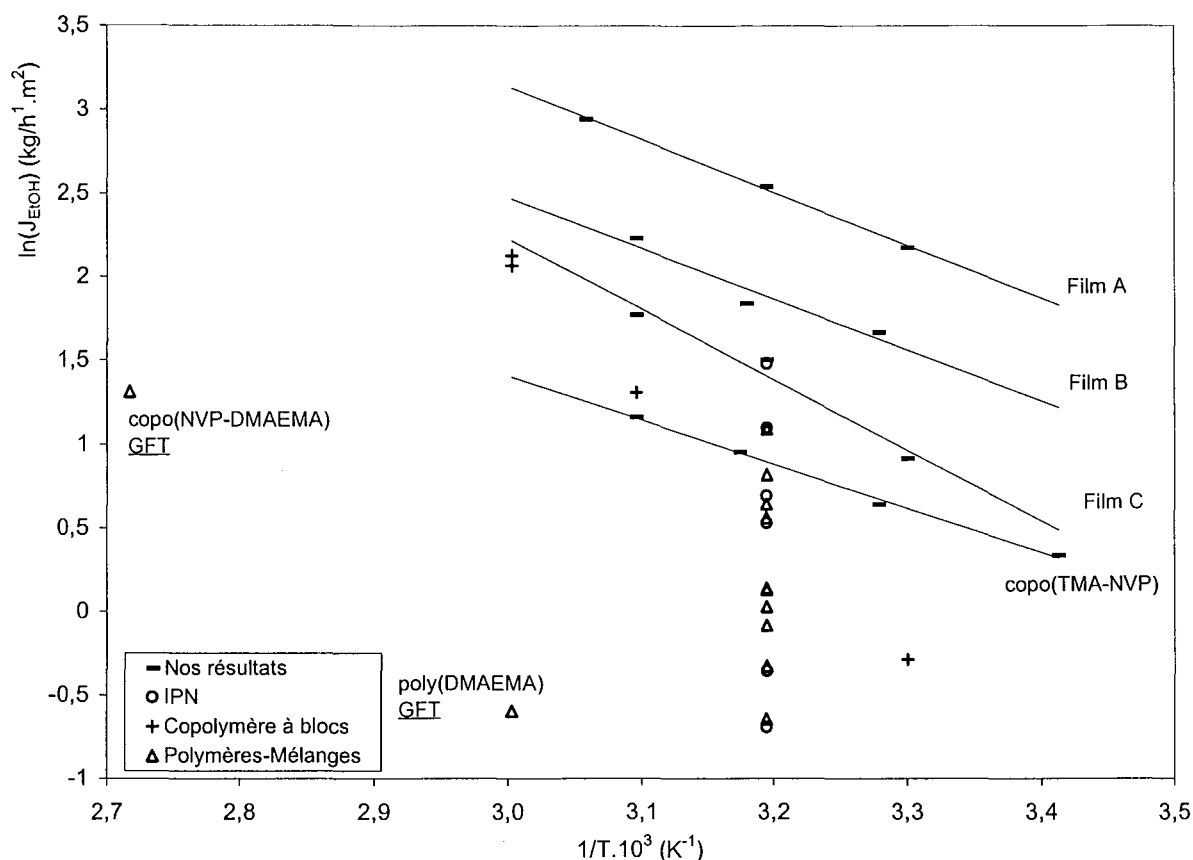


Figure 48 : agrandissement de la Figure 47: flux supérieurs à 0,6 kg/h.m²
Mélange EtOH/ETBE à 20% massique en éthanol

L'un des points remarquables de la Figure 48 est l'emplacement des performances du film issu du brevet GFT [50] basé sur un copolymère de N-vinylpyrrolidone (50% molaire) et de méthacrylate, le copo(NVP-DMAEMA): c'est le point situé à une abscisse de 2,7. D'après les rapports de réactivité obtenus avec le couple le monomère NVP-DMA (cf. Chapitre III "Synthèses de polymères"), le copolymère de ce brevet devrait avoir une structure qui dépend fortement du taux de conversion. A faible taux de conversion de synthèse, pour une telle composition moyenne en motifs de pyrrolidinone, le copolymère peut être composé d'une alternance de deux motifs de pyrrolidinone suivi de deux motifs de méthacrylate; à taux plus élevée de conversion, la NVP s'incorporant davantage, le copolymère pourrait être composé d'une alternance d'un motif de DMA suivi de huit motifs de NVP. Ainsi, la structure du copolymère GFT, non-décrite dans le brevet, peut s'apparenter à celle du copolymère de NVP et de sel d'acrylamide étudié; les performances du copolymère breveté peuvent donc être comparées au film copolymère du travail, mais aussi aux films à base de mélange de PVP et de poly(TMA). Ainsi, en supposant une linéarité de la variation du logarithme népérien du flux d'alcool en fonction de l'inverse de la température de tous les films étudiés, jusqu'à une température de 95°C, qui est la température à laquelle le film breveté a été utilisé, les films réalisés ont des performances supérieures au film copo(NVP-DMAEMA). De plus, le mélange séparé par le film breveté ne contient pas 20% en masse mais 25% en masse

d'éthanol, ce qui facilite d'autant plus la séparation du fait de l'augmentation de l'activité de l'éthanol dans la charge initiale à séparer.

Un autre film breveté par la société GFT, le poly(diméthylaminoéthylméthacrylate), noté poly(DMAEMA) dans la Figure 47 [50], est intéressant car il fournit les valeurs de flux pour un film constitué à 100% de motifs méthacrylate proche de la structure du sel d'acrylamide TMA de nos propres films. Ce film permet de mettre encore plus en évidence l'influence de la présence du motif pyrrolidinone sur les flux de perméation. Sans pyrrolidinone, les flux sont beaucoup plus petits, bien que la sélectivité soit de 99% environ. Ces résultats issus de brevet sont cependant à prendre avec nuances, car les performances de ces films, ramenées à une épaisseur fictive de 5 μm , ne tiennent pas compte du support poreux utilisé, ici du poly(acrylonitrile); ainsi les flux réels obtenus à travers de films composés essentiellement de matière polymère de poly(DMAEMA) ou de poly(NVP-co-DMAEMA) seraient éventuellement supérieurs.

La Figure 49 représente les sélectivités des films de pervaporation de la Figure 48 en fonction de l'activité en éthanol dans le mélange. Les films présentés dans la Figure 49 ont été étudiés pour des activités de l'ordre de 0,57, qui correspond à des mélanges EtOH/ETBE constitué de 20% massique d'éthanol.

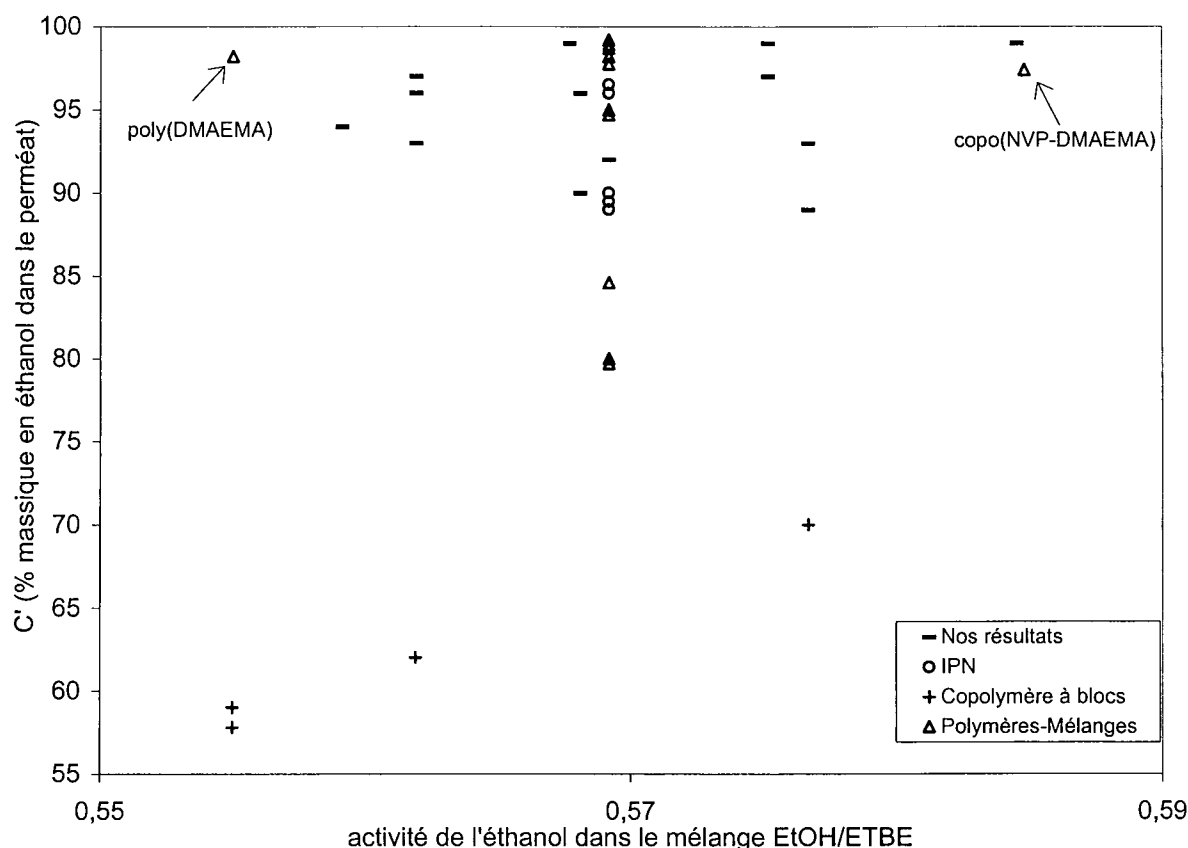


Figure 49 : sélectivité en fonction de l'activité en éthanol
films étudiés et films de la littérature de la Figure 48 - Mélange EtOH/ETBE à 20% massique en EtOH

Il apparaît que si les films à base de réseaux interpénétrés avaient des flux qui pouvaient être compétitifs par rapport aux flux de perméation des films de l'étude, les valeurs de sélectivité qui leur sont associées les rendent moins attractifs. Ainsi, les films de type réseau IPN, même s'ils présentent de bonnes valeurs de sélectivités entre 90% et 95% n'avaient pas de bons flux associés comparativement aux films préparés. Les films de pervaporation à base de copolymères à blocs ont tous des sélectivités inférieures à 70% avec néanmoins des valeurs des flux de perméation élevées de 8,4 et 7,9 kg/h.m² [51, 52]. Le film GFT [50] dont la valeur de flux pourrait s'apparenter à celle des films préparés, même si elle était plus basse que celle des films préparés, fournit une bonne sélectivité.

Logiquement l'étude de la séparation du mélange EtOH/ETBE a permis de retrouver les deux caractéristiques du transport mis en évidence par l'étape de sorption, à savoir la forte sélectivité de tous les films à base de pyrrolidinone et de TMA et l'effet de synergie associé à la perméation de l'éther. En effet, la variation des flux d'éther est clairement plus dépendante de l'activité thermodynamique de l'alcool que de sa propre activité.

L'évolution de la microstructure des matériaux induit de fortes modifications des flux pervaporatifs, qui évoluent d'un rapport de 1 à 15 alors qu'inversement la sélectivité ne diminue que de quelques pourcents. Cette diminution importante des flux est directement liée à l'augmentation du taux de TMA qui est à l'origine de la réticulation chimique des matériaux. Cet effet semble encore plus sensible dans le cas du copolymère étudié.

Cependant, toute chose étant égale par ailleurs, il est intéressant de souligner que l'effet de synergie également observé en pervaporation est moins pénalisant qu'on aurait pu le craindre. En effet, si l'on compare les sélectivités des systèmes binaires et ternaires à celle de la pervaporation, il ressort que cette dernière est plus forte que la sélectivité de sorption du système ternaire et proche de celle des binaires. C'est l'étape de diffusion qui est responsable de ce résultat car les caractéristiques cinétiques des molécules d'alcool et d'éther sont très différentes: molécule plus petite, l'éthanol a un coefficient de diffusion intrinsèque bien supérieur à celui de l'ETBE qui permet d'interpréter la différence de sélectivité observée.

V.III Influence des constituants de la charge alcool/éther

L'influence, d'une part du type d'alcool, et d'autre part du type d'éther, dans les mélanges binaires à séparer sur le transfert de matière par pervaporation est étudiée. En Annexe F, sont répertoriées les caractéristiques des solvants utilisés.

1 Influence de l'alcool

Le transfert de matière par pervaporation de trois mélanges binaires alcool/iPr₂O est étudié à travers le Film A. Les alcools des mélanges sont le méthanol (MeOH), l'éthanol (EtOH) et le propan-2-ol (2-PrOH).

a) Influence de l'activité des composés

Nous représentons ci-dessous, les variations du flux partiel en alcool et en éther à travers le Film A pour deux mélanges alcool/iPr₂O.

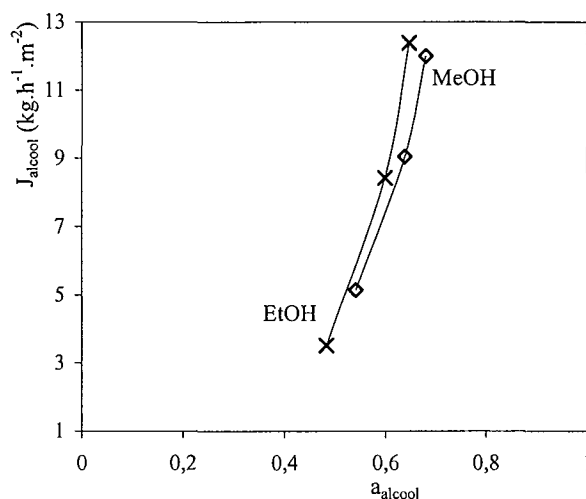


Figure 50 : flux partiels en alcool pour le Film A à 50°C (mélange alcool/iPr2O)

Les valeurs du flux partiel en alcool pour les mélanges MeOH/iPr2O, et EtOH/iPr2O sont relativement proches, avec des valeurs légèrement plus élevées en présence de l'éthanol, l'alcool le moins polaire. Ceci est un peu surprenant car au vu de ce qui a été montré précédemment, nous escomptions des flux en méthanol plus importants, étant donné la petite taille et la polarité du méthanol comparativement à l'éthanol.

La figure suivante présente les variations du flux partiel d'éther en fonction de l'activité de l'éther.

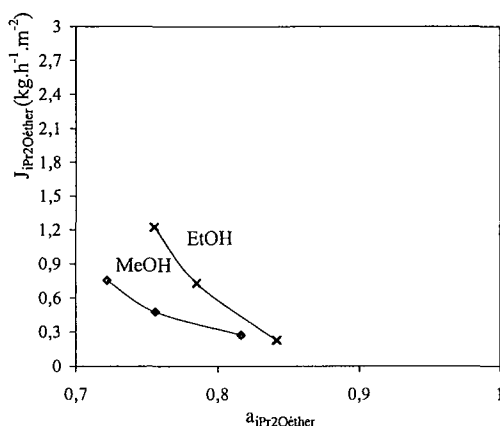


Figure 51 : flux partiels en iPr2O pour le Film A à 50°C (mélange alcool/iPr2O)

Les phénomènes de synergie observés pour les mélanges précédents se produisent aussi entre le méthanol et l'iPr2O: les flux d'éther en effet augmentent avec l'activité de l'alcool. Les flux partiels d'éther sont nettement supérieurs pour le mélange éthanol/iPr2O. En conséquence, les meilleures sélectivités, cf. Figure 52, sont obtenues avec les systèmes contenant le méthanol, qui est le plus polaire des alcools étudiés.

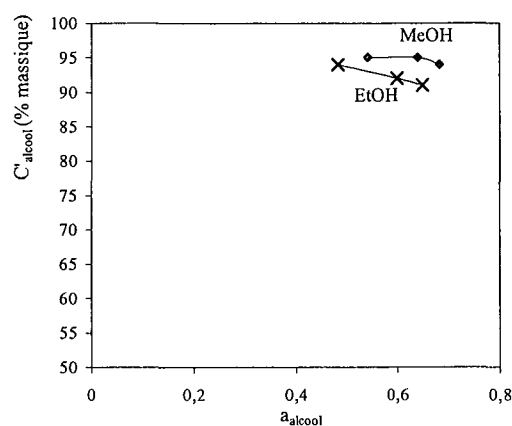


Figure 52 : sélectivités pour le Film A à 50°C (mélange alcool/iPr2O)

b) Influence de la température

L'étude de l'influence de la température sur le transfert de matière est réalisée sur les trois mélanges alcool/iPr2O contenant tous 20% en poids d'alcool.

Les variations des flux partiels en alcool sont représentées Figure 53.

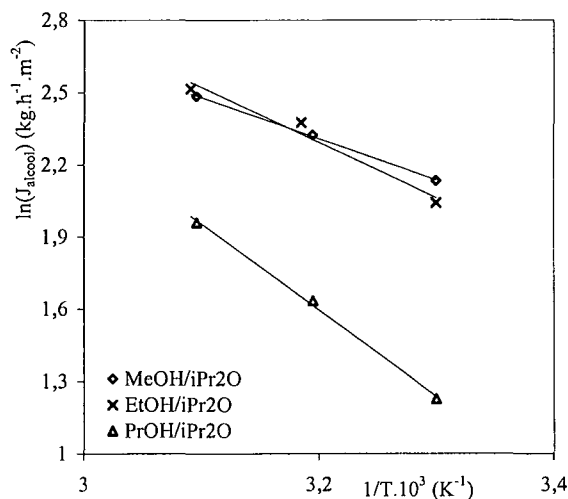


Figure 53 : influence de la température et du type d'alcool sur les flux partiels en alcool
Film A – mélange alcool/iPr2O à 20% massique en alcool

Il est important de remarquer que même si la représentation de la figure précédente a été réalisée pour des mélanges alcool/éther de même composition massique, les activités des alcools dans chaque mélange alcool/éther sont différentes. Les valeurs des énergies d'activation et les caractéristiques des alcools dans les conditions de la mesure sont données dans le tableau suivant.

	MeOH	EtOH	2-PrOH
Activité de l'alcool dans la charge	0,68	0,64	0,5
Volume molaire / L section d'attaque en $\text{cm}^3/\text{mole} \cdot \text{\AA}$ <i>* L: plus grande dimension de la molécule</i>	14,4	14,5	17,4
Volume stérique / L Section d'attaque en $\text{\AA}^2$	3,4	5,2	7,6
Paramètres de Reichardt normé E_T^N [37]	0,762	0,654	0,546
E_a alcool (kJ/mol) Associée au mélange alcool/iPr2O	14,3	19	29,9

Tableau V-7 : E_a liée aux flux partiels en alcool de pervaporation - Film A
Mélange alcool/iPr2O à 20% en poids d'alcool - Caractéristiques des alcools utilisés

Il est difficile de discuter de l'influence des différents alcools sur les énergies d'activation car les activités des alcools dans le mélange sont très différentes. Déjà, pour un même système alcool/éther, avec les études précédentes réalisées sur le mélange EtOH/ETBE et EtOH/iPr2O, il avait été constaté que l'activité de l'éthanol influait de manière forte les résultats des flux. Nous pouvons alors seulement comparer les énergies d'activation obtenues avec les mélanges MeOH/iPr2O et EtOH/iPr2O qui ont des activités proches, ce qui n'est pas le cas du propan-2-ol qui lui a une activité dans le mélange, inférieure. L'énergie d'activation liée à la séparation du mélange MeOH/iPr2O est plus petite que celle obtenue avec le mélange EtOH/iPr2O. Ceci est attendu compte tenu de la taille et de la polarité du méthanol par-rapport à l'éthanol.

2 Influence de l'éther

Les résultats concernant le mélange EtOH/ETBE et EtOH/iPr2O ont déjà été présentés sur les quatre films A, B, C et D. Ici l'influence de l'éther pour trois mélanges EtOH/éther fractionnés par pervaporation avec le Film C contenant 25% molaire de poly(TMA) est étudié. Le troisième éther est le méthyl-tert-butyl éther (MTBE).³

Le tableau suivant présente les caractéristiques principales des éthers étudiés.

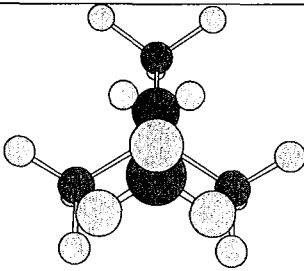
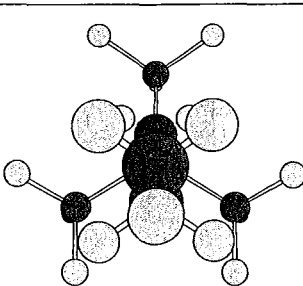
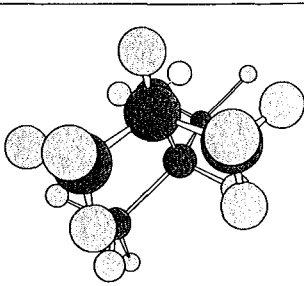
	MTBE	ETBE	iPr2Oéther
Vue type Newman selon COC			
Paramètres de Reichardt normé E_T^N	0,148 [37]	0,096 [37]	0,102* [48]
* : il s'agit du paramètre correspondant au nPr2O dont la polarité est, selon toute vraisemblance, similaire au iPr2O			
Volume molaire (cm ³ /mol)	118,92	136	140,69
Volume stérique en Å ³	5,3 Å x 4,3 Å x 3,8 Å 86,6	6,7 Å x 4,34 Å x 4,51 Å 131,1	6,4 Å x 4,34 Å x 4,36 Å 121,1
Volume molaire / L section d'attaque en cm ³ /mole.Å	22,4	20,3	22
Volume stérique / L Section d'attaque en Å ²	16,3	19,6	19

Tableau V-8: caractéristiques des éthers étudiés

a) Influence de l’activité des composés

La variation du flux partiel d’alcool en fonction de son activité est représentée Figure 56.

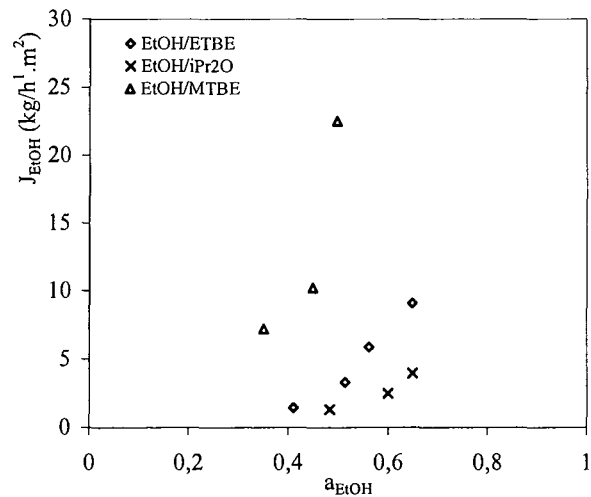


Figure 54 : flux partiels en alcool en fonction de l’activité de l’éthanol
Mélanges EtOH/éther étudiés à travers le Film C à 50°C

Les flux partiels d'alcool augmentent avec l'activité de l'alcool dans le mélange et sont d'autant plus importants que les films contiennent plus de motifs de pyrrolidinone. Les flux partiels en éthanol les plus élevés sont obtenus avec le mélange binaire qui a l'éther le plus

polaire, et le plus petit, le MTBE. Contrairement à l'ETBE et au iPr2O, le MTBE doit contribuer un peu au gonflement du film et permettre une perméation plus forte de l'éthanol.

La figure suivante présente les flux partiels d'éther à travers le Film C.

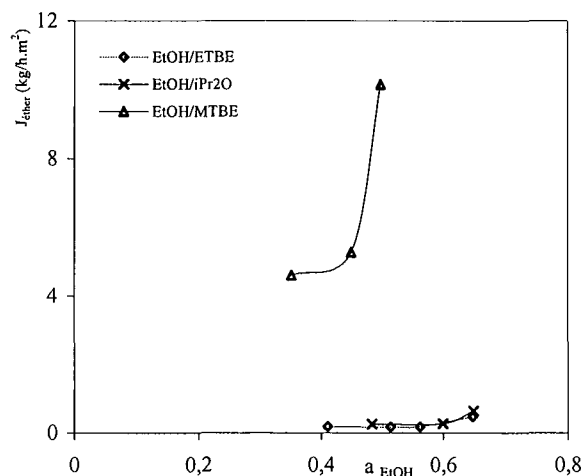


Figure 55 : flux partiels d'éther en fonction de l'activité de l'alcool
Mélanges EtOH/éther étudiés à travers le Film C à 50°C

Comme déjà remarqué précédemment, le flux de MTBE varie comme l'activité de l'éthanol et donc à l'inverse de son activité. Conformément aux paramètres présentés dans le Tableau V-8, plus polaire et plus petit cet éther est aussi le plus transféré pendant l'expérience de pervaporation.

Cette forte augmentation du flux de MTBE entraîne du même coup une sélectivité beaucoup plus basse qui oscille entre 0,61 et 0,69 pour ce mélange (cf. Figure 56).

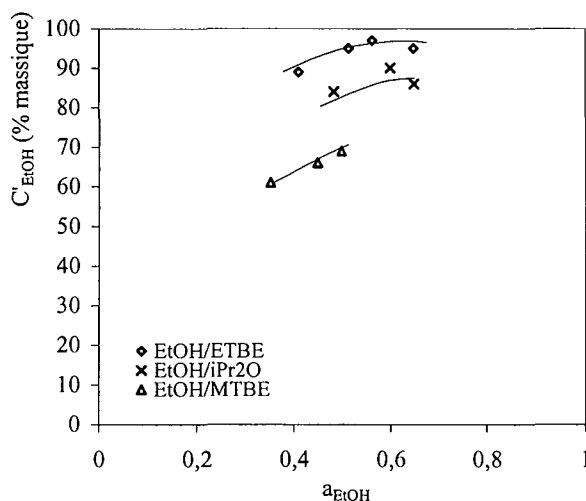


Figure 56 : sélectivité en fonction de l'activité de l'alcool
Mélanges EtOH/éther étudiés à travers le Film C à 50°C

Les sélectivités les plus importantes sont obtenues avec le binaire EtOH/ETBE. A travers le Film C, l'éthanol est plus aisément extrait en présence d'ETBE que d'iPr2O. L'influence des paramètres de l'éther sur la sélectivité et le transport de l'alcool à travers les films est étudiée par la suite en se plaçant dans des conditions qui permettent des comparaisons raisonnables.

b) Influence de la température

L'effet de la température est étudié sur des mélanges de même composition massique en éthanol. La Figure 57 représente la variation du logarithme népérien du flux en fonction de l'inverse de la température.

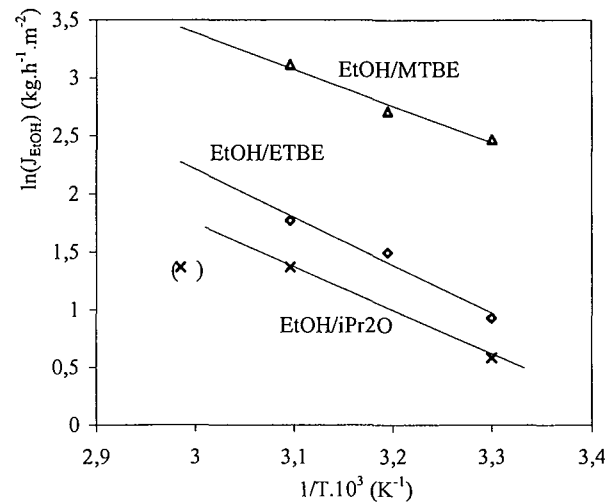


Figure 57 : influence de la température sur le flux partiel en éthanol - Film C
Mélange EtOH/éther à 20% en poids d'éthanol

Le tableau qui suit fournit les caractéristiques principales des éthers et des énergies d'activation liées aux flux partiels d'éthanol obtenues à partir du tracé de $\ln(J_i)$ en fonction de l'inverse de la température. Pour le mélange EtOH/iPr2O nous ne tenant pas compte du point expérimental mis entre parenthèse dans la figure précédente.

	MTBE	iPr2O	ETBE
Activité de l'alcool dans la charge	0,5	0,5	0,56
ΔH vaporisation en kJ/mol	27,94	29,1	29,76
E_a éthanol en kJ/mol	26 ± 7	25 ± 5	33 ± 10

Tableau V-9: E_a liées aux flux partiels en alcool de pervaporation du Film C
Mélange EtOH/éther à 20% massique d'EtOH – Caractéristiques des éthers utilisés

Compte tenu des incertitudes, on remarquera simplement que le système EtOH/MTBE a l'énergie d'activation la plus faible et les flux les plus forts.

V.IV Conclusions sur la pervaporation

Dans tous les cas, le pervaporat est fortement enrichi en alcool par rapport à la concentration dans la charge initiale.

L'étude sur le mélange EtOH/ETBE a permis de voir que l'étape de diffusion des composés protique et aprotique était importante lors du transport. Cela apparaît car la sélectivité de pervaporation est proche de celle de la sorption réalisée en phase vapeur avec des systèmes binaires; ainsi l'effet de synergie de sorption se trouve compensé par la diffusion facilitée des alcools.

L'effet des structures est tel que la diminution du nombre de sites d'acrylamide TMA favorise une augmentation du flux sans accompagnement d'une perte de sélectivité. Ce point est intéressant lorsque l'on sait la difficulté générale à obtenir des flux plus importants sans accuser de perte de sélectivité. D'après l'étude des valeurs des énergies d'activation, la cohésion des films lors de leur immersion dans l'éthanol est d'autant plus importante que le taux de sites de TMA est élevé. Jusqu'à une fraction volumique en sites de TMA de 50%, l'énergie d'activation liée au flux d'éthanol est quasiment constante.

La structure des films influe sur les résultats de pervaporation. Le copolymère a une structure caractérisée par une répartition homogène des sites de PVP et de TMA qui lui confère une réticulation plus régulière. Les films de mélange d'homopolymères ont une structure constituée de zones à densités de sites TMA plus élevées. La répartition plus hétérogène des sites de TMA limitant la réticulation des films, permet d'avoir des flux partiels d'alcool plus forts avec simultanément des sélectivités assez proches de celles du copolymère.

L'étude comparée des perméations en fonction du type d'alcool permet de dégager des points plus nets encore. Les flux de perméation varient dans le même sens que la polarité et le volume stérique des molécules polaires. De plus, il apparaît que les effets de synergie, dépendant de chacun des composés du mélange, sont d'autant plus importants, que l'alcool est polaire.

La comparaison avec plusieurs films des résultats obtenus avec le mélange EtOH/ETBE et EtOH/iPr₂O, qui dénote une baisse de flux importante est difficile à interpréter du point de vue des caractéristiques des éthers; ces dernières étant très voisines. Les films ont une cohésion des films lors de leur immersion dans l'alcool qui diffère quand celui-ci est en présence d'éther différent. Ainsi, l'interaction entre les deux solvants d'un mélange alcool/éther a un rôle prépondérant sur le résultat de la séparation.

Enfin, les données expérimentales liées à notre étude ont été validées en les comparant aux données déjà publiées. Globalement, nous avons montré que les valeurs des flux sont supérieures et associées à de très bonnes sélectivités par rapport à des films constitués de différents types de polymères: réseaux interpénétrés, copolymères à blocs ou mélanges de polymères.

Dans le cas d'un mélange contenant un éther plus petit et plus polaire que l'ETBE et l'iPr₂O, les flux d'alcool et d'éther (le MTBE) sont tous deux augmentés; ces résultats rendent compte de la plus forte polarité et de l'encombrement stérique plus petit du MTBE.

VI. Références

1. **Bitter, J.G.A.** *Derivation of the Maxwell - Stefan equation* **Transport Mechanisms in Membrane Separation Processes, The Plenum Chemical Engineering Series, Plenum Press Ed (1991)**
2. **Boddeker, K.W.** *Terminology in pervaporation* **ESMST Ed. (1989)**
3. **N.S. Schneider, A.L. Allen, and L.V. Dusablom** *Water Vapor Permeability of Ultrathin Polyurethan Films* **J. Macromol. Sci. Phys.** 23 p.767-776 (1969)

4. **J. Néel and P. Aptel** *La Pervaporation 1^{ère} partie: Principe de la technique* **Entropie** 104 (15-26) (1982)
5. **X. Feng and R.Y.M. Huang** *Liquid separation by membrane pervaporation: A review* **Ind. Eng. Chem. Res.** 36 p.1048-1066 (1997)
6. **C.K. Yeom and K.H. Lee** *A study on desorption resistance in pervaporation of single component through dense membranes* **J. Appl. Polym. Sci.** 63 p.221-232 (1997)
7. **Meares, P.** *The physical chemistry of Transport and Separation by Membranes "Membrane Separation Processes".* Ed. Elsevier. **Chapitre 1.** p.1-38 (1976)
8. **Paul, D.R.** *The Solution-Diffusion Model for Swollen Membranes* **Sep. Purif. Method** 5 p.35-50 (1976)
9. **M.H.V. Mulder, T. Franken, and C.A. Smolders** *Preferential sorption versus preferential permeability in pervaporation* **J. Membr. Sci.** 22 p.155-173 (1985)
10. **T. Okada and T. Matsuura** *A new transport model for pervaporation* **J. Memb. Sci.** 59 p.133-150 (1991)
11. **C. Vallières, et al.** *New Insights into Pervaporation Mass Transport under Increasing Downstream Pressure Conditions: Critical Role of Inert Gas Entrance* **Ind. Eng. Chem. Res.** 40 p.1559-1565 (2001)
12. **Favre, E.** *Modélisation de l'équilibre de sorption et du transfert de matière dans des membranes à base de polydiméthylsiloxane* **Thèse de doctorat, INPL, Nancy** (1994)
13. **Huggins, M.L.** *Some properties of solutions of long-chain compounds* **J. Chem. Phys.** 46 (151) (1943)
14. **Flory, P.J.** *Principles of Polymer Chemistry* **University Press, Cornell ed.** (1953)
15. **G. Champetier and L. Monnerie** *Introduction à la chimie macromoléculaire* **Masson et C^{ie} Ed.** (1969)
16. **M.H.V. Mulder, A.C.M. Franken, and C.A. Smolders** *On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation. II. Experimental concentration profiles* **J. Membrane Sci.** 23 (289) p.41-58 (1985)
17. **D.J. Geveke and R.P. Danner** **J. Appl. Polym. Sci.** 47 p.565-575 (1993)
18. **Y.C. Bae, et al.** *Representation of Vapor-Liquid and Liquid-Liquid equilibria for binary systems containing polymers: Application of an extended Flory-Huggins equation* **J. Appl. Polym. Sci.** 47 p.1193-1206 (1993)
19. **J.K. Park and L. Bontoux** *Thermodynamic modeling of the sorption of organics chemicals in thermoplastics and elastomers* **J. Appl. Polym. Sci.** 47 p.771-780 (1993)
20. **R.N. Lichenthaler, D.D. Liu, and J.M. Prausnitz** *Thermodynamics of poly(dimethylsiloxane) solutions. Combinatorial entropy and molecular interactions* **Berichte der Bunsen Gesellschaft** 78 (470-477) (1974)
21. **Cohen, C.** *Thermodynamic fluctuation and light scattering from monodisperse polymer solutions* **J. Polym. Sci** 15 p.291-302 (1977)
22. **J. Flory and J. Rehner** *Statistical Mechanisms of Cross-linked Polymer Networks* **J. Chem. Phys.** 11 p.512-526 (1943)
23. **Nagy, M.** *Some new aspects of research on polymer gels* **Colloid and Polymer Sci.** 263 p.245-265 (1985)

24. **E. Favre, et al.** *Sorption of organics Solvents into Dense Silicone Membranes II. Development of a New Approach on a Clustering Hypothesis for Associated Solvents* **J. Chem. Soc. Faraday Trans** 89 (4347-4353) (1993)
25. **E. Favre, et al.** *The engaged species induced clustering (ENSIC) model: A unified mechanistic approach of sorption phenomena in polymers* **Journal of Membrane Science** 117 p.227 (1996)
26. **A. Jonquière, et al.** *Modelling of vapour sorption in polar materials: comparison of Flory-Huggins and related models with the ENSIC mechanistic approach* **Journal of Membrane Science** 147 p.59-71 (1998)
27. **Scott, R.L.** *The Thermodynamics of High Polymer Solutions. IV. Phase Equilibria in the Ternary System: Polymer-Liquid 1 - Liquid 2* **J. Chem. Phys.** 17 p.268-279 (1949)
28. **M.H.V. Mulder and C.A. Smolders** *On the Mechanism of Separation of Ethanol-Water Mixtures by Pervaporation. I. Calculation of Concentration Profiles* **Journal of Membrane Science** 17 p.41-58 (1984)
29. **Vidal, J.** *Thermodynamique. Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique* Tome 1 p.Ed. Technip. (1973)
30. **D.S. Abrams and J.M. Prausnitz** *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems* **AIChEJ** 21 (116) (1975)
31. **J. Gmehling and U. Onken** *Vapour-liquid equilibrium data collection, Chemistry data series DECHEMA* Frankfurt (1977)
32. **T.Olishi and J.M. Prausnitz** *Estimation of solvent activities in polymer solution using a group-contribution method* **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** 17 (133) (1978)
33. **E.F. Castro, E.E. Gonzo, and J.C. Gottifredi** *The analysis of sorption data of organic vapors in polymeric membranes through novel theories* **J. Membr. Sci.** 113 (57) (1996)
34. **R. Goydan, R.C. Reid, and H.S. Tseng** *Estimation of the solubilities of organic compounds in polymers by group-contribution methods* **Ind. Eng. Chem. Res.** 28 (445) (1989)
35. **L. Enneking, W. Stephan, and A. Heintz** *Sorption and diffusivity of cyclohexane + benzene and cyclohexane + toluene mixtures in Polyurethane membranes. Model calculations of the pervap process* **Ber. Bunsenges Phys. Chem.** 97 p.912-922 (1993)
36. **S. J. Doong, W.S. Ho, and R.P. Matondrea** *Prediction of flux and selectivity in pervaporation through a membrane* **J. Membr. Sci.** 107 p.129-146 (1995)
37. **Reichardt, C.** *Solvents and solvent Effects in Organic Chemistry* **2nd Ed. V.C.H.** (1988)
38. **A. Jonquière, et al.** *Comparison of UNIQUAC with related models for modeling vapor sorption in polar materials* **Journal of Membrane Science** 150 p.125-141 (1998)
39. **R.C. Reid, J.M. Prausnitz, and B.E. Poling** *The properties of gases and liquids* **4ème Ed.** McGraw-Hill, New-York, NY (1987)
40. **M.H.V. Mulder, T. Franken, and C.A. Smolders** *Preferential sorption versus preferential permeability in pervaporation* **J. Membrane Science** 47 p.277 (1989)
41. **Kedem, O.** *The role of coupling in pervaporation* **J. Membrane Science** 57 p.277 (1989)
42. **E. Drioli, S. Zhang, and A. Basile** *On the coupling effect in pervaporation* **J. Membrane Science** 81 p.43 (1993)

43. **S. Cao, Y. Shi, and G. Chen** *Pervaporative separation of MeOH/MTBE through CTA membrane* **J. Appl. Polym. Sci.** 71 p.377 (1999)
44. **J. Chen and C. Jiang** *The coupling effect of the thermodynamic swelling process in pervaporation* **J. Membrane Science** 140 p.221 (1998)
45. **A. Jonquière, et al.** *From binary to ternary systems: general behavior and modeling of membrane sorption in purely organic systems strongly deviating from ideality by UNIQUAC and related models* **Journal of Membrane Science** 174 p.255-275 (2000)
46. **A. Arce, J. Martinez-Ageitos, and A. Soto** *VLE Measurements of Binary Mixtures of Methanol, Ethanol, 2-Methoxy-2-methylpropane, and 2-Methoxy 2-methylbutane at 101.32 kPa* **J. Chem. Eng. Data** 41 p.718-723 (1996)
47. **Léger, C.** *Conception de membranes de pervaporation et étude des relations structures-propriétés* **Thèse de Doctorat INPL, Nancy** (1994)
48. **Jonquière, A.** *Influence de la structure des matériaux et perméants sur les propriétés de sorption et de transfert de matière dans des systèmes polymère/liquides organiques* **Thèse de Doctorat INPL** (1994)
49. **L. Di Landro, M. Pegoraro, and L. Bordogna** *Interaction of polyether-polyurethanes with water vapor and water-methane separation selectivity* **J. Membrane Science** 64 p.229-236 (1991)
50. **H.A. Steinhäuser and H.E.A. Bruschke** *Pervaporationsmembranen und Ihre Verwendung* **European Patent 0 674 940 A3** (1995)
51. **Q.T. Nguyen, et al.** *Novel Membranes Made from a Semi-interpenetrating Polymer Network for Ethanol-ETBE Separation by Pervaporation* **Polymers for Advanced Technologies** 8 p.487-497 (1997)
52. **D. Roizard, et al.** *Alcohol/ether Separation by Pervaporation. High Performance Membrane Design* **Separation Science and Technology** 34 (3) p.369-390 (1999)
53. **I. Noezar, et al.** *Cellulose Ester-Based Polymer Blend Membranes for Ethanol-ETBE Separation* **Proceedings of Euromembrane '95, Vol.1, R. Bowen, R. Field and J. Howell, eds, University of Bath, UK** p.368 (1995)
54. **G.P. Funkhouser and K.A. Frost** *Polymeric Compositions and Methods for USE in Low Temperature Well Applications* **U.S. Patent 5,840,784** (1998)

Chapitre V

Partie expérimentale - Caractérisations

Dans ce chapitre, les spectres associés aux dessins des molécules sont simplifiés de façon à alléger la lecture. Nous reportons en annexe tous les spectres étudiés dans ce chapitre :

- Annexe C : spectres IR,
- Annexe D : spectres RMN ^1H ,
- Annexe E: spectres RMN ^{13}C .

I. Réactifs commerciaux

Les amorceurs suivants, azobisisobutyronitrile (AIBN) et acide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique (ACVA) (fournisseur : Aldrich), sont recristallisés à 5°C à partir d'une solution concentrée à 10% en masse dans le méthanol, puis séchés sous vide à température ambiante pendant quatre heures.

Les amorceurs Redox ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ont été utilisés sans purification préalable.

Le sulfate de diméthyle (fournisseur : Aldrich) est distillé sous pression réduite ($P=0,3$ mm Hg) à 90°C.

I.1 La N-vinylpyrrolidone (NVP)

La N-vinylpyrrolidone, NVP, (fournisseur : Aldrich) se présente sous forme d'un liquide visqueux et incolore ($M=111$ g/mol ; $d=1,04$). Elle est conservée à -20°C sous atmosphère inerte d'argon. Contenant 0,01% d'hydroxyde de sodium, elle est purifiée par transfert sur paroi froide à pression réduite ($P=0,3$ mm Hg, $T=50^\circ\text{C}$)

a) Spectroscopie I.R.

Le spectre est réalisé à partir d'un film liquide entre deux pastilles de KBr.

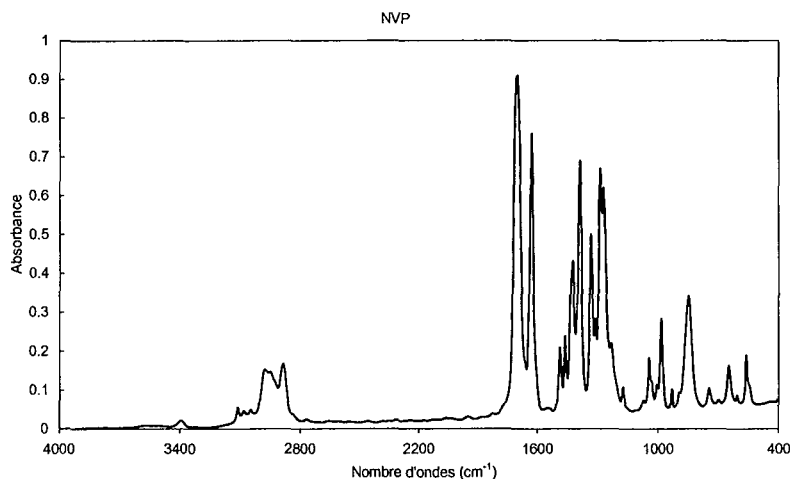


Figure 1 : spectre IR de la N-vinylpyrrolidone

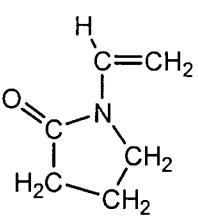
	attribution	bandes cm^{-1}
	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1628 \text{ cm}^{-1}$ $\gamma_{\text{CH}} = 982 \text{ cm}^{-1}$
	Amide [1] $\text{R}'\text{RNCO}$ Lactame	amide I: 1703 cm^{-1} ; 648 cm^{-1}
	CH_2	$\nu_{\text{C}-\text{C}} = 746 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{CH}} = 2976 \text{ cm}^{-1}$; 2884 cm^{-1}

Tableau 1 : analyse IR de la N-vinylpyrrolidone

b) Spectroscopie RMN ^1H

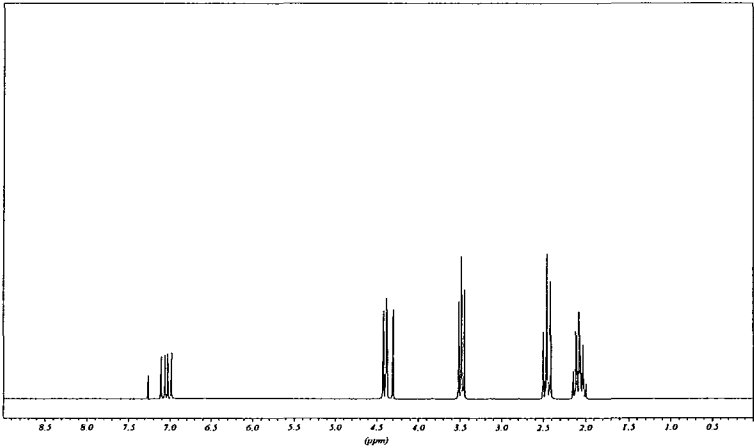


Figure 2 : spectre RMN ^1H de la N-vinylpyrrolidone dans CDCl_3

Le spectre proton correspond aux données rapportées par T. Hosono [2] et D.D. Eley [3].

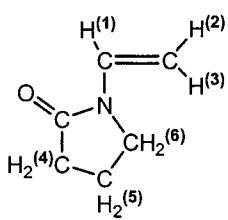
	type de proton	δ (ppm) - J (Hz)
	5	2,09 (m)
	4	2,45 (t) - $J_{4,5} = 7,7$
	6	3,48 (t) - $J_{5,6} = 6,9$
	2	4,34 (d) - $J_{1,2} = 16,1$
	3	4,40 (d) - $J_{1,3} = 8,8$
	1	7,04 (dd) - $J_{1,2} - J_{1,3}$

Tableau 2 : analyse RMN ^1H de la NVP dans CDCl_3
(m : multiplet, t : triplet, dd : doublet de doublet)

c) Spectroscopie RMN ^{13}C

Les déplacements chimiques sont attribués à l'aide des couplages et des tables de corrélation.

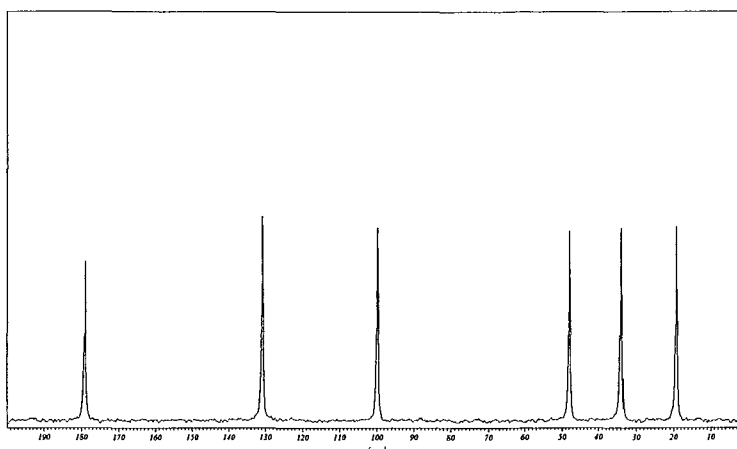


Figure 3 : spectre RMN ^{13}C de la N-vinylpyrrolidone dans D_2O

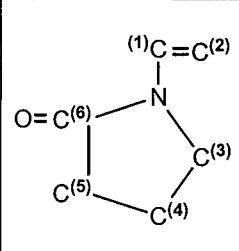
	type de carbone	δ (ppm)
	4	19,1 (s)
	5	33,8 (s)
	3	47,8 (s)
	2	99,7 (s)
	1	130,8 (s)
	6	178,9 (s)

Tableau 3 : analyse RMN ^{13}C de la N-vinylpyrrolidone (s : singulet)

I.II La N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide (DMA)

La N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide), DMA, pure à 99%, est un liquide visqueux ($M=170$ g/mol-ALDRICH) incolore, purifié par transfert sur paroi froide à pression réduite ($P=0,3$ mm Hg, $T=80^\circ\text{C}$). Elle est stockée à 6°C et conservée sous atmosphère inerte d'argon.

a) Spectroscopie I.R.

Le spectre est réalisé à partir d'un film liquide entre deux pastilles de KBr.

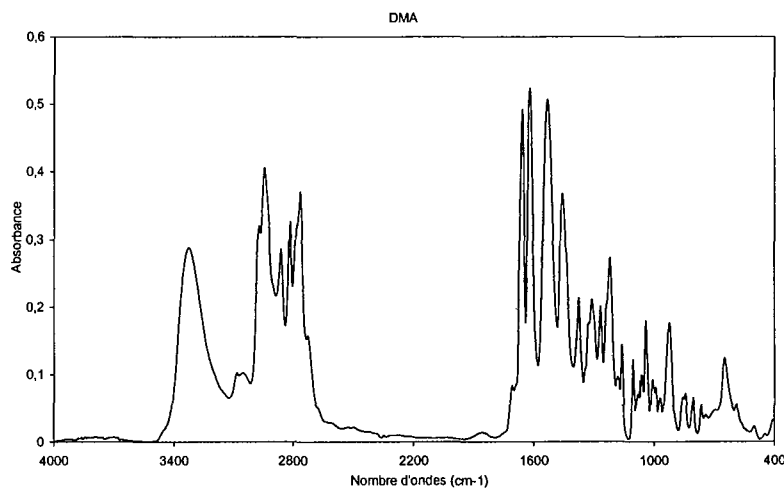
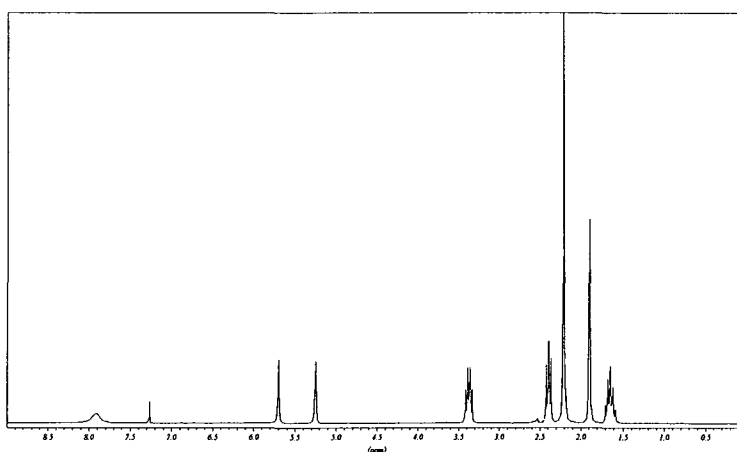


Figure 4 : spectre IR de la N-[3-(Diméthylamino)propyl]méthacrylamide)

$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array} $	attribution	bandes
	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1618 \text{ cm}^{-1}$ $\gamma_{\text{CH}} = 972 \text{ cm}^{-1}$ $\gamma_{\text{CH}} = 922 \text{ cm}^{-1}$
	amide CONH	$\nu_{\text{NH}} = 3325 \text{ cm}^{-1}$ amide I : 1657 cm^{-1} amide II : 1530 cm^{-1}
	Amine [1] $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$	$\nu_{\text{CN}} = 1156 \text{ cm}^{-1} ; 1100 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{N}(\text{CH}_3)_2} = 2815 \text{ cm}^{-1} ; 2764 \text{ cm}^{-1}$
	CH_2	$\nu_{\text{CH}} = 2859 \text{ cm}^{-1} ; 2943 \text{ cm}^{-1}$

Tableau 4 : analyse IR de la N-[3-(Diméthylamino)propyl]méthacrylamide)

b) Spectroscopie RMN ^1H Figure 5 : spectre RMN ^1H de la DMA dans CDCl_3 (m : multiplet, t : triplet, s : singulet)

$ \begin{array}{c} \text{H}^{(1)} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{CH}_3^{(3)} \\ \\ \text{H}^{(2)} \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}^{(4)} \\ \\ \text{CH}_2^{(5)} \\ \\ \text{H}_2^{(6)}\text{C}-\text{CH}_2^{(7)} \\ \\ \text{H}_3^{(8)}\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3^{(8)} \end{array} $	type de proton	δ (ppm) - J (Hz)
	6	1,64 (m)
	3	1,89 (s)
	8	2,2 (s)
	7	2,39 (t) - $J_{6,7} = 5,9$
	5	3,37 (m)
	2	5,25 (s)
		5,34 [4]
	1	5,70 (s)
		5,89 [4]
	4	7,91 (pic large)

Tableau 5 : analyse RMN ^1H de la N-[3-(Diméthylamino)propyl]méthacrylamide)
dans CDCl_3 (m : multiplet, t : triplet, s : singulet)

Les déplacements chimiques sont attribués à l'aide des couplages et des tables de corrélation. Le calcul pour H1 et H2 [4] a été fait pour lever le doute sur l'attribution.

Détails du calcul :

Les valeurs sont calculées d'après des corrélations d'effet de substitution rassemblées dans l'ouvrage de Silverstein et coll. [4].

Soit, $\begin{array}{c} R_{\text{cis}} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ R_{\text{trans}} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad R_{\text{gem}} \end{array}$. Nous avons $\delta_{\text{H}} = 5,25 + Z_{\text{gem}} + Z_{\text{cis}} + Z_{\text{trans}}$

Pour le proton H1 de la DMA

$R_{\text{cis}} = \text{CH}_3 \rightarrow Z_{\text{cis}} = -0,26$

$R_{\text{trans}} = \text{groupe C=ON} \rightarrow Z_{\text{trans}} = 0,35$

$R_{\text{gem}} = \text{H} \rightarrow Z_{\text{gem}} = 0$

et donc $\delta_{\text{H}} = 5,25 + Z_{\text{gem}} + Z_{\text{cis}} + Z_{\text{trans}} = 5,34$

Pour le proton H2 de la DMA

$R_{\text{cis}} = \text{groupe C=ON} \rightarrow Z_{\text{cis}} = 0,93$

$R_{\text{trans}} = \text{CH}_3 \rightarrow Z_{\text{trans}} = -0,29$

$R_{\text{gem}} = \text{H} \rightarrow Z_{\text{gem}} = 0$

et donc $\delta_{\text{H}} = 5,25 + Z_{\text{gem}} + Z_{\text{cis}} + Z_{\text{trans}} = 5,89$

c) Spectroscopie RMN ^{13}C

Les déplacements chimiques sont attribués à l'aide des couplages et des tables de corrélation.

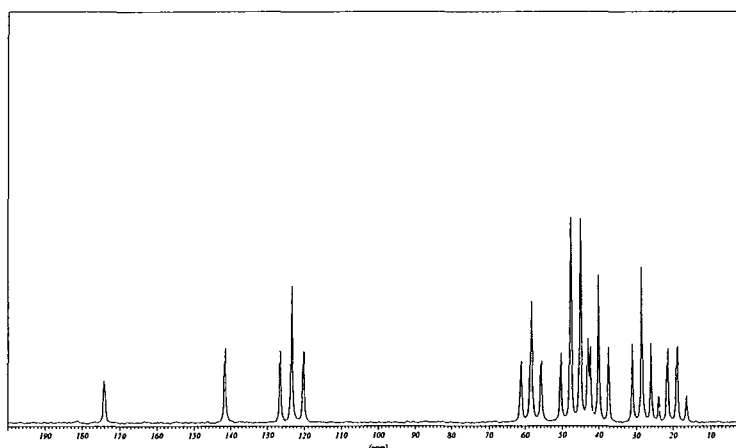


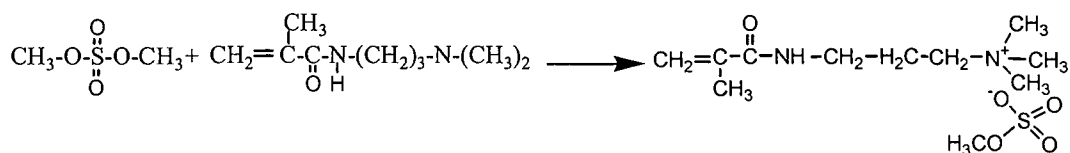
Figure 6 : spectre RMN ^{13}C de la N-[3-(Diméthylamino)propyl]méthacrylamide dans D_2O

	type de carbone	δ (ppm)
$\text{H}_2\text{C}^{(1)} = \text{C}^{(2)} - \text{C}^{(3)}\text{H}_3$	3	20,1 (s)
$\text{C}^{(4)} = \text{O}$	6	28,6 (s)
$\text{NH} - \text{C}^{(5)}\text{H}_2$	5	40,1 (s)
$\text{C}^{(6)}\text{H}_2$	8	46,2 (s)
$\text{C}^{(7)}\text{H}_3$	7	58,3 (s)
$\text{H}_3\text{C}^{(8)} - \text{N} - \text{C}^{(8)}\text{H}_3$	1	123,3 (s)
	2	141,4 (s)
	4	173,9 (s)

Tableau 6 : analyse RMN ^{13}C de la N-[3-(Diméthylamino)propyl]méthacrylamide (s : singulet)

II. Le méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio) propyl] methacrylamide (TMA)

Le méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio) propyl] methacrylamide est un sel d'ammonium quaternaire que nous appelons TMA par mesure de simplification. Il s'obtient par action du sulfate de diméthyle sur la DMA :



Dans un ballon de 100 ml, 40 ml de méthyléthylcétone, 6 ml de sulfate de diméthyle (0,0634 mole) et quelques milligrammes d'hydroquinone sont introduits. Cette dernière permet d'inhiber toute polymérisation. A température ambiante, sous forte agitation, 10 ml de DMA (0,0552 mole), goutte à goutte, sont ajoutées à ce mélange. La réaction est exothermique et démarre instantanément. La DMA est ajoutée au goutte à goutte afin d'éviter un échauffement trop important du ballon.

Le sel, le TMA formé, est un solide récupéré par filtration sur Büchner et séché dans une étuve sous vide à 40°C. Le produit sec est alors dissous à 40°C dans 30 ml d'isopropanol. Après dissolution complète, le récipient est plongé dans un bain d'eau glacée pendant 30 minutes pour permettre la recristallisation. Le produit est de nouveau filtré sur Büchner et séché dans une étuve sous vide à 40°C. Le rendement de la réaction est de 96%. Le sel récupéré est une poudre blanche (M=296 g/mol). Son point de fusion, mesuré sur banc de Kofler et par DSC est de 105°C.

II.1 Spectroscopie I.R.

Une pastille composée de TMA et de KBr sert à l'analyse IR.

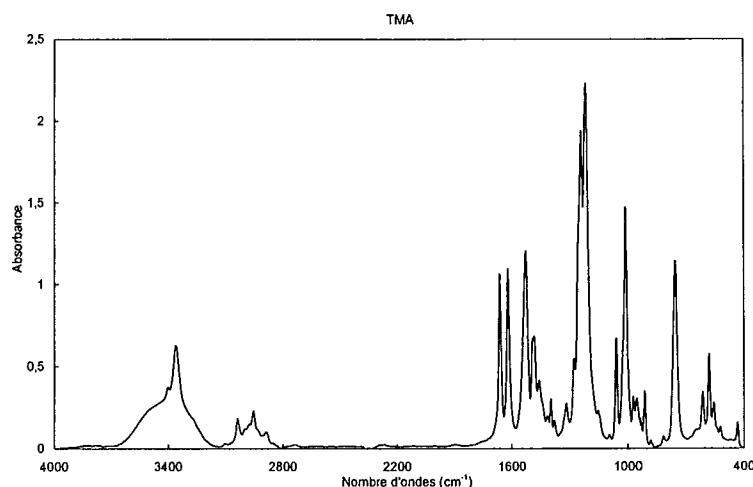


Figure 7 : spectre IR du sel quaternaire TMA

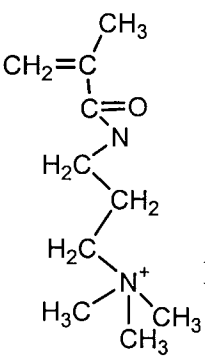
	attribution	bandes cm^{-1}
	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1619 \text{ cm}^{-1}$ $\gamma_{\text{CH}} = 971 \text{ cm}^{-1}, 955 \text{ cm}^{-1}$
	amide CONH	$\nu_{\text{NH}} = 3359 \text{ cm}^{-1}$ amide I : 1663 cm^{-1} amide II : 1526 cm^{-1}
	groupe ammonium $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2$ [5]	$\nu_{\text{CH}} = 3037 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C-N}^+} = 1010 \text{ cm}^{-1}$
	CH_2	$\gamma_{\text{C-C}} = 755 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{CH}} = 2854 \text{ cm}^{-1}, 2940 \text{ cm}^{-1}$

Tableau 7 : analyse I.R. du TMA

II.II Spectroscopie RMN ^1H

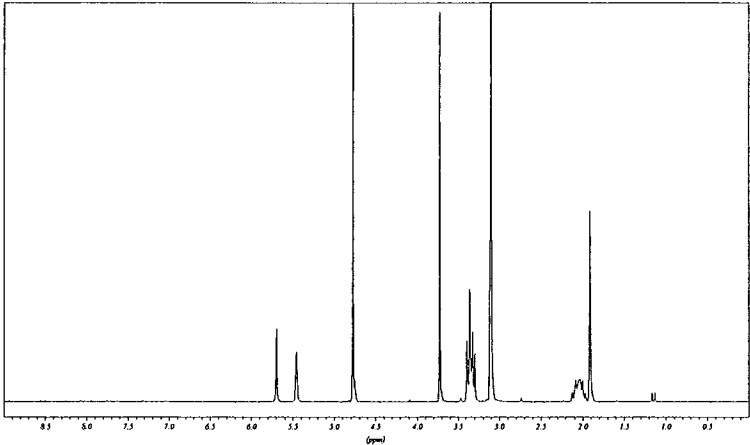


Figure 8 : spectre RMN ^1H du TMA dans D_2O

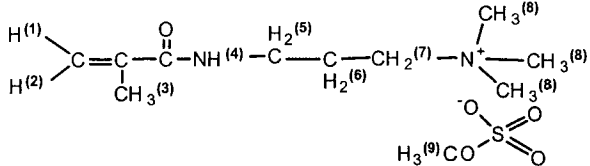
							
Type de proton	3	6	8	5, 7	9	2	1
δ (ppm)	1,91 (s)	2,04 (m)	3,10 (s)	3,33 (m)	3,71 (s)	5,46 (s) 5,34 [4]	5,70 (s) 5,89 [4]

Tableau 8 : analyse RMN ^1H du TMA (s : singulet, m : multiplet)

Le proton N-H n’apparaît pas en raison d’un échange protonique avec le solvant de RMN.

Les déplacements chimiques sont attribués à l'aide des couplages et des tables de corrélation. L'attribution des déplacements des protons « 1 » et « 2 » a été confirmé par des calculs à l'aide du Silverstein [4]. Nous trouvons des valeurs de 5,34 et 5,89 ppm pour ces protons. Un calcul similaire avait été fait pour l'acrylamide DMA.

II.III Spectroscopie RMN ^{13}C

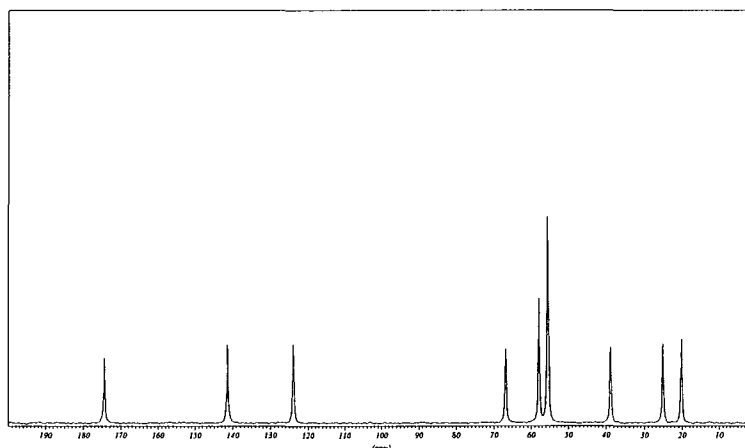


Figure 9 : spectre RMN ^{13}C du TMA

Les déplacements chimiques sont attribués à l'aide des couplages et des tables de corrélation.

	type de carbone	δ ppm
	3	20,1 (s)
	6	25,1 (s)
	5	38,7 (s)
	8	55,4 (s)
	9	57,8 (s)
	7	66,7 (s)
	1	123,9 (s)
	2	141,3 (s)
	4	174,3 (s)

Tableau 9 : analyse RMN ^{13}C du TMA (s : singulet) dans D_2O .

III. Les polymères

Toutes les polymérisations sont réalisées par voie radicalaire en solution, dans l'eau ou dans un solvant organique avec un taux de monomère de 10% en poids/volume de solvant. Elles sont amorcées par différents amorceurs de type diazoïque (ACVA, AIBN), persulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ou redox ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

Première étape d'une étude complexe dont l'un des buts est d'obtenir des films, la maîtrise des propriétés filmogènes des matériaux synthétisés est liée à la préparation de polymères possédant des indices limites de viscosité suffisamment élevés. Les conditions de synthèses retenues l'ont donc été non seulement au vu des rendements de polymérisations, mais aussi en fonction des indices limites de viscosité observés.

III.1 La poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP)

La polymérisation de la N-Vinylpyrrolidone est connue depuis longtemps [6-9]. Depuis 1945, le polymère suscite en effet beaucoup d'intérêt. La PVP est fortement polaire et hydrophile. La fonction amide tertiaire est à la base de ces propriétés particulières dues à son effet électro-attracteur. Ce groupe présente un environnement différent à chacune de ses extrémités ; d'un côté l'oxygène possède deux doublets électroniques bien dégagés alors que l'atome d'azote est entouré de deux groupes hydrocarbonés, un groupe méthylène et une liaison double. Cette fonction lactame tertiaire a donc un caractère aprotique dipolaire prononcé, c'est en particulier une base de Lewis assez forte. L'existence d'une interaction électronique du groupe vinyl insaturé avec le groupe amide adjacent modifie la distribution électronique de la liaison double et sa réactivité.

La PVP peut être préparée par diverses voies de synthèse : radicalaire, anionique, cationique [10]. Le monomère polymérise spontanément à 140°C et au-dessus.

Dans un réacteur de 25 ml, 2 grammes de NVP, 20 mg d'acide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique (0,4 % molaire) et 20 ml d'eau sont introduits. Le milieu réactionnel est dégazé en plongeant le réacteur dans l'azote liquide puis en le mettant sous pression réduite (1-2 mm Hg). L'opération est répétée plusieurs fois afin de s'assurer du dégazage puis le ballon est inerté à l'aide d'argon. Le réacteur est alors placé dans un bain d'huile thermostaté, à 68°C, sous agitation, pendant la durée choisie. A l'issue de ce temps, le polymère est précipité par introduction goutte à goutte de la solution dans l'acétone. Le polymère récupéré est séché sous vide à 60°C pendant 15 heures. Il peut alors être caractérisé.

1 Spectroscopie I.R.

Elle est réalisée sur un film mince déposé sur pastille de KBr par évaporation d'une solution de polymère dans l'éthanol suivi d'un séchage sous vide.

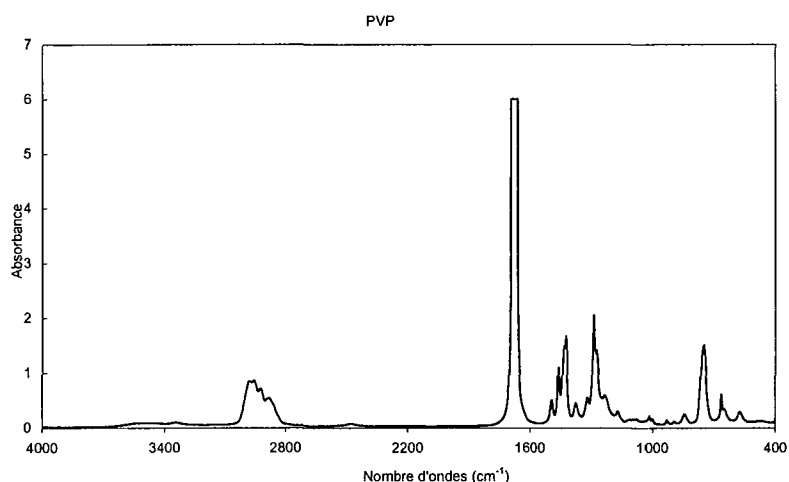


Figure 10 : spectre IR de la poly(N-vinylpyrrolidone)

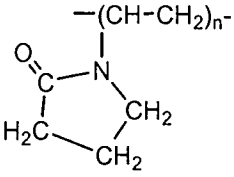
	attribution	bandes (cm ⁻¹)
	amide R'RNCO	amide I: $\nu = 1674 \text{ cm}^{-1}$
	CH ₂	$\nu_{\text{C-C}} = 750 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{CH}} = 2955 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CH}} = 2840 \text{ cm}^{-1}$
	CH	$\nu_{\text{CH asym}} = 1460 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{CH sym}} = 1493 \text{ cm}^{-1}$

Tableau 10 : analyse I.R. de la poly(N-vinylpyrrolidone)

2 Spectroscopie RMN ¹H

Le spectre de RMN ¹H est conforme aux données rapportées par D.D. Eley et al. [3].

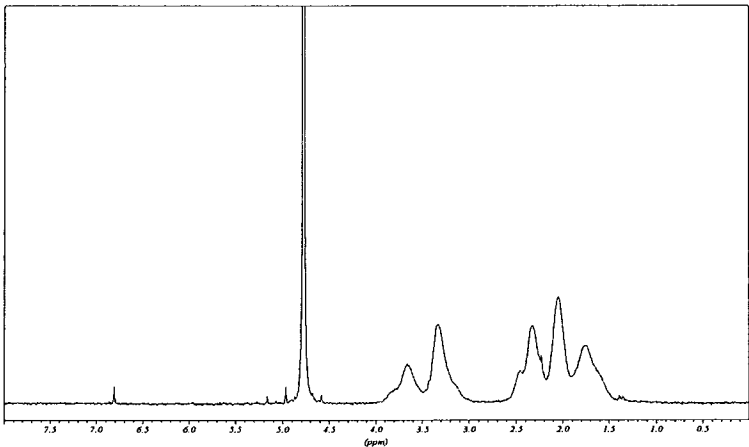


Figure 11 : spectre RMN ¹H de la poly(N-vinylpyrrolidone) dans D₂O

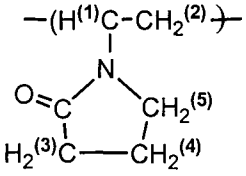
	type de proton	1	4	5	3	2
	δ (ppm)	1,75 (m)	2,04 (m)	2,22 - 2,45 (m)	3,33 (m)	3,66 (m)

Tableau 11 : analyse RMN ¹H de la poly(N-vinylpyrrolidone) (m :massif)

3 Spectroscopie RMN ^{13}C

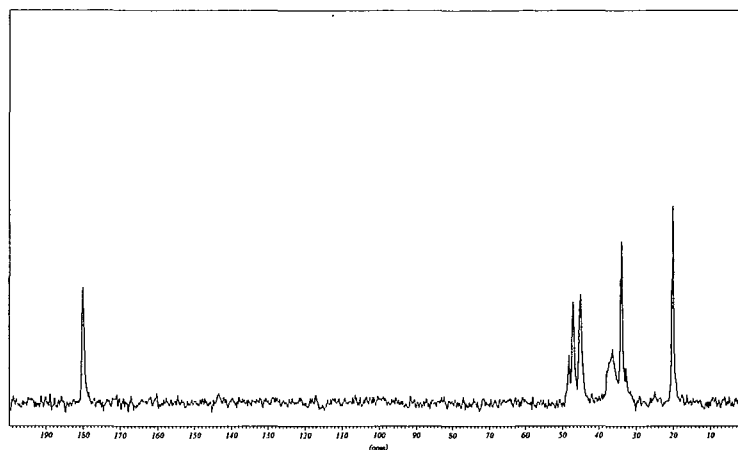


Figure 12 : spectre RMN ^{13}C de la poly(N-vinylpyrrolidone) dans D_2O

	type de carbone	4	5	2	3	1	1	6
	δ (ppm)	20,0 (s)	33,7 (d)	36,2 (m)	44,9 (s)	46,9 (s)	48,1 (s)	180,1 (s)

Tableau 12 : analyse RMN ^{13}C de la poly(N-vinylpyrrolidone) (s : singulet, d : doublet, m : massif)

D'après le spectre de RMN ^{13}C , nous obtenons deux pics proches à 46,9 et 48,1 ppm. Il semble y avoir un pic de plus. Or, d'après le spectre J-modulé, ces pics correspondent à deux carbones portant un nombre impair de proton : c'est à dire le carbone « 1 ». L'apparition d'une bande supplémentaire, liée au pic minoritaire, peut être dû soit à une polymérisation de la NVP qui ne se serait pas déroulé suivant le schéma « tête-queue », mais plutôt suivant le schéma « tête-tête » et « queue-queue » d'une part, ou à la tacticité du polymère d'autre part.

4 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire, effectuée par le CNRS à Vernaison fournit les résultats suivants :

	C %	H %	N %	O %
Analyse élémentaire	55,34	7,76	10,79	20,14
% théorique attendu	64,8	8,2	12,6	14,4

Tableau 13 : analyse élémentaire de la PVP

Les différences entre les valeurs obtenues par analyse élémentaire et d'après la formule chimique du polymère, sont liées au caractère hygroscopique de la PVP. La valeur donnée du pourcentage d'hydrogène est forcément sous estimé : avec l'ajout d'un nombre z quelconque d'eau, nous devrions avoir un pourcentage d'hydrogène supérieur à 8,2 dans tous les cas. En nous renseignant alors sur ces différences de valeurs auprès du Centre d'Analyse, nous apprenons que les valeurs de l'hydrogène et de l'oxygène étaient sous-estimées.

III.II Le poly(méthyle sulfate de N-[3-(triméthylammonio) propyl]) méthacrylamide (poly(TMA))

Le mode opératoire pour cette synthèse est le même que celui utilisé pour la PVP. Pour ce nouveau matériau, la synthèse du polymère est étudiée en fonction du solvant de synthèse (aqueux ou organique), de la température, et des amorceurs.

Le solvant de synthèse décide du choix de l'amorceur : l'ACVA, le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ étant utilisé en milieux aqueux alors que l'AIBN est utilisé en milieu organique. L'utilisation des amorceurs redox permet la diminution de la température de synthèse : les synthèses en présence d'ACVA et d'AIBN sont faites à 68°C tandis que les synthèses en présence d'amorceurs redox sont réalisées à 50°C .

1 Spectroscopie I.R.

Une pastille composée de KBR et de poly(TMA) sert à l'analyse IR.

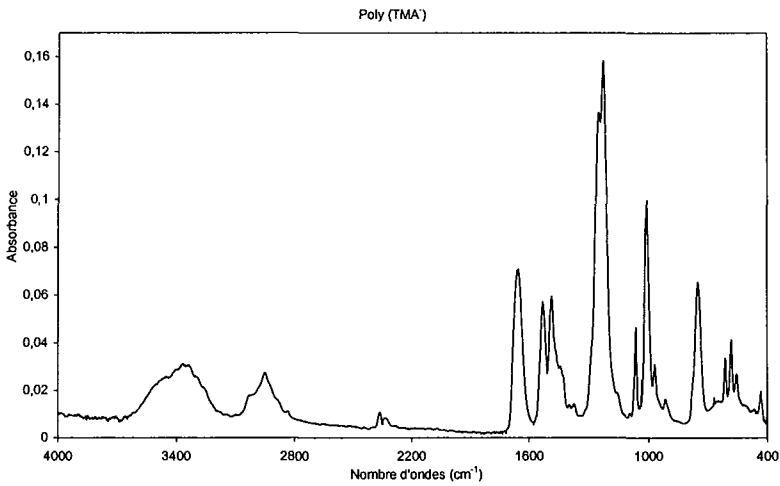


Figure 13 : spectre IR du poly(TMA)

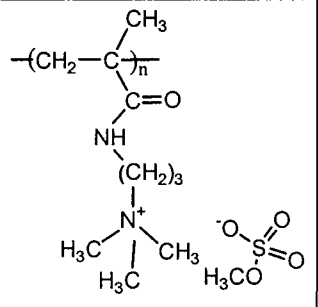
	attribution	bandes (cm^{-1})
	amide CONH	$\nu_{\text{NH}} = 3452 \text{ cm}^{-1}$ amide I : 1647 cm^{-1} amide II : 1531 cm^{-1}
	ammonium $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2$	$\nu_{\text{CH}} = 3030 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C-N}^+} = 1008 \text{ cm}^{-1}$
	CH_2	$\nu_{\text{C-H}} = 2954 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C-C}} = 755 \text{ cm}^{-1}$

Tableau 14 : analyse IR du poly(TMA)

2 Spectroscopie RMN ^1H

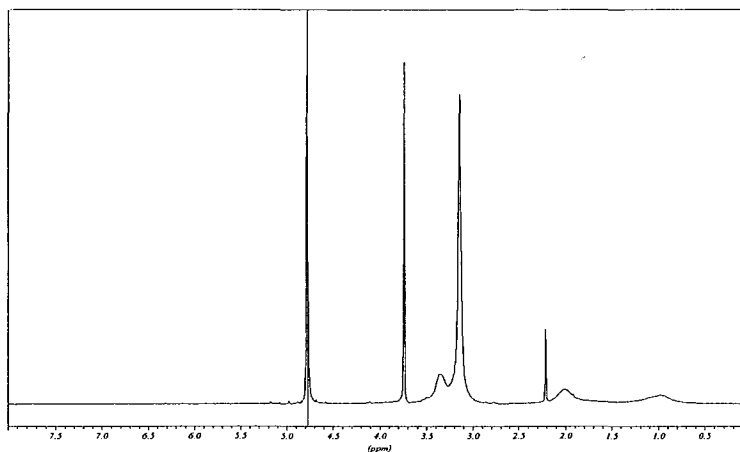


Figure 14 : spectre RMN ^1H du poly(TMA) dans D_2O

$ \begin{array}{c} \text{CH}_3^{(2)} \\ \\ \text{---}(\text{H}_2\text{C}^{(1)}-\text{C})_n\text{---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{NH}^{(3)} \\ \\ \text{CH}_2^{(4)} \\ \\ \text{H}_2^{(5)}\text{C} \\ \\ \text{CH}_2^{(6)} \\ \\ \text{H}_3^{(7)}\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_3^{(7)} \\ \\ \text{CH}_3^{(7)} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{S}-\text{O} \\ \quad \\ \text{O}^- \quad \text{OCH}_3^{(8)} \end{array} $	type de proton	δ (ppm)
	1 - 2	0,97 (m)
	5	2,03 (m)
	7	3,16 (m)
	4 - 6	3,35 (m)
	8	3,75 (s)

Tableau 15 : analyse RMN ^1H du poly(TMA) (m : massif, s : singulet)

Le proton N-H n'apparaît pas car le polymère est dissout dans l'eau deutérée pour l'analyse RMN.

3 Spectroscopie RMN ^{13}C

L'attribution du spectre RMN ^{13}C a été réalisée grâce à la comparaison du spectre obtenu avec celui du monomère précurseur, le TMA.

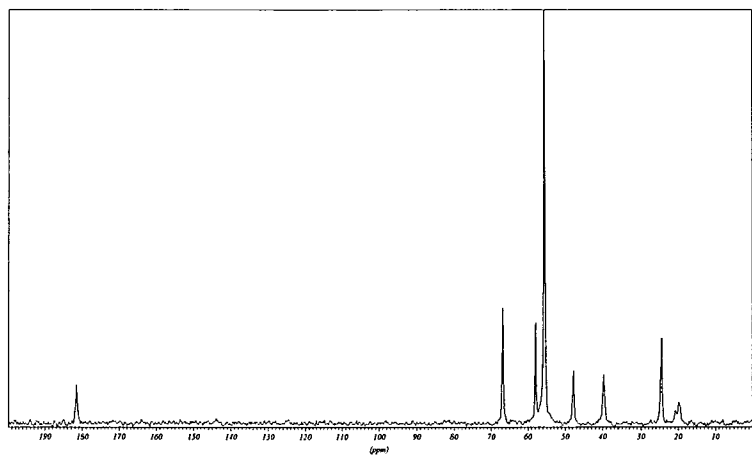


Figure 15 : spectre RMN ¹³C du poly(TMA) dans D₂O

	type de carbone	δ ppm
	3	19,7 (m)
	6	24,3 (d)
	1	39,5 (m)
	2	47,6 (s)
	5 - 8	55,4 (m)
	9	57,8 (m)
	7	66,7 (m)
	4	181,5 (m)

Tableau 16 : analyse RMN ¹³C du poly(TMA) (m : massif, s : singulet, d : doublet)

III.III Le poly(N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide) (poly(DMA))

Le mode opératoire pour cette synthèse est le même que celui utilisé pour la PVP.

1 Spectroscopie IR

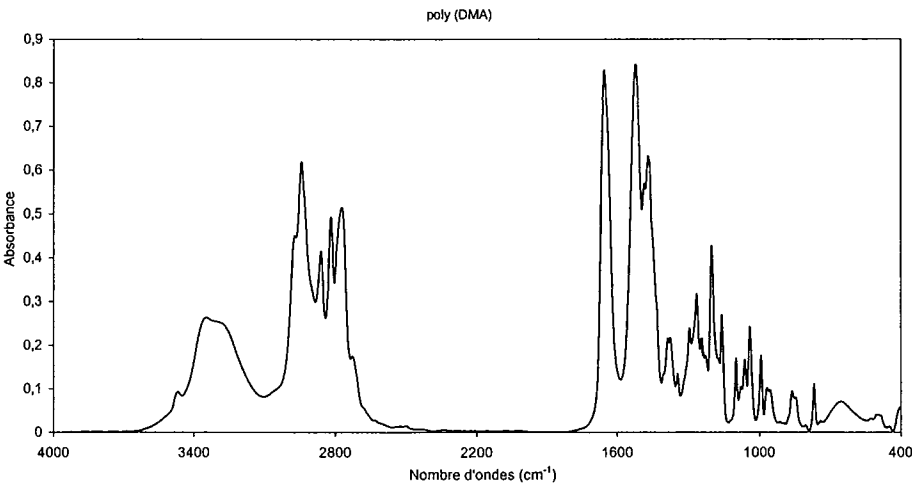


Figure 16 : spectre IR du poly(N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide)

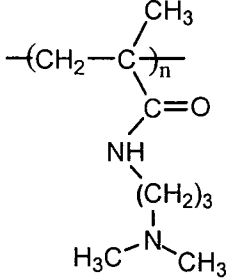
	attribution	bandes
	amide CONH	$\nu_{\text{NH}} = 3347\text{-}3468\text{ cm}^{-1}$ amide I : 1655 cm^{-1} amide II : 1521 cm^{-1}
	Amine (CH ₃) ₂ NCH ₂ [1]	$\nu_{\text{CN}} = 1159\text{ cm}^{-1}$; 1099 cm^{-1} $\nu_{\text{N(CH}_3)_2} = 2817\text{ cm}^{-1}$; 2771 cm^{-1}
	CH ₂	$\nu_{\text{CH}} = 2859\text{ cm}^{-1}$; 2942 cm^{-1}

Tableau 17 : analyse IR du poly(N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide)

2 Spectroscopie RMN ¹H

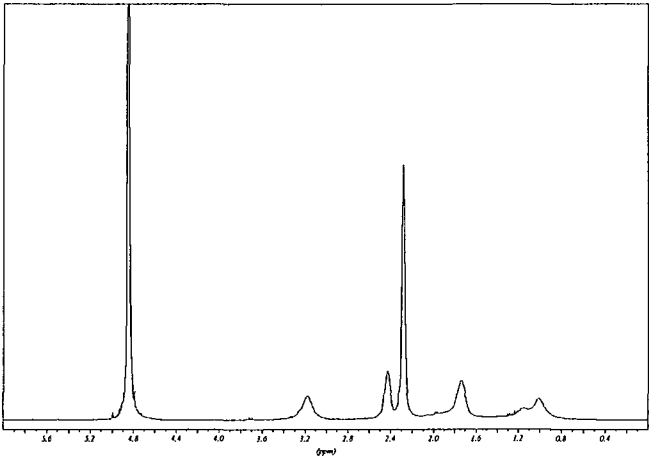


Figure 17 : spectre RMN ¹H du poly(N-[3-(Diméthylamino)propyl]méthacrylamide) dans D₂O

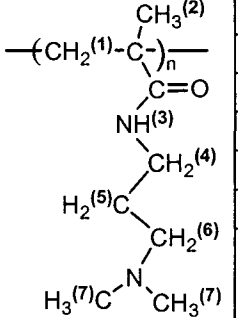
	type de proton	δ (ppm)
	1 – 2	0,95
	5	1,64
	7	2,23
	6	2,39
	4	3,39
	3	7,88

Tableau 18 : analyse RMN ¹H du poly(N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide) dans D₂O

3 Spectroscopie RMN ^{13}C

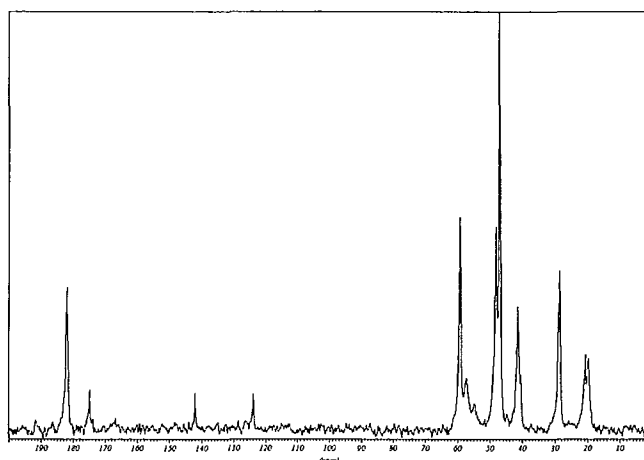


Figure 18 : : spectre RMN ^{13}C du poly(DMA) dans D_2O

$ \begin{array}{c} \text{C}^{(3)}\text{H}_3 \\ \\ -(\text{H}_2\text{C}^{(1)}-\text{C}^{(2)}-)_n- \\ \\ \text{C}^{(4)}=\text{O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}^{(5)}\text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}^{(6)}-\text{C}^{(7)}\text{H}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}^{(8)}-\text{N}-\text{CH}_3^{(8)} \end{array} $	type de carbone	δ (ppm)
	3	20,5 (s)
	6	28,2 (s)
	5	41,2 (s)
	8	46,8 (s)
	2	47,9 (s)
	7	57,2 (s)
	1	59,1 (s)
	4	181,9 (s)

Tableau 19 : analyse RMN ^{13}C du poly(N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide)) dans D_2O (s :singulet)

IV. Les copolymères

Toutes les synthèses de copolymères sont réalisées par voie radicalaire en solution, dans l'eau ou dans un solvant organique avec un taux de monomère de 10% en poids/volume de solvant. Elles sont amorcées par l'ACVA.

IV.1 Le poly(N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide)-co-N-vinylpyrrolidone (copo(DMA-NVP))

Le mode opératoire mis en oeuvre pour ce copolymère est similaire à celui du copo(TMA-NVP). Le copo(DMA-NVP) est obtenue par copolymérisation de la DMA avec la NVP par voie radicalaire dans l'eau à 68°C avec 0,1% molaire d'acide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique.

1 Spectroscopie IR

L'analyse IR est réalisée partir d'une pastille de KBr.

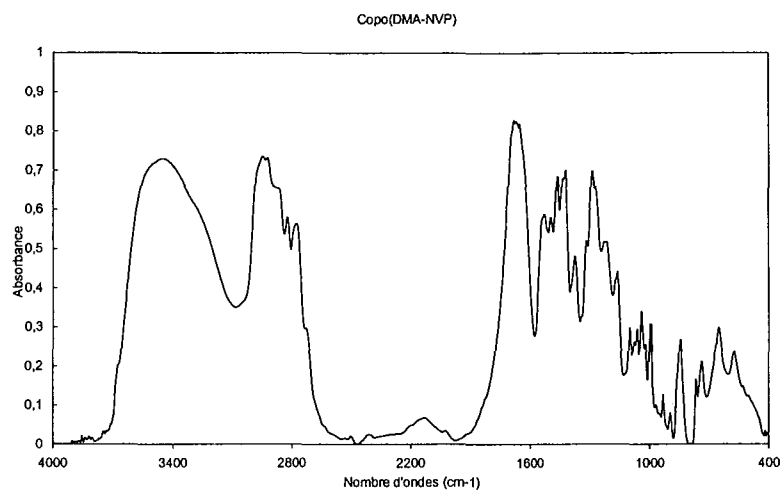


Figure 19 : spectre IR d'un poly(N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide)-co-N-vinylpyrrolidone)

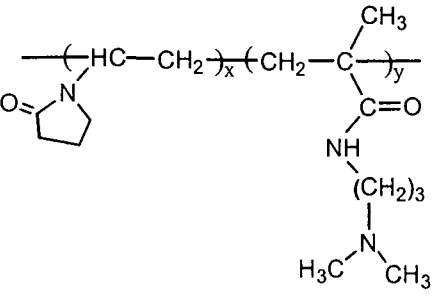
	attribution	bandes (cm ⁻¹)
	amide CONH	amide I = 1684 cm ⁻¹ amide II = 1524 cm ⁻¹ ν _{NH} = 3444 cm ⁻¹
	CH ₂	ν _{CH} = 2949 cm ⁻¹
	CH	ν _{CH} = 1422 – 1461 cm ⁻¹
	amine (CH ₃) ₂ NCH ₂	ν _{N(CH3)2} = 2776-2822 cm ⁻¹ ν _{CN} = 1099 – 1160 cm ⁻¹

Tableau 20 : analyse IR d'un poly(N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide)-co-N-vinylpyrrolidone)

2 Spectroscopie RMN ¹H

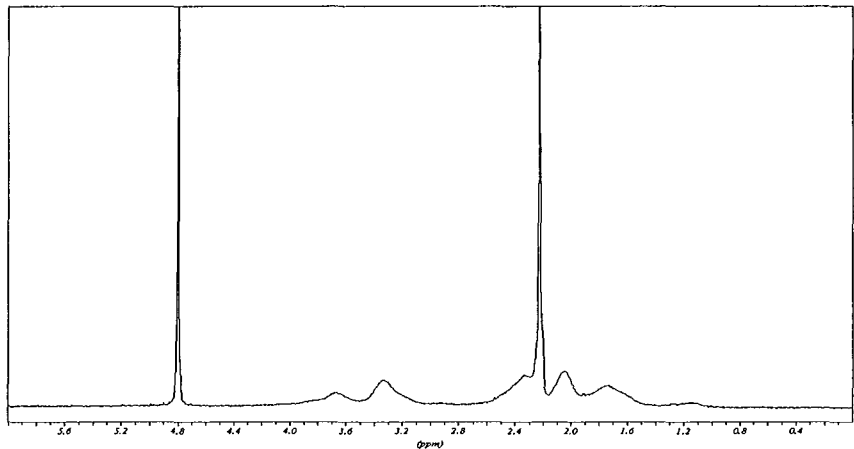


Figure 20 : spectre RMN ¹H d'un copo(DMA-NVP) dans D₂O

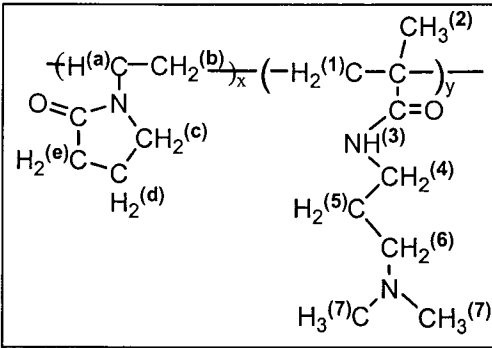
	type de proton	δ (ppm)
	1 – 2	1,06 (m)
	a – 5	1,65 (m)
	d	1,98 (m)
	c - 7	2,19 (s)
	6	2,31 (m)
	e - 4	3,26 (m)
	b	3,60 (m)

Tableau 21 : analyse RMN ¹H d'un copo(DMA-NVP) dans D₂O (s : singulet, m : massif)

L'analyse ayant été faite dans l'eau deutérée, il n'apparaît pas de déplacement chimique autour de 7,2 ppm pour le proton NH.

3 Spectroscopie RMN ¹³C

Le spectre est analysé par comparaison avec les spectres des deux homopolymères, PVP et poly(TMA).

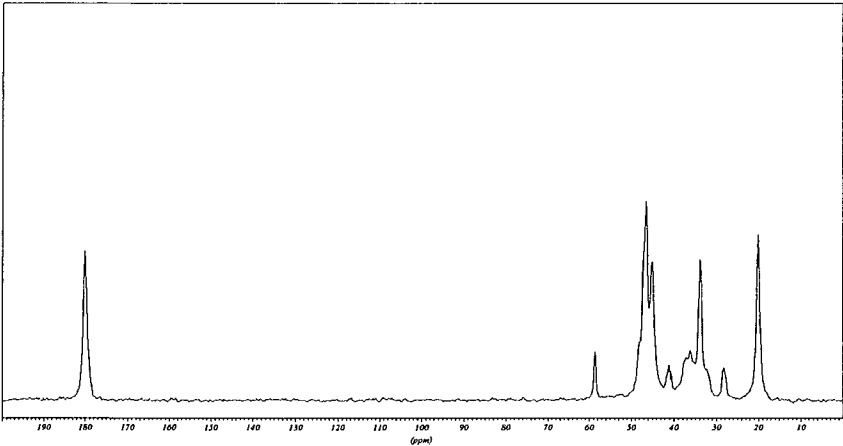


Figure 21 : spectre RMN ¹³C d'un copo(DMA-NVP) dans D₂O

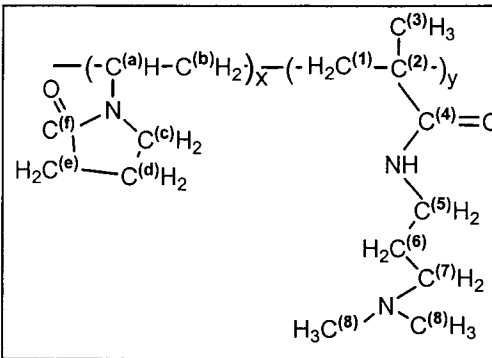
	type de carbone	δ (p pm)
	d - 3	20 (s)
	6	28,3 (s)
	b - e	33,8 (m)
	5	41,1 (s)
	1 – 8	45 (s)
	a – c - 2	46,3 (s)
	7	58,6 (s)
	f - 4	180,1 (s)

Tableau 22 : analyse RMN ¹³C d'un copo(DMA-NVP) dans D₂O (s : singulet, m : massif)

A partir des spectres RMN ¹³C du copo(DMA-NVP), nous pouvons parvenir à quantifier les motifs de DMA et de NVP constituant le copolymère.

IV.II Le poly(méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio)propyl]methacrylamide-co-N-vinylpyrrolidone) (copo(TMA-NVP))

Le mode opératoire mis en œuvre pour la synthèse des copolymères est similaire à celui mis en œuvre pour les homopolymères. Nous travaillons à une concentration en poids de monomère de 11%, à 68°C en présence d'ACVA à différentes concentrations molaires initiales

1 Spectroscopie I.R.

L'analyse IR du copolymère est réalisée à partir d'une pastille de KBr contenant 2% en poids du copolymère.

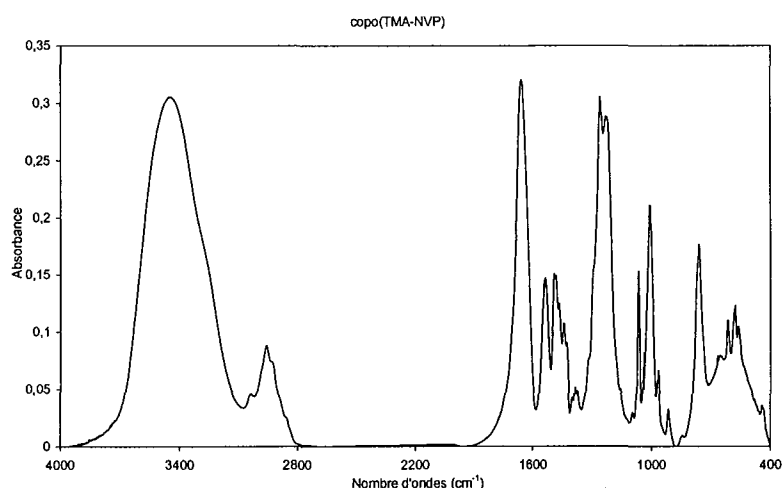


Figure 22 : spectre IR d'un copo(TMA-NVP)

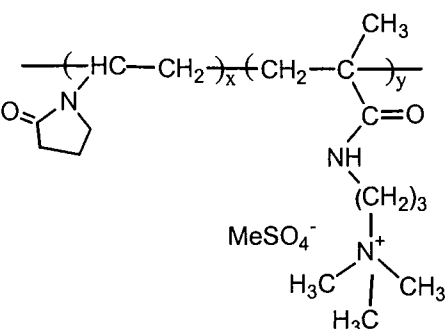
	attribution	bandes (cm ⁻¹)
	amide CONH	$\nu_{\text{NH}} = 3448 \text{ cm}^{-1}$ amide I : 1659 cm^{-1} amide II : 1535 cm^{-1}
	Ammonium (CH ₃) ₃ N ⁺ CH ₂ [4, 5]	$\nu_{\text{CH}} = 3030 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C-N}^+} = 1008 \text{ cm}^{-1}$
	CH ₂	$\nu_{\text{C-C}} = 760 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C-H}} = 2959 \text{ cm}^{-1}$
	CH	$\nu_{\text{CH sym}} = 1491 \text{ cm}^{-1}$

Tableau 23 : analyse IR d'un copo(TMA-NVP)

Nous retrouvons les bandes caractéristiques des deux homopolymères des motifs du matériau. Nous n'observons plus la bande ν_{CH} de la PVP à 1460 cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation assymétrique. Entre les attributions du copolymère copo(TMA-NVP) les bandes entre 1300 et 1500 cm^{-1} ont de grandes similitudes (cf. Figure 13).

2 Spectroscopie RMN ¹H

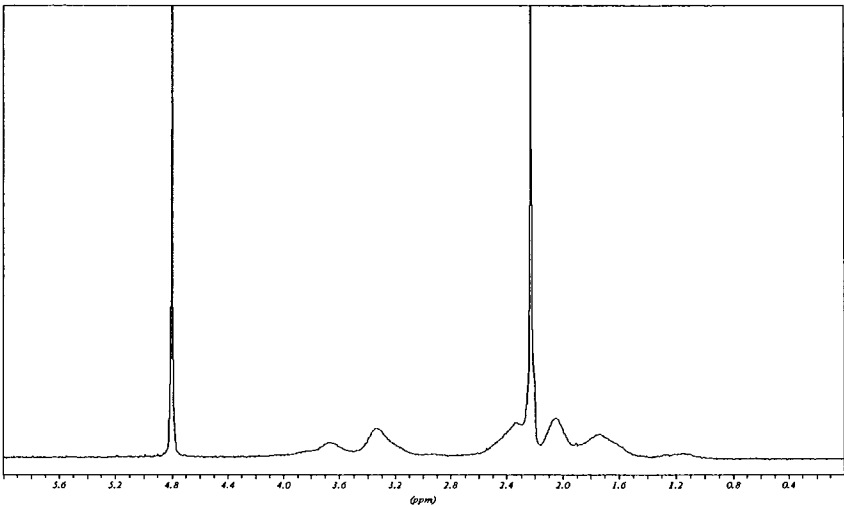


Figure 23 : spectre RMN ¹H d'un copo(TMA-NVP) dans D₂O (F_{TMA}=0,15)

	type de proton	δ (ppm)
	1 - 2	1,12 (mc)
	a	1,34 (m)
	d, 5	2,01 (m)
	E	2,42 (m)
	7	3,12 (s)
	b, c, 4, 6	3,50 (mc)
	8	3,71 (s)

Tableau 24 : analyse RMN ¹H d'un copo(TMA-NVP) (mc : massif complexe, m : multiplet, s : singulet)
(F_{TMA}=0,15)

Le proton sur l'azote de la chaîne linéaire n'apparaît pas en raison du solvant (D₂O) utilisé.

3 Spectroscopie RMN ¹³C

Il convient de distinguer de manière précise les bandes caractéristiques des deux motifs du copolymère, constitué d'une part des motifs de la NVP et d'autre part des motifs de la TMA. En fonction du taux d'incorporation des motifs de l'un des monomères de départ, les bandes sont plus ou moins intenses ou plus ou moins dissociées. Le spectre du copolymère est analysé par comparaison avec les spectres des deux homopolymères.

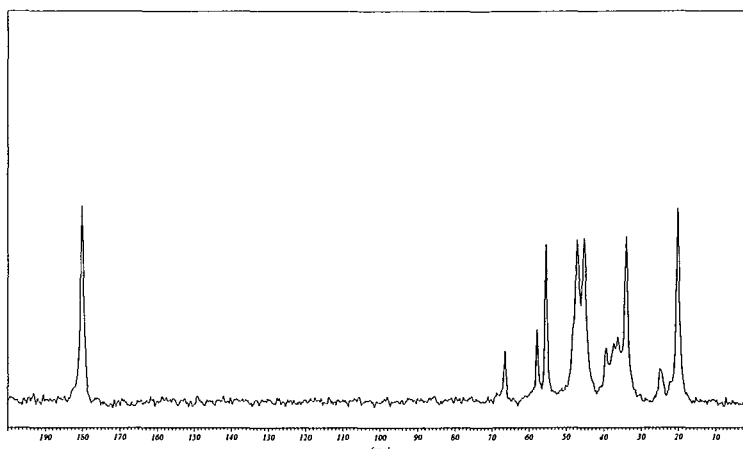


Figure 24 : spectre RMN ^{13}C d'un copo(TMA-NVP) dans D_2O

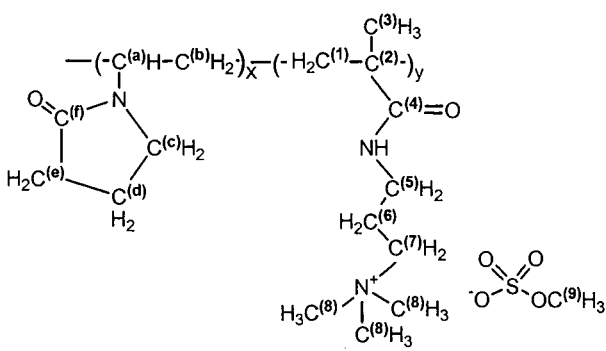
	type de carbone	δ (ppm)
	3 - d	20,1 (s)
	6	24,8 (m)
	e	33,0 (s)
	b	34,3 (s)
	1	39,8 (s)
	2 - a - c	46,9 (mc)
	5 - 8	55,8 (s)
	9	58,2 (s)
	7	66,9 (s)
	4	179,9 (s)
	f	181,2 (s)

Tableau 25 : analyse RMN ^{13}C du copo(TMA-NVP) (s : singulet, m : massif, mc : massif complexe)

Nous retrouvons les mêmes valeurs de déplacement pour les carbones des deux motifs, sauf pour les carbones « b » et « c » du motif de la NVP qui ont des valeurs de déplacement qui diminuent de 1,9 pour le carbone « b » (passe de 36,2 à 34,3 ppm) tandis que le déplacement du carbone « c » passe de 44,9 à 46,9 ppm.

Nous pouvons quantifier le taux d'incorporation de chacun des motifs, car d'après l'analyse de la RMN du ^{13}C , nous pouvons comparer l'intégration du pic du carbone 7 ($\delta = 66,9$ ppm) provenant du motif de la TMA avec celle du massif des deux pics à 33 et 34,3 ppm qui correspondent aux carbones « e » et « b » du motif de la NVP. Nous pouvons ainsi évaluer la fraction molaire de TMA dans le copolymère (cf. Chapitre Matériels et Méthodes). L'attribution des pics des carbones « 4 » et « f » se fait en considérant les aires respectives de chacun des pics. Cette attribution est en accord avec celle donnée dans l'article de Rivas [11].

V. Films de polymères

Les films de polymères sont obtenus à partir de solutions de polymères à 3% en poids en moyenne. Les polymères synthétisés sont fortement hygroscopiques, les solutions de polymère peuvent être préparées dans l'eau ou dans le méthanol : ce dernier ayant l'avantage

de nécessiter des temps d'évaporation beaucoup plus courts que l'eau, permet d'obtenir des films plus rapidement.

Dans 30 ml de solvant approprié, sous faible agitation à température ambiante, 1 gramme de matériau (copolymère ou mélange de polymère) est dissout. L'homogénéisation ainsi que la solubilisation complète du matériau nécessitent quelques heures. Les solutions sont ensuite filtrées sur membrane millipore (Osmonics) en nylon à 5 μm de diamètre de pores. Cette filtration permet d'éliminer les micro-gels qui se seraient formés ou les impuretés de type poussières. La solution ainsi filtrée est coulée sur un moule en téflon ($\varnothing = 12\text{ cm}$). Afin de s'assurer de l'horizontalité du moule, ce dernier est déposé sur un plateau à trois pieds, dont la planéité vérifiée par un niveau à bulle, est réglable à l'aide de deux vis micrométriques.

Traitement thermique des films

Après évaporation du solvant, trois heures pour le méthanol à température ambiante, et 72 heures pour l'eau à 50°C, le film est décollé du support. Il est ensuite séché dans une étuve sous vide à 100°C pendant 60 minutes, puis traité à 180°C (réticulation chimique) pendant 90 minutes. Après retour à une température de l'ordre de 25°C, le film est prêt à l'emploi. L'épaisseur du film est mesurée à l'aide d'un micromètre de précision (Roch-Lunéville- $e=1\mu\text{m}$) en différents points: nous obtenons des films d'épaisseur moyenne de l'ordre de 95 μm . Les différences d'épaisseur mesurées sur un même film n'excèdent pas 5 à 6 μm .

VI. Sorption

La sorption en phase vapeur a été étudiée avec les composés purs suivants : éthanol et ETBE sur la gamme complète d'activité de ces solvants. En phase liquide, les mesures de sorption ont été réalisées sur le mélange binaire EtOH/ETBE, qui a fait l'objet de plusieurs études dans la littérature. Nous n'avons pas pu étudier ce mélange sur la gamme d'activité complète: dans l'éthanol pur (ou dans le mélange binaire à forte activité d'éthanol.

VII. Pervaporation

Cinq mélanges alcool/éther ont été étudiés :

- | | |
|---|----------------------------|
| • Le mélange éthanol/Ethyl tertiobutyl ether: | EtOH/ETBE, |
| • Le mélange éthanol/di-isopropyléther : | EtOH/iPr ₂ O, |
| • Le mélange éthanol/tert-butyl-méthyl ether: | EtOH/MTBE, |
| • Le mélange éthanol/di-isopropyléther : | MeOH/iPr ₂ O, |
| • Le mélange 2-Propanol/di-isopropyléther : | 2-PrOH/iPr ₂ O. |

Le Tableau 26 résume les caractéristiques de ces solvants.

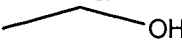
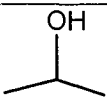
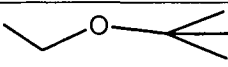
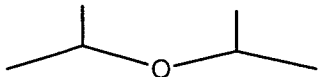
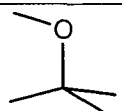
	M (g/mol)	d (kg/m ³)	T _{eb} (°C)	Formule développée
EtOH	46	789	78,3	
MeOH	32	791 (30	64,6	
2-PrOH	60,1	785	82,4	
ETBE	102,18	720,93	72,85	
iPr2O	102,176	724	68,5	
MTBE	88,15	741	55,2	

Tableau 26 : caractéristiques des solvants utilisés pour l'étude des transports pervaporatifs

L'ETBE, fourni par l'Institut Français du Pétrole, est distillé deux fois sur sodium afin d'éliminer les impuretés protiques initiales (eau, alcools...). En effet, la teneur en eau, dans l'ETBE brut fourni par l'IFP peut avoisiner les 2% en poids. Après distillation, l'ETBE est conservé sur tamis moléculaire.

Tous les autres solvants utilisés en pervaporation sont habituellement réservés à l'analyse et leur teneur en eau n'excède pas 0,1% en poids, excepté dans les cas des alcools les plus polaires comme le MeOH et EtOH où elle peut atteindre 0,4% en poids, d'après l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

VIII. Références

1. **Socrates, G.** *Infrared Characteristic Group Frequencies* **A Wiley-Interscience** p.53 (1980)
2. **T. Hosono, S. Tsuchiya, and H. Matsumaru** *Molecular complex formation between N-vinyl-2-pyrrolidone and ajmaline* **Chem. Pharm. bull.** 27 p.58 (1979)
3. **D.D. Eley, M.J. Hey, and B.L. Winterringham** *Nuclear magnetic relaxation in aqueous solutions of vinylpyrrolidone and polyvinylpyrrolidone* **J. Solution Chem.** 5 p.787 (1976)
4. **R.M. Silverstein, G. C. Bassler, and T.C. Morrill** *Spectrometric Identification of Organic Compounds* **Jonh Wiley & Sons, Inc. Fifth Edition** (1991)
5. **S.C. Varma, et al.** *Synthesis of 3-trimethylammonium-(1,2 propanediol) iodide and its incorporation in polyurethane cationomers* **Polym. Comm** 31 p.11-15 (1990)
6. **H. Fikentscher and K. Herrle** *Polyvinylpyrrolidone* **Mod. Plast.** 23 p.157 (1945)
7. **Breitenbach, J.W.** *Polymerisation and Polymers of N-VinylPyrrolidone* **Journal of Polymer Science, XXIII** p.949-953 (1957)
8. **E. Senogles and R. Thomas** *Polymerization kinetics of N-Vinyl Pyrrolidone* **J. Polymer Sci. Symposium.** 49 p.203-210 (1975)
9. **Dr. Gordon and M. Kline** *Polyvinylpyrrolidone* **Technical Section** (1945)

10. **Tomalia, D.A.** *N-vinylpyrrolidone. Functional Monomers: Their Preparation, Polymerization and Application*-R.H. Eds., **Marcel Dekker, New-York** 2 (132) (1974)
11. **B.L. Rivas, et al.** *Water-soluble copolymers of 1-vinyl-2-pyrrolidone and acrylamide derivatives: synthesis, characterization, and metal binding capability studied by liquid-phase polymer-based retention technique* **J. Appl. Polym. Sci.** 72 p.741-750 (1999)

Conclusion générale

Sur la base d'une problématique industrielle, réaliser la séparation liquide-liquide à moindre coût d'un azéotrope, nous avons étudié, d'un point de vue plus fondamental qu'appliqué, comment il était possible de développer de nouveaux matériaux polymères performants pour effectuer le fractionnement de mélanges de type alcool-éther en utilisant une technologie à membranes denses, la pervaporation.

Mettant à profit les résultats de la littérature ouverte qui montraient l'intérêt tout particulier des matériaux filmogènes contenant des sites basiques de type base de Lewis, nous avons réalisé la synthèse et l'étude de deux types de structures associant les motifs pyrrolidinone et méthacrylamide de N,N-diméthylaminopropyle au sein de copolymères ou de mélanges d'homopolymères; le motif méthacrylamide a été choisi pour moduler le taux de site pyrrolidinone, incapable à lui seul de conduire à des matériaux filmogènes de propriétés intéressantes.

Le travail de synthèse a tout d'abord été structuré autour de la préparation de copolymères de NVP et méthacrylamide de N,N-diméthylaminopropyle par polymérisation radicalaire en milieu aqueux en ayant comme double objectif le contrôle de la microstructure et l'obtention de copolymères de masses molaires moyennes suffisamment fortes pour obtenir des matériaux filmogènes.

Afin de mettre au point de tels matériaux, trois monomères ont été principalement utilisés, la N-vinyl-pyrrolidinone (NVP), la N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide (DMA) et son dérivé salin N-méthylé, le méthyl sulfate de N-[3-(triméthylammonio)propyl]méthacrylamide (TMA). Ce dernier monomère a été synthétisé lors de ce travail à partir du monomère commercial méthacrylamide précédemment cité.

Comme contrainte supplémentaire, il faut également noter la nécessité de synthétiser des quantités de matériaux suffisantes pour satisfaire aux études physico-chimiques de sorption et de pervaporation.

Le premier objectif a été facilement atteint par l'étude des rapports de réactivité conduite à différents taux de conversion, rapports déterminés selon une procédure originale tenant compte de l'avancement de la réaction. Les résultats obtenus ont fait apparaître des rapports de réactivité extrêmement différents pour la NVP et l'acrylamide DMA induisant une dérive très rapide de la composition initiale du mélange des monomères : cette dérive est due essentiellement à une tendance forte du méthacrylamide à homopolymériser ; l'utilisation en copolymérisation du sel de cette acrylamide, le TMA, a par ailleurs conduit à des rapports de réactivité similaires aux précédents, favorisant la formation de microstructures séquencées.

Cet état de faits a par conséquent limité fortement l'intérêt intrinsèque de la synthèse de copolymères puisque, pour préparer un matériau de microstructure donnée, il fallait borner la copolymérisation à des taux de conversion très petits. Toutefois en utilisant de faibles proportions de monomères dans le mélange initial, il a été possible d'obtenir des copolymères ayant une distribution assez homogène des motifs DMA ou TMA dans les chaînes.

L'existence de cette difficulté a du même coup conduit à examiner la possibilité d'utiliser directement des mélanges d'homopolymères pour moduler la composition des matériaux en

sites pyrrolidinone et méthacrylamide. Ainsi, de façon complémentaire, la synthèse des homopolymères correspondant, PVP, poly(DMA) et poly(TMA), a été effectuée selon un protocole expérimental analogue.

En optimisant les conditions de polymérisation, le second objectif correspondant à l'obtention de fortes masses molaires moyennes en nombre a aussi été atteint pour les homopolymères comme pour les copolymères, copo(NVP-DMA) et copo(NVP-TMA), aboutissant à la préparation de films dans chaque cas. Cependant l'utilisation des films contenant des motifs de DMA n'a pas été possible à ce stade de l'étude : les films trop cassants se sont avérés inexploitable en pervaporation. Utilisant alors des mélanges d'homopolymères de N-vinyl-pyrrolidinone (NVP) et de méthyl-sulfate de N-[3-(triméthylammino)propyl] méthacrylamide (TMA), des films de propriétés mécaniques sensiblement meilleures ont pu être obtenus pour les études physico-chimiques suivantes.

Ainsi, il a été possible de préparer deux types de structures permettant d'avoir des matériaux de composition évolutive en sites pyrrolidinone et méthacrylamide : une structure de type copolymère de microstructure bien définie et une structure de type mélange d'homopolymères permettant de faire varier simplement le rapport des deux sites physico-chimiques ciblés.

Plusieurs mélanges binaires de composition différente en homopolymères de NVP et de TMA ont été utilisés pour la préparation de films de composition volumique variant de 12 à 62% en poly(TMA). A partir des caractérisations effectuées, notamment optiques, calorimétriques et mécaniques, le degré de miscibilité de ces homopolymères est apparu important et satisfaisant pour nos études ; une seule température de transition vitreuse a été détectée pour ces mélanges, qui donnent aussi des films transparents et plus résistants mécaniquement que l'homopolymère TMA. Cependant aucune mesure spécifique n'a été effectuée pour quantifier le degré réel de miscibilité. Par rapport aux résultats publiés, il ressort de ce travail de synthèse une bien meilleure compréhension de la copolymérisation des systèmes NVP/DMA et NVP/TMA et la possibilité de préparer simplement des films de composition variable à partir des homopolymères .

Le second temps fort du travail effectué correspond à la caractérisation physico-chimique du transport effectué sur la base des études de sorption isothermes et de séparation par pervaporation. Il a requis l'obtention préalable de films stables chimiquement dans les milieux d'étude alcools-éther.

En effet, dès les premiers tests de gonflements et de solubilité, il est apparu que les films de copolymères ou d'homopolymères étaient incompatibles avec une utilisation directe en pervaporation car ils perdaient leurs propriétés mécaniques au contact de mélanges riches en alcool. Attendu, ce problème a été résolu en effectuant des traitements thermiques provoquant une réticulation chimique des structures. Selon les caractéristiques effectuées et la fonctionnalité chimique des films, l'hypothèse d'un pontage chimique dû aux motifs méthacrylamide a été avancée ; en effet seuls les matériaux contenant des motifs DMA ou TMA sont effectivement réticulés dans les conditions utilisées.

Classiquement, l'étude des propriétés de transport sélectif a été effectuée par caractérisation de l'étape de sorption réalisée à partir des isothermes obtenues avec les corps purs en phase vapeur ou leurs mélanges en phase liquide. L'analyse des résultats a montré pour tous les matériaux préparés une très forte affinité pour l'espèce protique, conséquence de la présence directe des motifs pyrrolidinone.

Le rôle des sites méthacrylamide quaternisé est par contre plus complexe. En effet dans la série des films préparés à partir des homopolymères, NVP et TMA, ils n'induisent aucune affinité supplémentaire : l'augmentation du taux de TMA s'accompagne d'une forte diminution de la sorption d'alcool. En revanche, régulièrement répartis dans les chaînes d'un copolymère, les sites TMA augmentent la polarité moyenne de la microstructure, ce qui se traduit en phase vapeur, par une capacité de sorption d'éthanol supérieure à celle obtenue avec un mélange d'homopolymères ayant le même taux de TMA.

Par comparaison des résultats obtenus à partir des systèmes binaires et ternaires, il a été observé d'une part que les taux d'alcool sorbé étaient fortement diminués en présence d'éthers peu polaires (ETBE et iPr_2O) et corrélativement que la sorption d'éther était manifestement beaucoup plus dépendante de l'activité thermodynamique de l'alcool présent dans le ternaire que de sa propre activité. Ces résultats ont été interprétés sur la base d'un phénomène de synergie de sorption : l'éther, ayant peu d'affinité pour le matériau de base, voit son aptitude à se sorber dans le polymère complètement modifiée en présence d'alcool.

Par ailleurs, la prise en compte de la microstructure des matériaux, correspondant à la variation du taux de TMA et à la distribution des sites dans les structures, a permis de mettre en lumière le rôle prédominant du motif TMA tant du point de vue quantitatif sur le niveau de sorption d'alcool que du point de vue qualitatif sur la sélectivité des matériaux.

L'analyse de ces résultats expérimentaux se trouve par ailleurs confortée par l'étude théorique des modèles de sorption corrélatifs testés. En effet, les cadres théoriques comme le modèle classique de Flory-Huggins, sont inaptes à rendre correctement compte des résultats enregistrés. Seul, le modèle ENSIC qui suppose la possibilité d'interactions physico-chimiques particulières entre molécules de sorbant a permis un ajustement correct de nos données concernant le mélange modèle EtOH-ETBE.

Les systèmes binaires étudiés par les modèles prédictifs que sont UNIQUAC et UNIQUAC HB donnent de bonnes modélisations pour l'éthanol et l'ETBE. Ils ont permis de déterminer les paramètres indispensables à l'application des modèles UNIQUAC semi-prédictifs pour les systèmes ternaires étudiés ; ces derniers furent très bien corrélés en dépit des différentes incertitudes provenant des données issues des systèmes binaires. Les phénomènes de couplage entre l'éthanol et l'ETBE apparaissant dans les systèmes ternaires ont été mis en évidence à partir d'une activité en éthanol de 0,64 par l'étude du facteur de couplage. L'étude des systèmes ternaires par le modèle UNIQUAC et ses dérivés doit prendre en compte non seulement l'aspect des systèmes binaires isolés, et des interactions entre les

solvants du mélange à séparer (qui peuvent induire des effets de synergie non-négligeables) mais aussi les données liées à la conformation des solvants dans les mélanges à séparer.

Enfin l'étude du transport pervaporatif a, à la fois, confirmé les observations et interprétations faites au niveau de la sorption, mais aussi, permis de mettre en lumière le rôle du phénomène de diffusion qui semble liée essentiellement au volume moléculaire des espèces diffusantes, à leur polarité et aux caractéristiques du réseau macromoléculaire

L'augmentation des flux de perméation peut être reliée à l'accroissement de la polarité et à la diminution du volume stérique des molécules d'alcool ; mais l'effet stérique sur les flux de perméation est toutefois prédominant. Par ailleurs les effets de synergie, dépendant de chacun des composés du mélange, sont d'autant plus importants, que l'alcool est polaire. Enfin l'influence de l'éther dans la séparation des mélanges éthanol/éthers a été étudiée, montrant que la structure de l'éther a un rôle prépondérant sur les résultats de la séparation.

D'un point de vue fondamental, la comparaison des propriétés de transport des films de type copolymère statistique et les mélanges d'homopolymères fait ressortir que l'utilisation de films sous forme de mélange d'homopolymères est intéressante car elle permet d'obtenir des flux de perméation très élevés. Par ailleurs la répartition plus hétérogène des sites de TMA favorisant la diffusion de l'éthanol à travers les films, permet d'avoir des flux partiels d'alcool plus forts sans perte de sélectivité significative.

Comparativement aux résultats connus, les matériaux synthétisés apparaissent comme étant des candidats prometteurs pour l'élaboration de nouvelles membranes très performantes pour la séparation alcool-éther. A notre connaissance, les performances de ces films sont en effet meilleures que celles des autres matériaux polymères connus.

En terme de perspectives, il faudrait d'abord améliorer la résistance mécanique des films qui est assez mauvaise dans les solvants purs, alcools polaires ou éthers peu polaires. Deux moyens peuvent être suggérés:

- l'utilisation d'un support poreux, permettant le renfort mécanique de la couche active de façon analogue à la création des membranes de type composite,
- l'association de copolymères TMA-pyrrolidinone aux homopolymères poly(TMA) et PVP qui, améliorant leur compatibilité, devrait conduire à des matériaux de propriétés mécaniques renforcées.

Enfin il serait intéressant de tester les performances de ces matériaux vis-à-vis d'un autre type de mélanges difficiles à fractionner comme les mélanges aromatique / alcane; compte tenu des affinités physico-chimiques mises en évidence dans ce travail, la sélectivité de pervaporation pour des structures aromatiques polarisables devrait être très grande.

Annexe A

Valeurs des résultats de sorption et de pervaporation

Film A**mélange de PVP (95% molaire) et de poly(TMA) (5% molaire)**

Activité éthanol dans la vapeur	Gonflement en EtOH (%)
0	0
0,15	$6 \pm 0,12$
0,25	$12,4 \pm 0,02$
0,3	$17,4 \pm 0,35$
0,4	$28,2 \pm 0,9$
0,5	$48,3 \pm 1,5$
0,65	$149,7 \pm 7$

Tableau 1 : sorption en phase vapeur pure d'EtOH du Film A à 50°C

Activité ETBE dans la vapeur	Gonflement en ETBE (%)
0	0
0,33	$0,9 \pm 0,02$
0,58	$2,3 \pm 0,05$
0,73	$3,7 \pm 0,08$
0,82	$4,7 \pm 0,1$
0,95	$6,9 \pm 0,14$

Tableau 2 : sorption en phase vapeur pure d'ETBE du Film A à 50°C

Activité éthanol dans le liquide	Gonflement en EtOH (%)
0	0
0,24	$15,6 \pm 1,5$
0,49	$30,5 \pm 2,4$
0,64	$46,1 \pm 3,2$

Tableau 3 : sorption en phase liquide mélange EtOH/ETBE du Film A à 50°C

Activité ETBE dans le liquide	Gonflement en ETBE (%)
0,92	$0,5 \pm 0,5$
0,786	$3,2 \pm 2$
0,68	$10,5 \pm 5$

Tableau 4 : sorption en phase liquide mélange EtOH/ETBE du Film A à 50°C

Température (°C)	C % massique en alcool dans la charge	Flux partiel en EtOH $J_{5\mu m}$ en $kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	C' % massique alcool dans perméat
54	20	19 ± 2	94 ± 1
54	16	$9,4 \pm 1$	92 ± 1
40	20	$12,7 \pm 1,3$	92 ± 1
30	20	$8,8 \pm 0,9$	93 ± 1

Tableau 5 : résultats de pervaporation du Film A pour le mélange EtOH/ETBE

Température (°C)	C % massique en alcool dans la charge	Flux partiel en EtOH $J_{5\mu m}$ en $kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	C' % massique alcool dans perméat
50	10	$3,5 \pm 0,4$	94 ± 1
50	16	$8,8 \pm 0,8$	91 ± 1
50,5	20	$12,4 \pm 1,2$	92 ± 1
30	20	$7,7 \pm 0,8$	90 ± 1
41	20	$10,8 \pm 0,1$	90 ± 1

Tableau 6 : résultats de pervaporation du Film A pour le mélange EtOH/di-isopropyl-éther

Température (°C)	C % massique en alcool dans la charge	Flux partiel en EtOH $J_{5\mu m}$ en $kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	C' % massique alcool dans perméat
50	20	$12 \pm 1,2$	94 ± 1
50	16	9 ± 1	95 ± 1
50	10	$5 \pm 0,5$	95 ± 1
30	20	$8,4 \pm 0,9$	94 ± 1
40	20	$10,2 \pm 1$	94 ± 1

Tableau 7 : résultats de pervaporation du Film A pour le mélange MeOH/di-isopropyl-éther

Température (°C)	C % massique en alcool dans la charge	Flux partiel en EtOH $J_{5\mu m}$ en $kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	C' % massique alcool dans perméat
30	20	$3,4 \pm 0,4$	68 ± 1
40	20	$5,1 \pm 0,5$	66 ± 1
50	20	$7,1 \pm 0,7$	67 ± 1

Tableau 8 : résultats de pervaporation du Film A pour le mélange propan-2-ol/di-isopropyl-éther**Film B****mélange de PVP (85% molaire) et de poly(TMA) (15% molaire)**

Activité éthanol dans la vapeur	Gonflement en EtOH (%)
0	0
0,25	$3,4 \pm 0,07$
0,4	$8,2 \pm 0,02$
0,5	$13,2 \pm 0,3$
0,65	$27 \pm 0,5$
0,8	$70,5 \pm 2$
0,85	$111,6 \pm 2$

Tableau 9 : sorption en phase vapeur pure d'EtOH du Film B à 50°C

Activité ETBE dans la vapeur	Gonflement en ETBE (%)
0	0
0,33	$0,8 \pm 0,02$
0,58	$2,1 \pm 0,06$
0,73	$3,3 \pm 0,1$
0,82	$4,3 \pm 0,2$
0,95	$6,2 \pm 0,3$

Tableau 10 : sorption en phase vapeur pure d'ETBE du Film B à 50°C

Activité éthanol dans le liquide	Gonflement en EtOH (%)
0	0
0,24	$5,7 \pm 0,06$
0,49	$23,5 \pm 0,2$

Tableau 11 : sorption en phase liquide mélange EtOH/ETBE du Film B à 50°C

Activité ETBE dans le liquide	Gonflement en ETBE (%)
0,92	$0,05 \pm 0,05$
0,786	$0,2 \pm 0,2$

Tableau 12 : sorption en phase liquide mélange EtOH/ETBE du Film B à 50°C

Température (°C)	C % massique en alcool dans la charge	Flux partiel en EtOH J_{sum} en $kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	C' % massique alcool dans perméat
50	20	$9,3 \pm 1$	96 ± 1
50	16	$5,6 \pm 0,06$	92 ± 1
50	10	$1,7 \pm 0,1$	94 ± 1
41,5	20	$6,3 \pm 0,6$	96 ± 1
32	20	$5,3 \pm 0,5$	97 ± 1

Tableau 13 : résultats de pervaporation du Film B pour le mélange EtOH/ETBE

Température (°C)	C % massique en alcool dans la charge	Flux partiel en EtOH J_{sum} en $kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	C' % massique alcool dans perméat
50	20	$11,5 \pm 1$	87 ± 1
50	16	$7,7 \pm 0,8$	91 ± 1
50	10	$2,3 \pm 0,2$	90 ± 1
41	20	$7,4 \pm 0,7$	77 ± 1
32	20	$6,5 \pm 0,7$	77 ± 1

Tableau 14 : résultats de pervaporation du Film B pour le mélange EtOH/di-isopropyl-éther**Film C****mélange de PVP (75% molaire) et de poly(TMA) (25% molaire)**

Activité éthanol dans la vapeur	Gonflement (%)
0	0
0,4	$2,2 \pm 0,2$
0,85	$28 \pm 0,6$
0,6	$6,5 \pm 0,2$
0,75	$14,8 \pm 0,4$
0,9	38 ± 2

Tableau 15 : sorption en phase vapeur pure d'EtOH du Film C à 50°C

Activité ETBE dans la vapeur	Gonflement (%)
0	0
0,6	$2,3 \pm 0,05$
0,81	$3,8 \pm 0,08$
0,72	$4,9 \pm 0,1$
0,97	$5,6 \pm 0,1$

Tableau 16 : sorption en phase vapeur pure d'ETBE du Film C à 50°C

Activité éthanol dans le liquide	Gonflement partiel en éthanol (%)
0,24	$7,5 \pm 0,8$
0,49	$14 \pm 0,1$
0,83	$35 \pm 0,4$

Tableau 17 : sorption en phase liquide mélange EtOH/ETBE du Film C à 50°C

Activité ETBE dans le liquide	Gonflement (%)
0,92	$0,2 \pm 0,2$
0,79	$0,6 \pm 0,6$
0,68	$2,2 \pm 2,2$

Tableau 18 : sorption en phase liquide mélange EtOH/ETBE du Film C à 50°C

Température (°C)	C % massique en alcool dans la charge	Flux partiel en EtOH $J_{5\mu m}$ en $kg.h^{-1}.m^{-2}$	C' % massique alcool dans perméat
50	30	$9,1 \pm 1$	95 ± 1
50	20	$5,9 \pm 0,6$	97 ± 1
50	16	$3,3 \pm 0,3$	95 ± 1
50	10	$1,4 \pm 0,1$	95 ± 1
30	20	$2,5 \pm 0,3$	89 ± 1
40	20	$4,5 \pm 0,5$	92 ± 1

Tableau 19 : résultats de pervaporation du Film C pour le mélange EtOH/ETBE

Température (°C)	C % massique en alcool dans la charge	Flux partiel en EtOH $J_{5\mu m}$ en $kg.h^{-1}.m^{-2}$	C' % massique alcool dans perméat
50	16	$2,6 \pm 0,3$	93 ± 1
50	10	$1,5 \pm 0,2$	94 ± 1
62	20	$3,9 \pm 0,4$	74 ± 1
50,5	20	$3,9 \pm 0,4$	86 ± 1

Tableau 20 : résultats de pervaporation du Film C pour le mélange EtOH/di-isopropyl-éther

Température (°C)	C % massique en alcool dans la charge	Flux partiel en EtOH $J_{5\mu m}$ en $kg.h^{-1}.m^{-2}$	C' % massique alcool dans perméat
50	10	$7,2 \pm 0,7$	61 ± 1
50	16	$10,2 \pm 1$	66 ± 1
50	20	$22,5 \pm 2$	69 ± 1
40	20	$15 \pm 1,5$	68 ± 1
30	20	$11,8 \pm 2$	67 ± 1

Tableau 21 : résultats de pervaporation du Film C pour le mélange EtOH/MTBE**Film D****Mélange de PVP (60% molaire) et de poly(TMA) (40% molaire)**

Température (°C)	C % massique en alcool dans la charge	Flux partiel en EtOH $J_{5\mu m}$ en $kg.h^{-1}.m^{-2}$	C' % massique alcool dans perméat
50	20	$2,4 \pm 0,2$	99 ± 1
50	16	$1,2 \pm 0,1$	99 ± 1
50	10	$0,8 \pm 0,08$	99 ± 1
50	5	$0,4 \pm 0,04$	99 ± 1
60	20	$1,6 \pm 0,2$	99 ± 1
30	20	$0,5 \pm 0,05$	99 ± 1

Tableau 22 : résultats de pervaporation du Film D pour le mélange EtOH/di-isopropyl-éther

Température (°C)	C % massique en alcool dans la charge	Flux partiel en EtOH $J_{5\mu m}$ en $kg.h^{-1}.m^{-2}$	C' % massique alcool dans perméat
32	20	$0,5 \pm 0,05$	99 ± 1
41,5	20	$1 \pm 0,1$	90 ± 1

Tableau 23 : résultats de pervaporation du Film D pour le mélange EtOH/ETBE

Copo(TMA-NVP)**copolymère de NVP et de TMA : 15 % molaire TMA - 85 % molaire NVP**

Activité éthanol dans la vapeur	Gonflement (%)
0	0
0,1	1,4 ± 0,07
0,15	2,2 ± 0,1
0,2	3,4 ± 0,2
0,25	4,6 ± 0,2
0,32	7,8 ± 0,4
0,4	13 ± 0,7
0,46	22,8 ± 1,1
0,61	135 ± 6,8

Tableau 24 : sorption en phase vapeur pure d'EtOH du Copo(TMA-NVP) à 50°C

Activité ETBE dans la vapeur	Gonflement (%)
0	0
0,6	0,3 ± 0,03
0,8	0,6 ± 0,06
0,92	0,7 ± 0,07
0,97	0,8 ± 0,08

Tableau 25 : sorption en phase vapeur pure d'ETBE du Copo(TMA-NVP) à 50°C

Activité éthanol dans le liquide	Gonflement partiel en éthanol (%)
0	0
0,5	12,2 ± 1,2
0,6	53,4 ± 5

Tableau 26 : sorption en phase liquide mélange EtOH/ETBE du Copo(TMA-NVP) à 50°C

Activité ETBE dans le liquide	Gonflement (%)
0,8	0,5 ± 0,05
0,7	6,8 ± 0,7

Tableau 27 : sorption en phase liquide mélange EtOH/ETBE du Copo(TMA-NVP) à 50°C

Température (°C)	C % massique en alcool dans la charge	Flux partiel en EtOH J_{sum} en $kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	C' % massique alcool dans perméat
20	20	1,4 ± 0,1	99 ± 1
32	20	1,9 ± 0,2	99 ± 1
50	30	5,2 ± 0,5	92 ± 1
50	20	3,2 ± 0,3	93 ± 1
50	16	1,3 ± 0,1	97 ± 1
50	10	1 ± 0,1	98 ± 1
50	5	0,3 ± 0,03	99 ± 1
42	20	2,6 ± 0,2	99 ± 1

Tableau 28 : résultats de pervaporation du copo(TMA-NVP) pour le mélange EtOH/ETBE

Annexe B

Etalonnage du chromatographe d'exclusion stérique

Soient :

- m_1 : fraction massique du solvant « 1 » dans le mélange
- m_2 : fraction massique du solvant « 2 » dans le mélange
- S_1 : aire obtenue par le chromatographe liée au pic du solvant « 1 »
- S_2 : aire obtenue par le chromatographe liée au pic du solvant « 2 »

On veut relier l'aire des pics des solvants à leur fraction dans le mélange injecté dans la colonne. Si on pose $\frac{S_1}{S_2} = f\left(\frac{m_1}{m_2}\right)$, $\frac{S_1}{S_2} = Y$ et $\frac{m_1}{m_2} = X$, on a : $Y = \alpha \cdot X$, ou encore $\frac{S_1}{S_2} = \alpha \frac{m_1}{m_2}$.

Or dans un mélange alcool/éther :

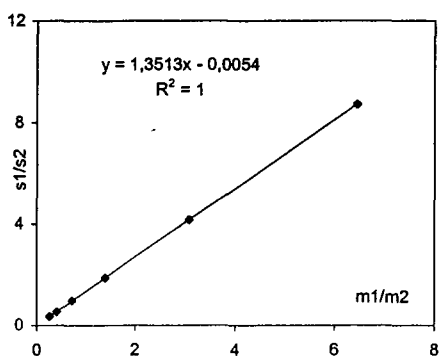
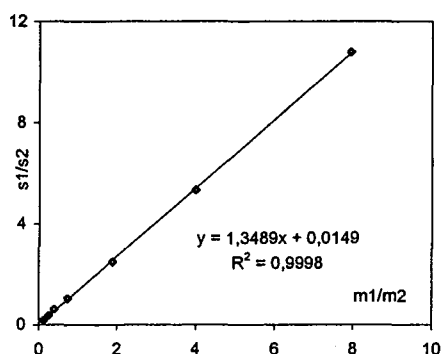
$$\text{fraction massique d' alcool} = \frac{\text{masse alcool}}{\text{masse alcool} + \text{masse éther}},$$

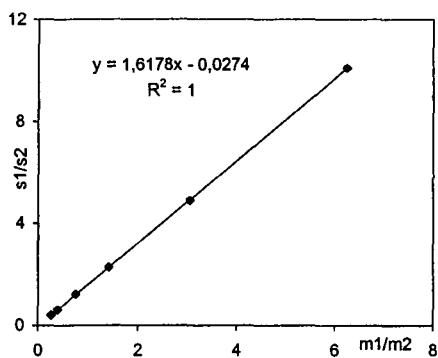
$$\text{soit : } \text{fraction massique d' alcool} = \frac{\frac{\text{masse alcool}}{\text{masse éther}}}{\frac{\text{masse alcool}}{\text{masse éther}} + \frac{\text{masse éther}}{\text{masse éther}}}. \text{ On a posé } \frac{S_1}{S_2} = \alpha \left(\frac{m_1}{m_2}\right),$$

$$\text{soit } \frac{m_1}{m_2} = \frac{S_1/S_2}{\alpha}, \text{ alors } \text{fraction massique d' alcool} = \frac{\frac{S_1/S_2}{\alpha}}{\frac{S_1/S_2}{\alpha} + 1} = \frac{1}{1 + \frac{\alpha}{S_1/S_2}}.$$

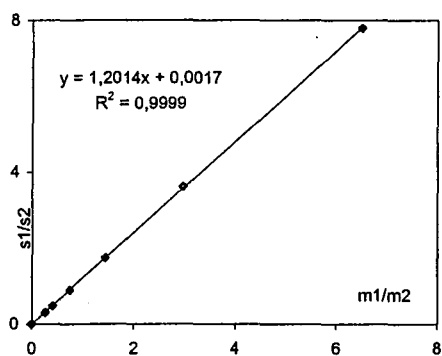
On a ainsi relié la fraction massique d'un des composés du mélange alcool/éther en fonction de l'aire des pics détectés par le chromatographe à l'aide d'un coefficient α , coefficient d'étalonnage de l'appareil.

Cinq mélanges alcool/éther ont été étudiés au cours de ce travail. Pour chacun nous présentons la courbe d'étalonnage obtenue pour l'analyse des mélanges à l'aide du chromatographe en phase gazeuse (CPG) (appareil Shimadzu GC-8A équipé d'un détecteur catharométrique (TCD) relié à un injecteur Spectra-Physics 4400).

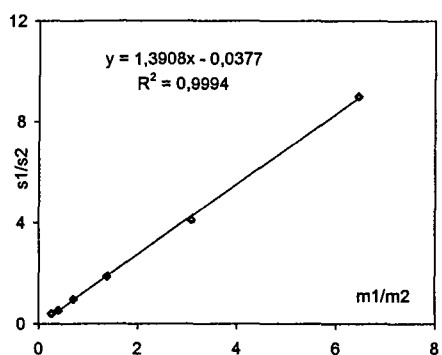




Mélange méthanol/di-iso-propyl éther
 $\alpha=0,618$



Mélange 2-propanol/di-iso-propyl éther
 $\alpha=0,832$

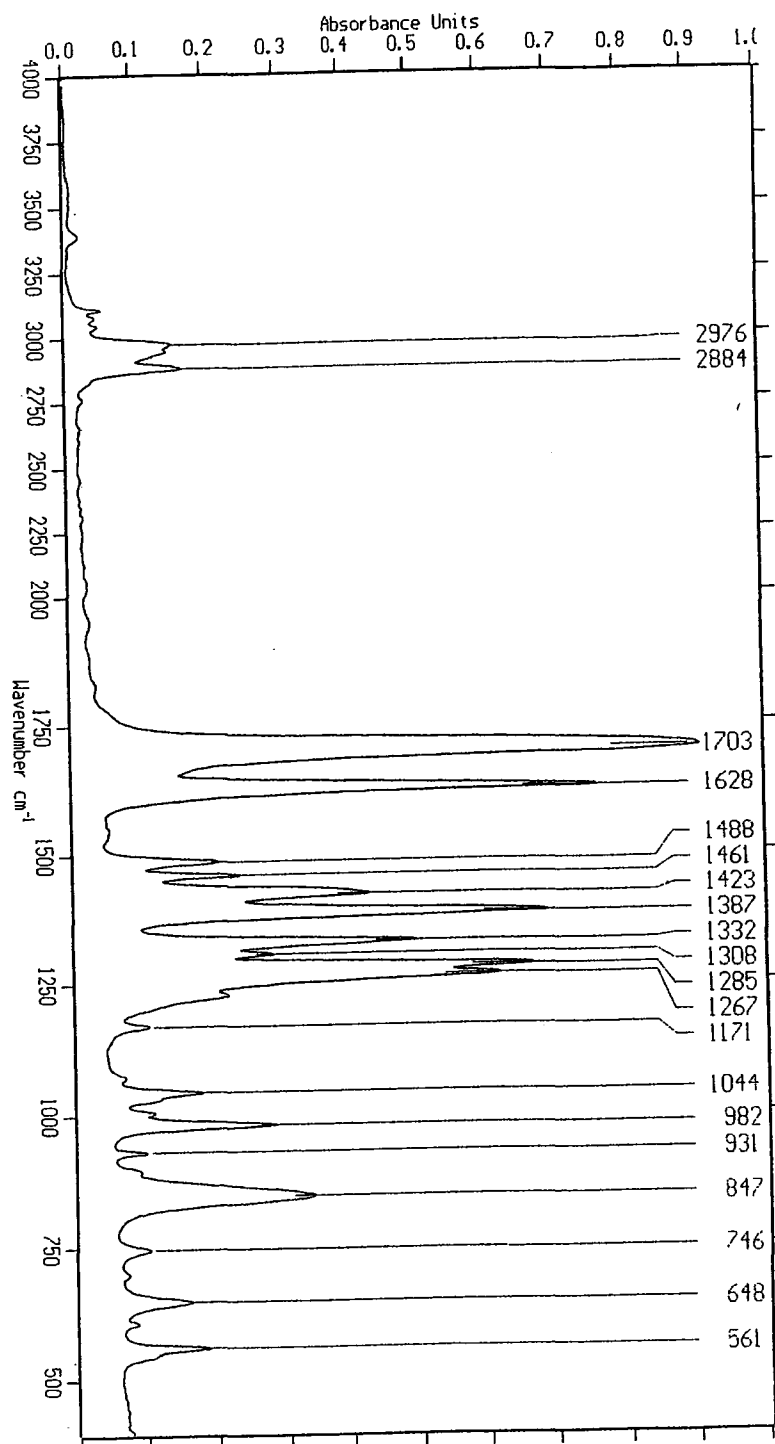


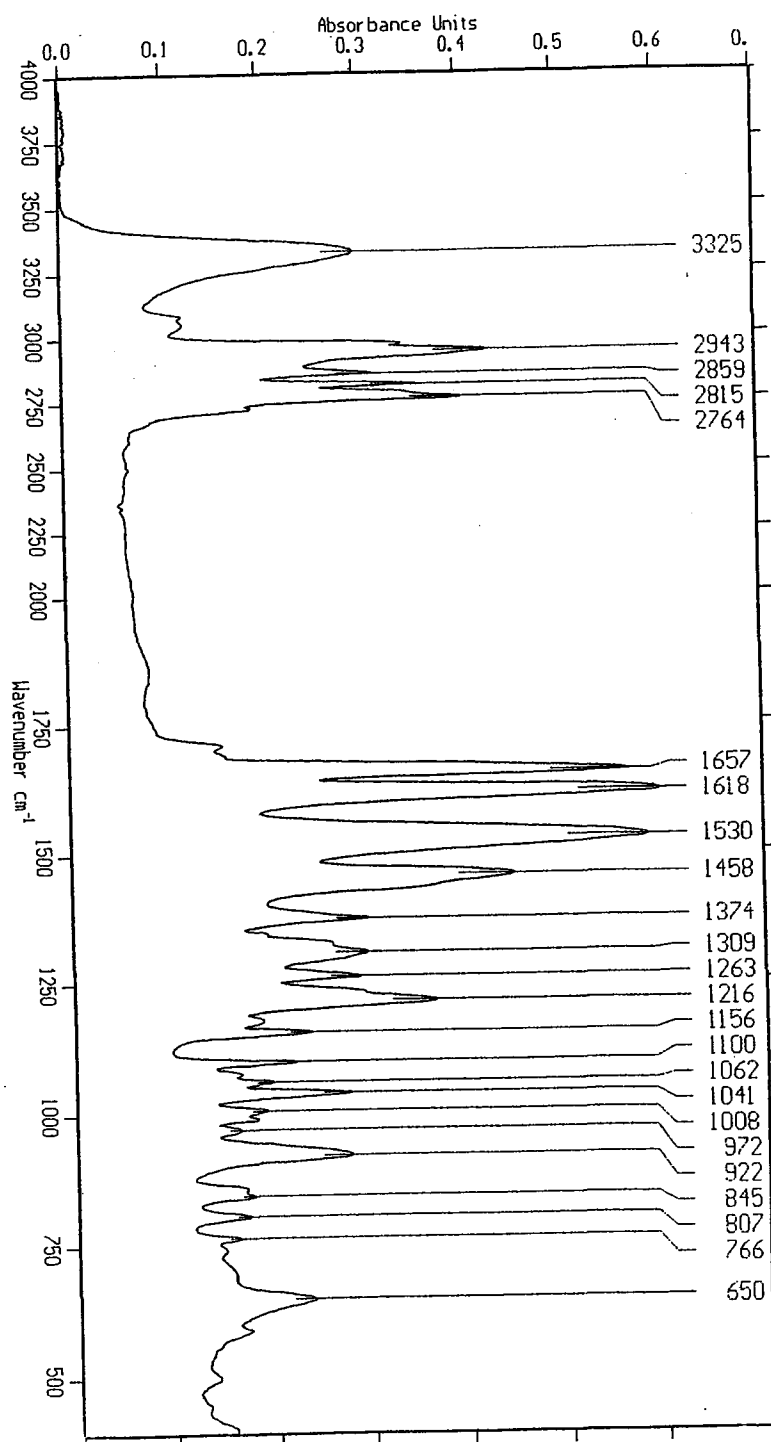
Mélange éthanol/éthyl-tert-butyl éther
 $\alpha=0,719$

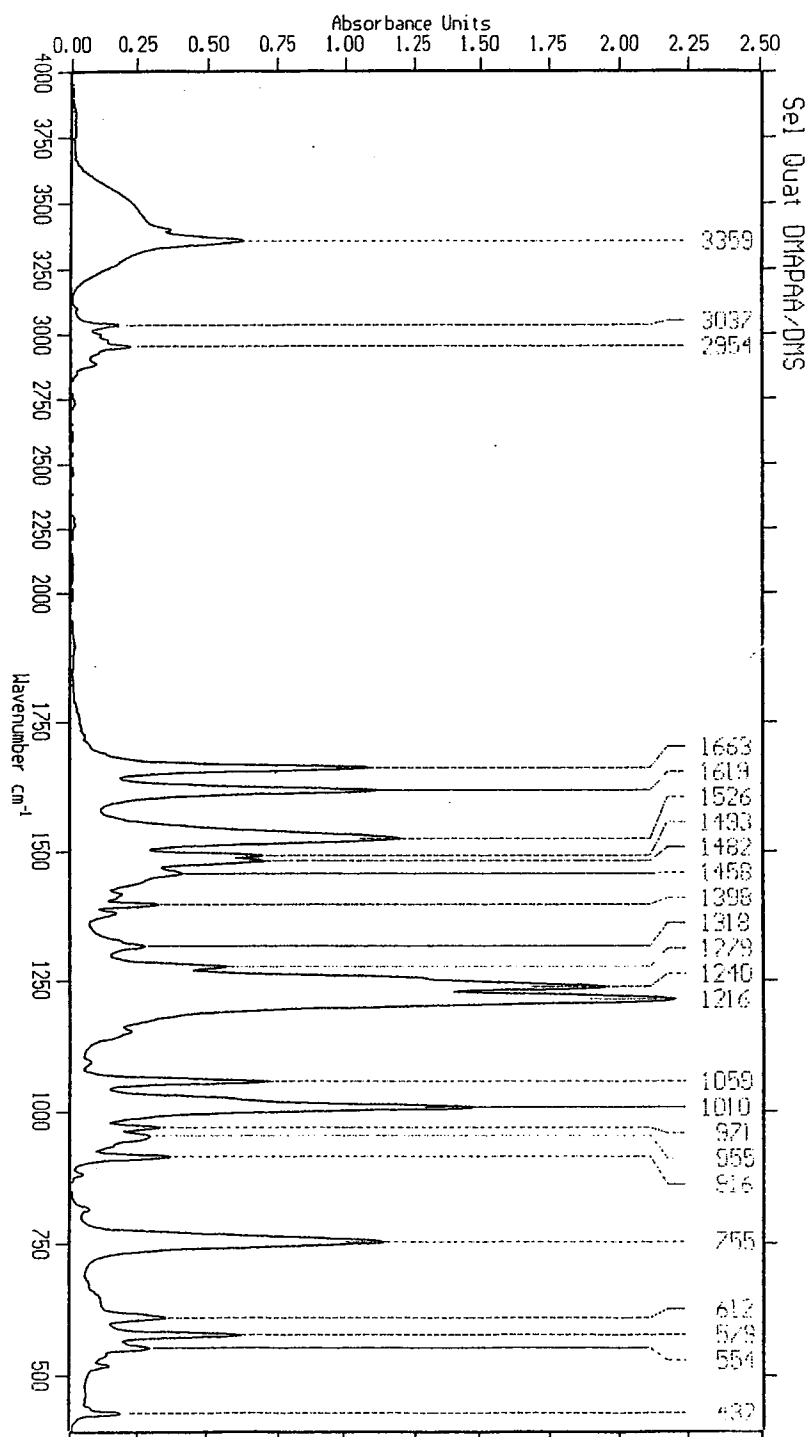
Annexe C

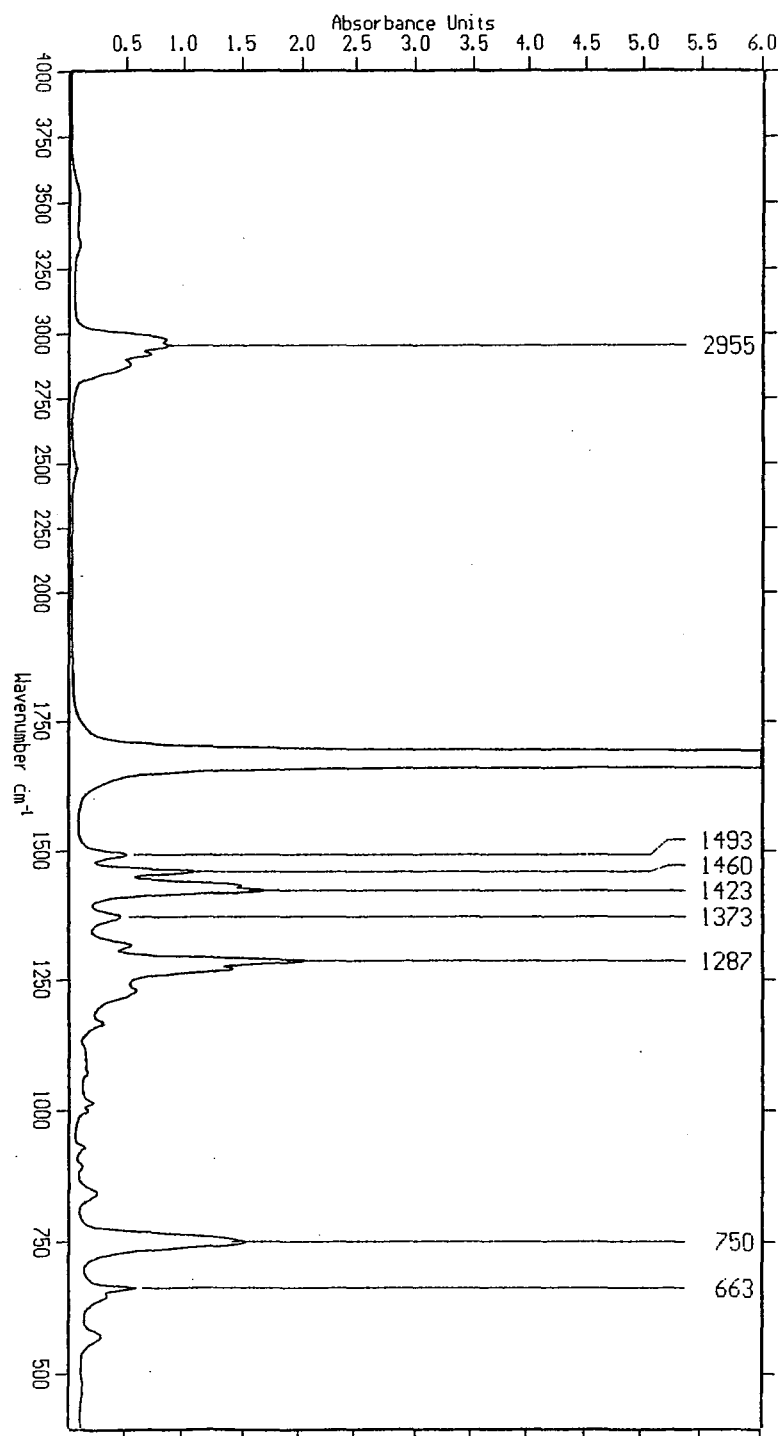
Spectres de spectroscopie IR

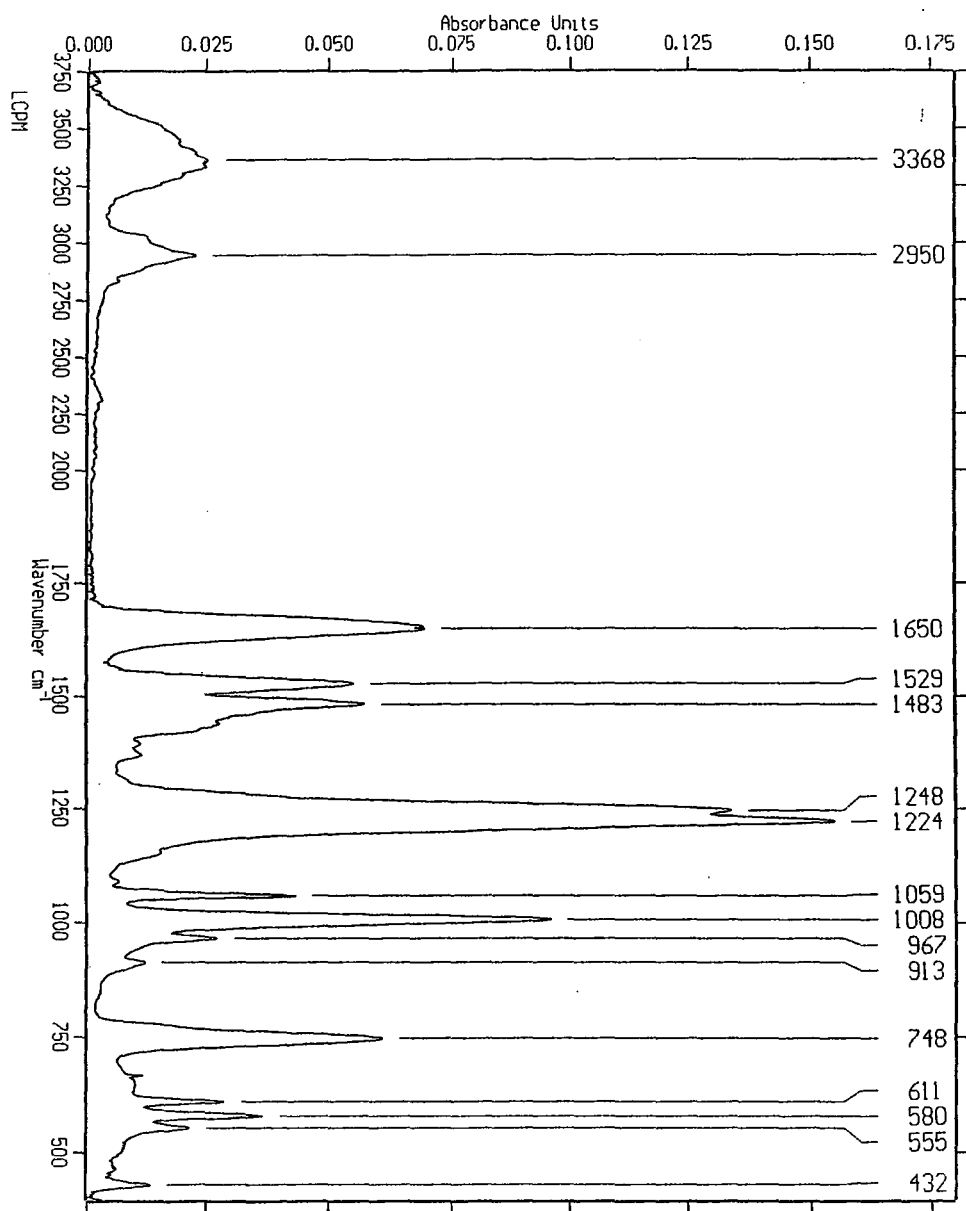
- Annexe 1 Liste des spectres de spectroscopie I.R.
- Annexe 2 NVP
- Annexe 3 DMA
- Annexe 4 TMA
- Annexe 5 PVP
- Annexe 6 poly(TMA) avant traitement thermique
- Annexe 7 poly(DMA)
- Annexe 8 Alliage poly(DMA) + PVP
- Annexe 9 Copo(DMA-NVP)
- Annexe 10 Poly(TMA) après traitement thermique
- Annexe 11 Alliage poly(TMA) (15% molaire) + PVP (85% molaire) – Film B – avant traitement thermique
- Annexe 12 Alliage poly(TMA) (15% molaire) + PVP (85% molaire) – Film B – après traitement thermique
- Annexe 13 Copo(TMA-NVP) avant traitement thermique
- Annexe 14 Copo(TMA-NVP) après traitement thermique
- Annexe 15 Copolymère du brevet GFT poly(diméthylaminoéthylméthacrylate-co-N-vinyl-pyrrolidinone)

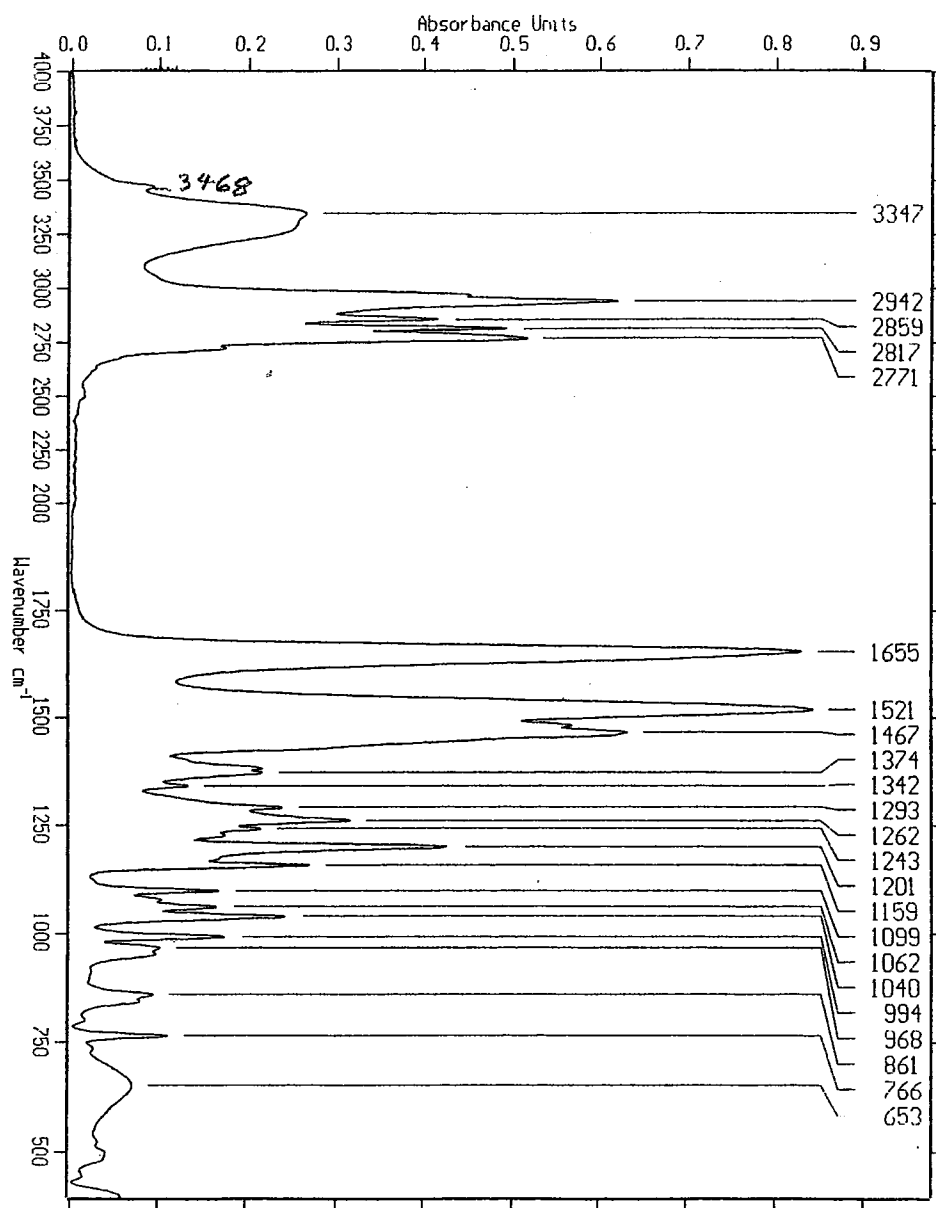


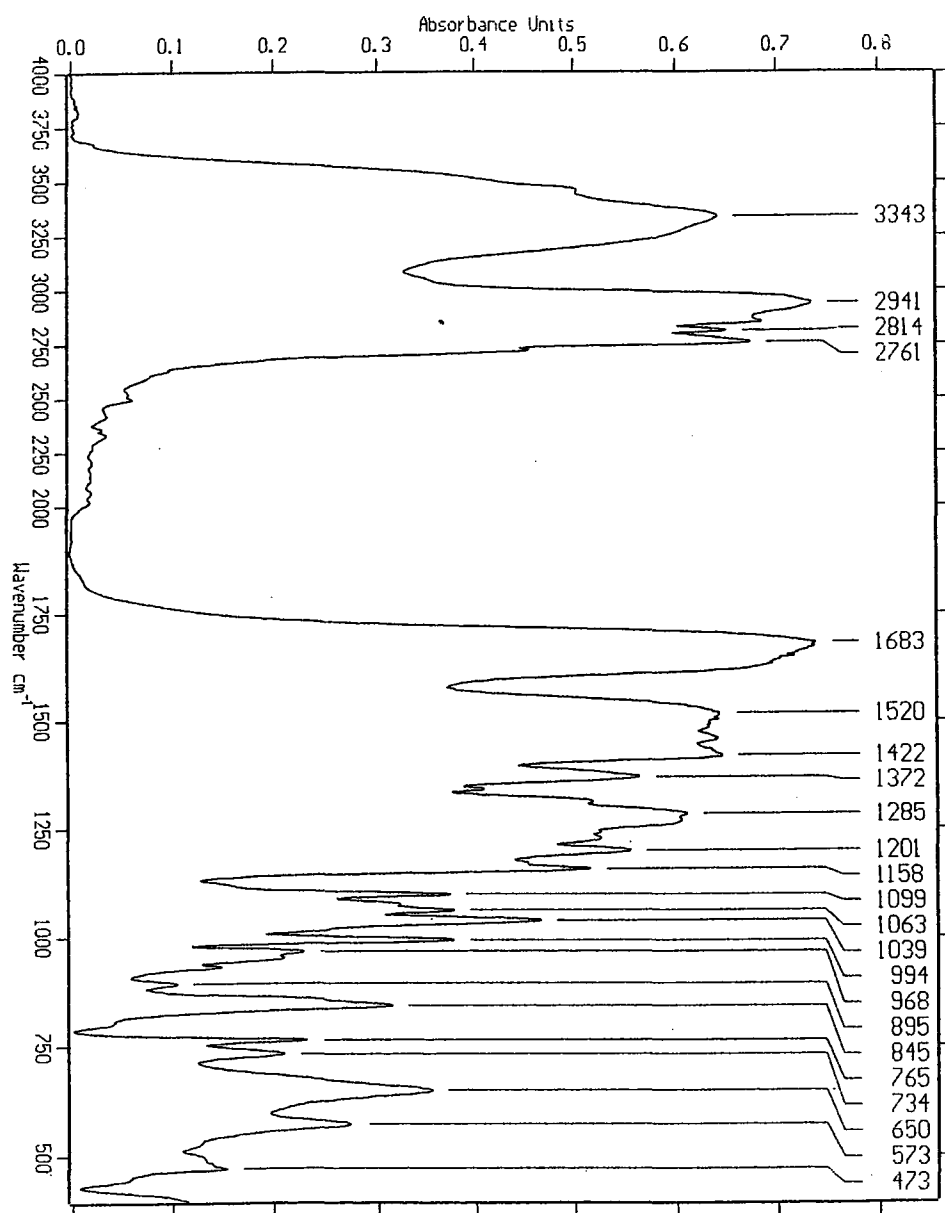


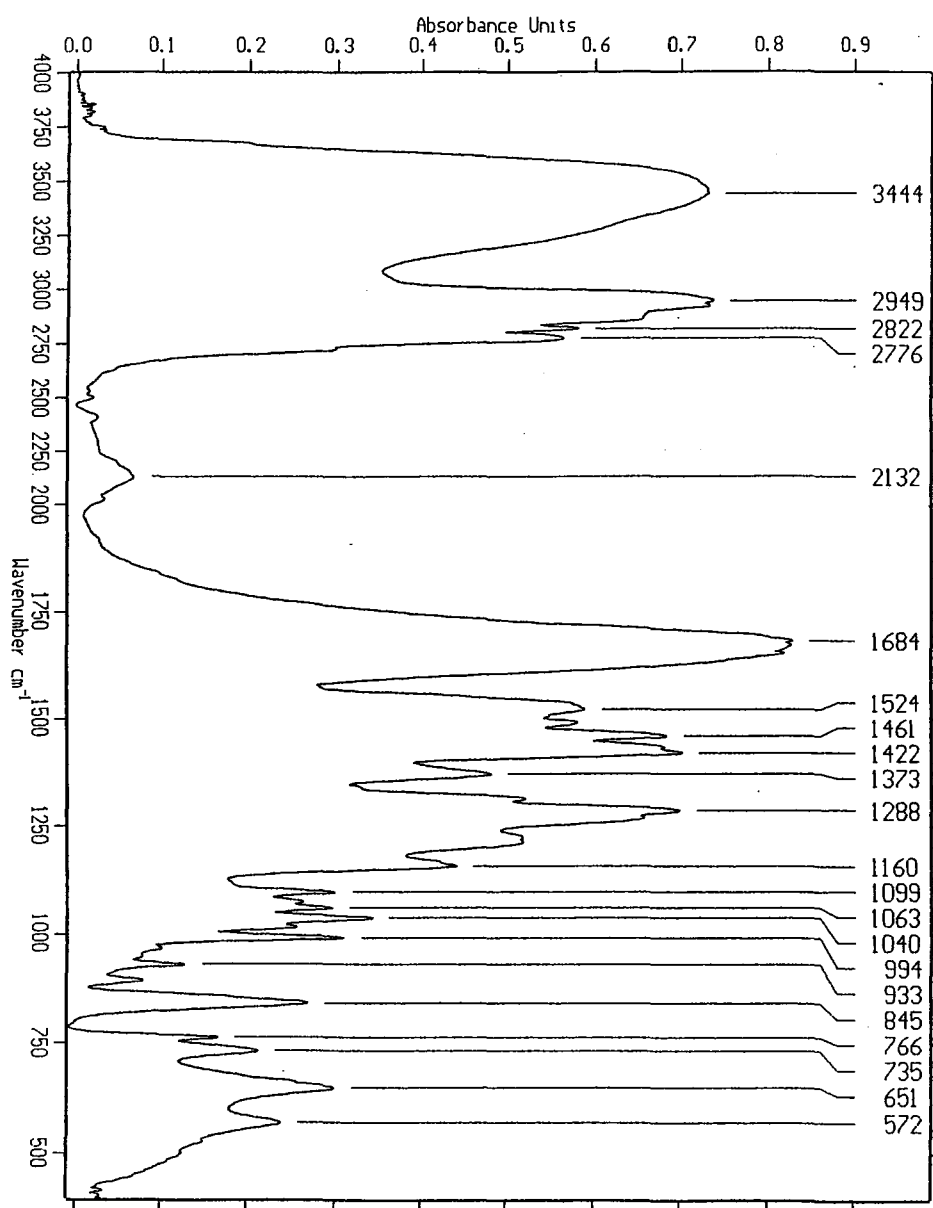


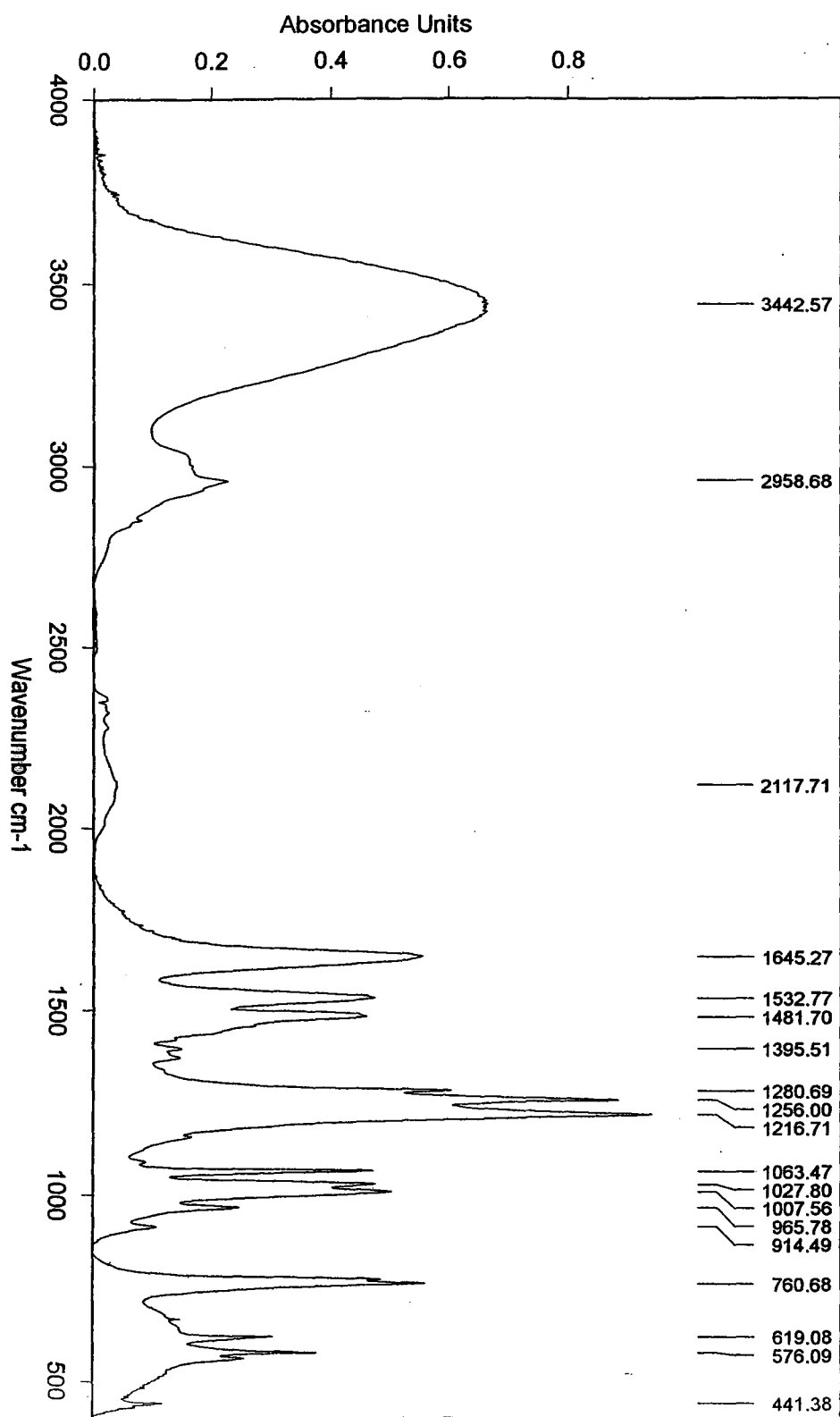


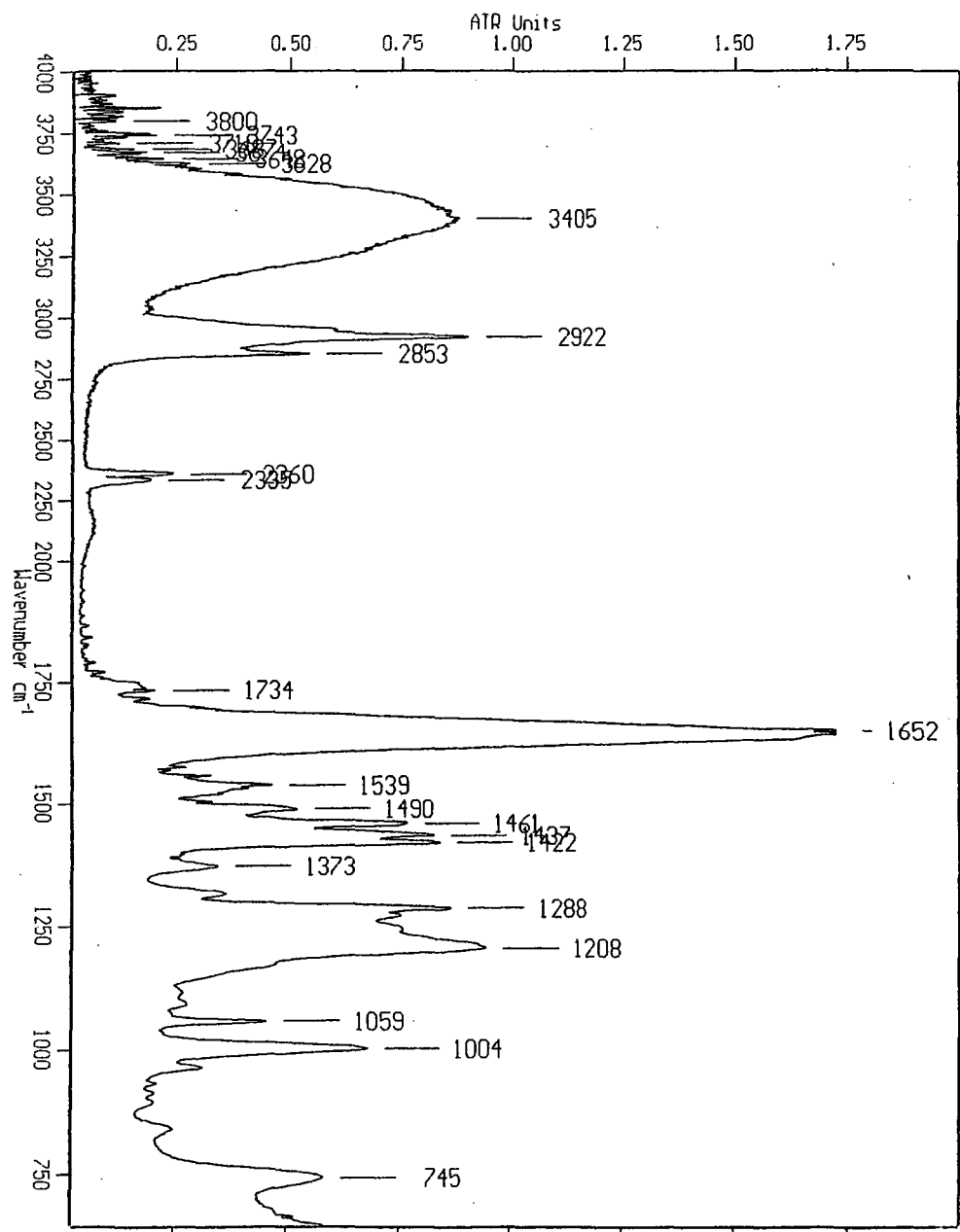


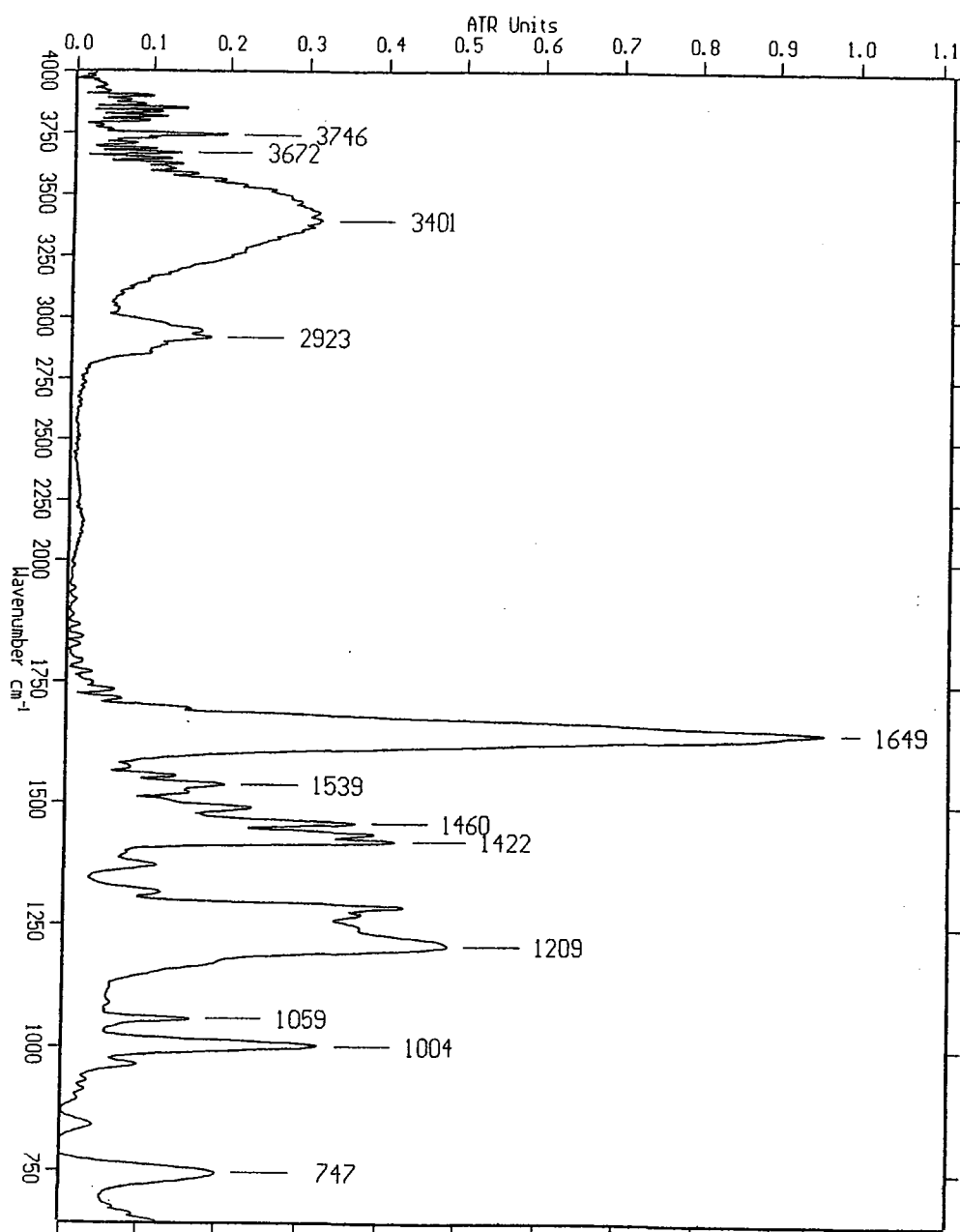


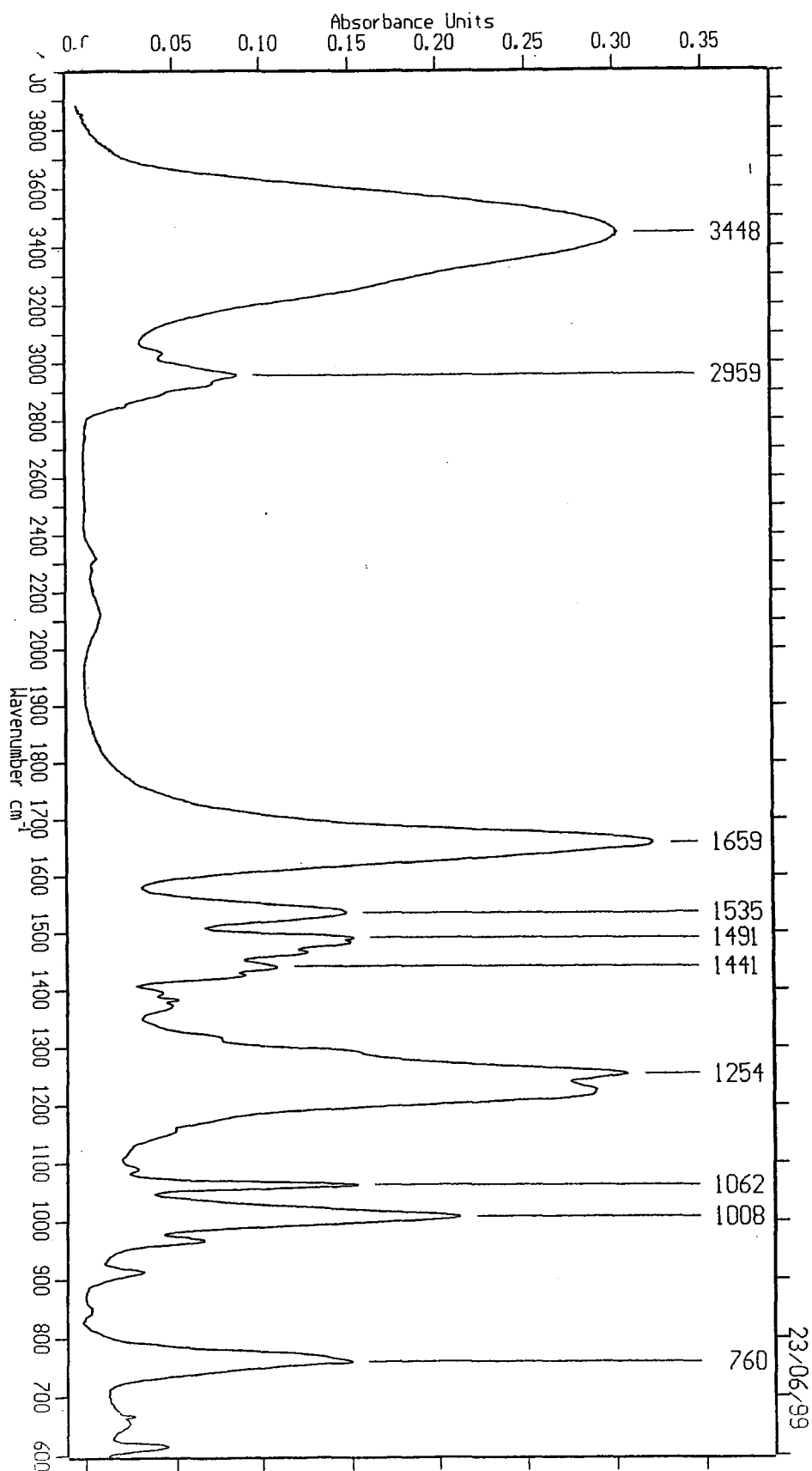


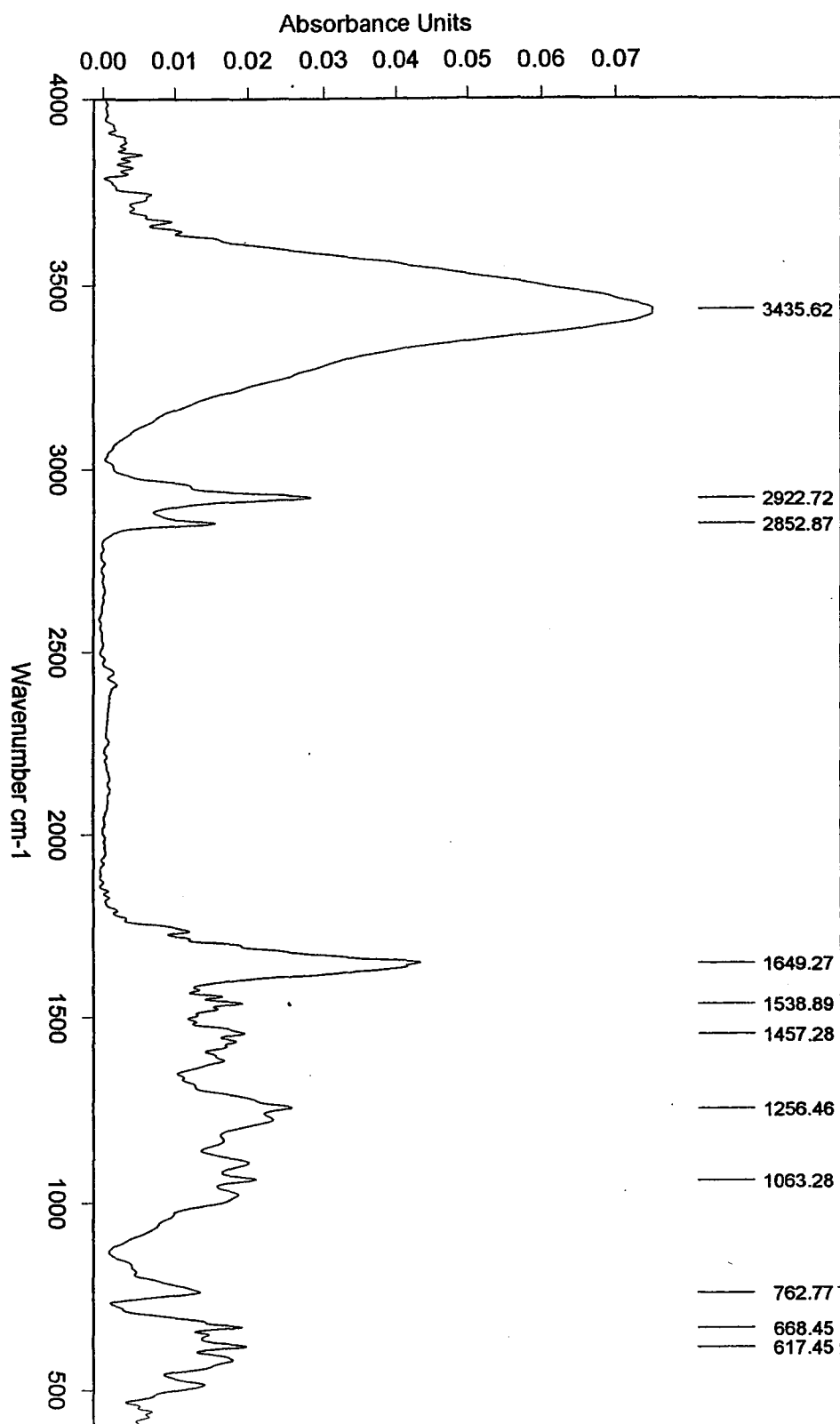


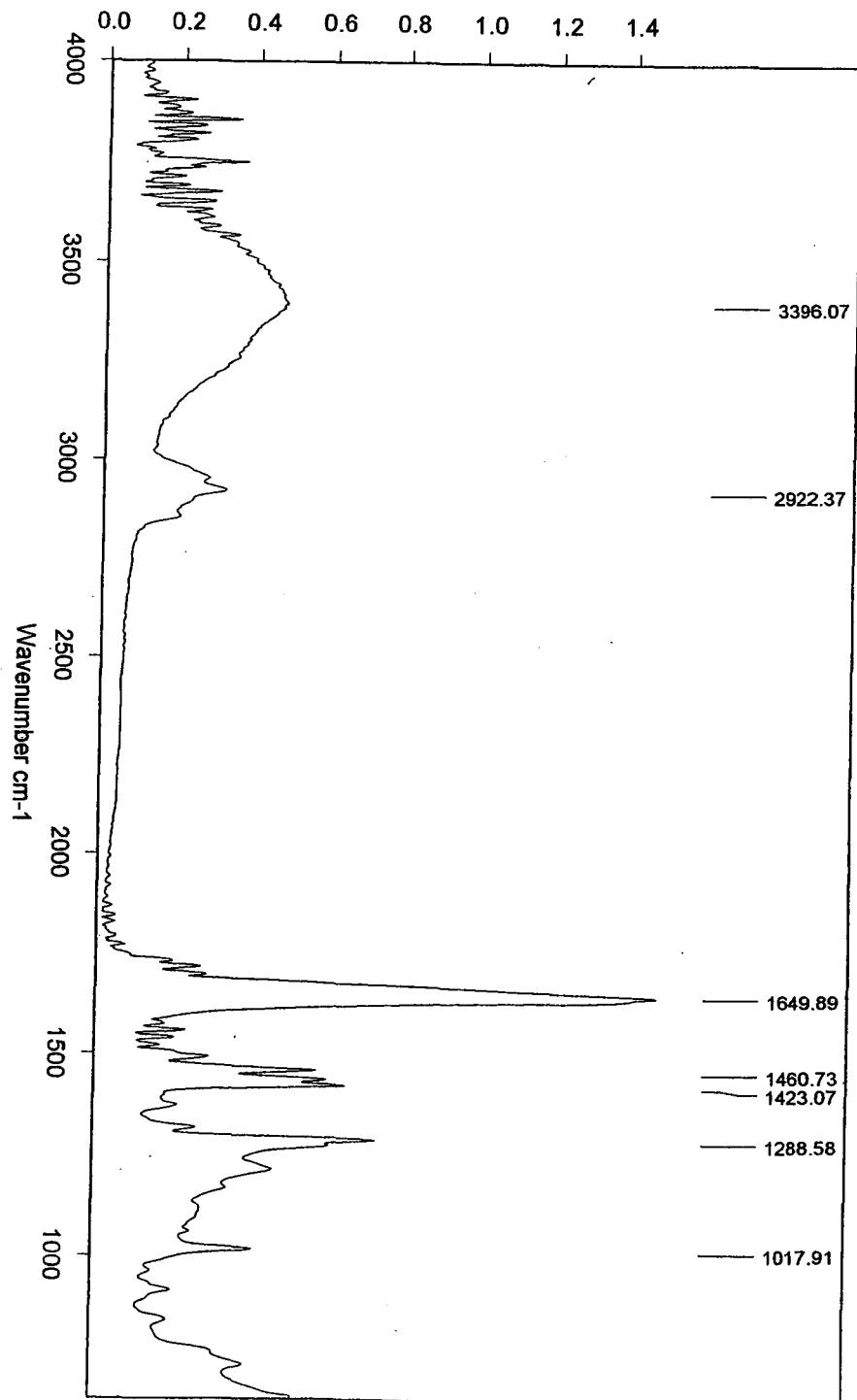












Annexe D

Spectres de spectroscopie RMN ^1H

Annexe 1 Liste des spectres de spectroscopie RMN ^1H

Annexe 2 NVP

Annexe 3 DMA

Annexe 4 TMA

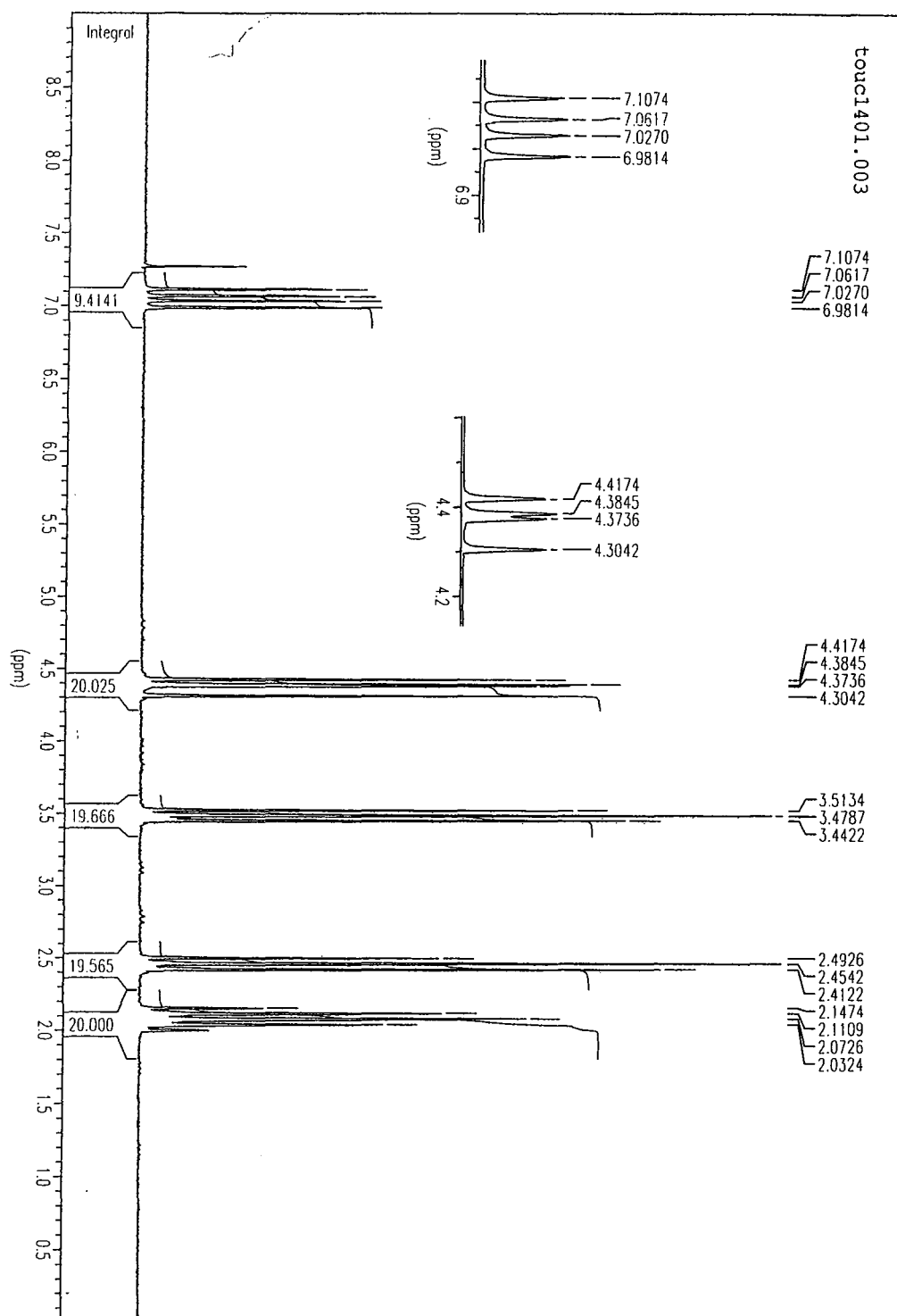
Annexe 5 PVP

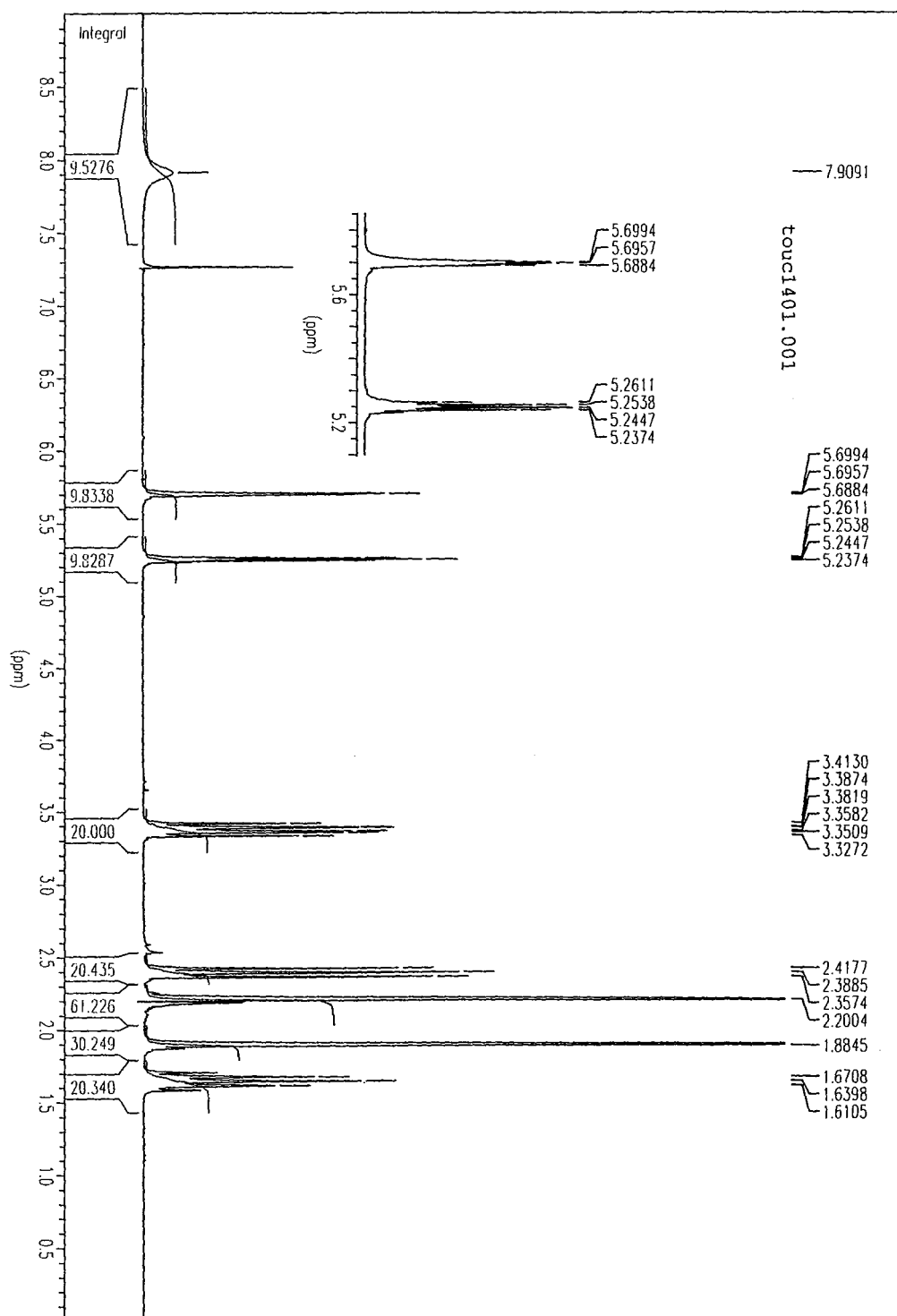
Annexe 6 poly(TMA)

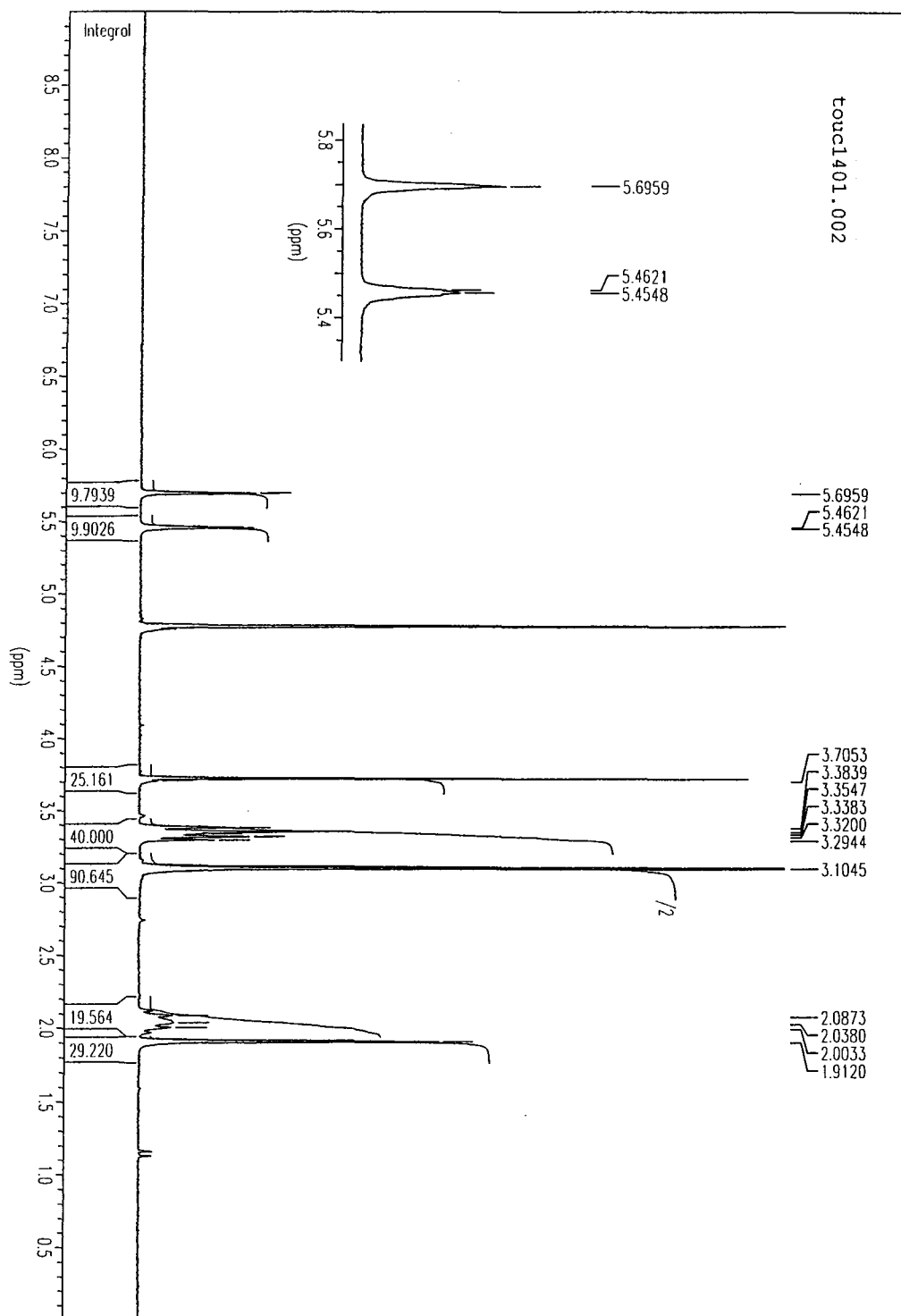
Annexe 7 poly(DMA)

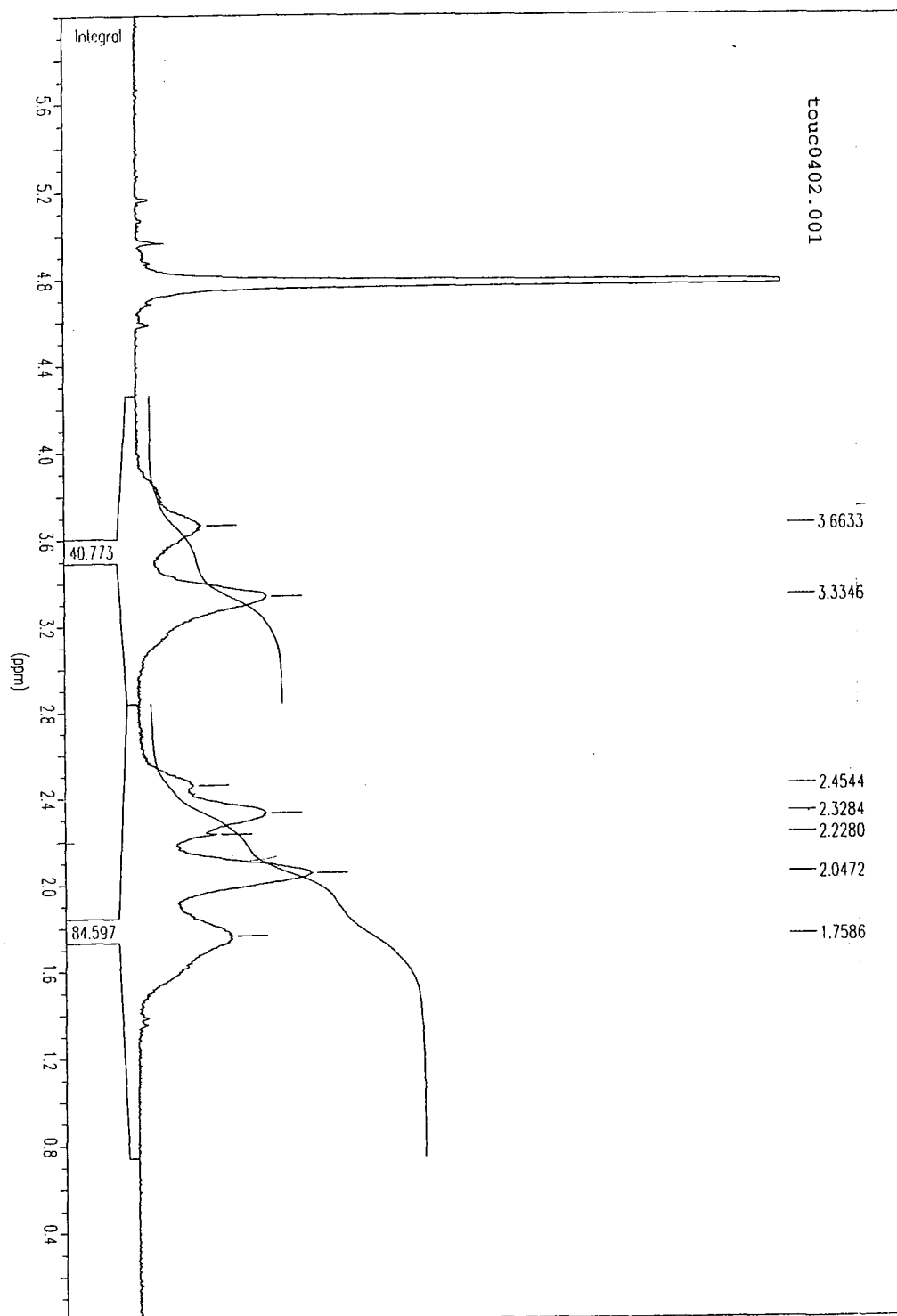
Annexe 8 Copo(TMA-NVP)

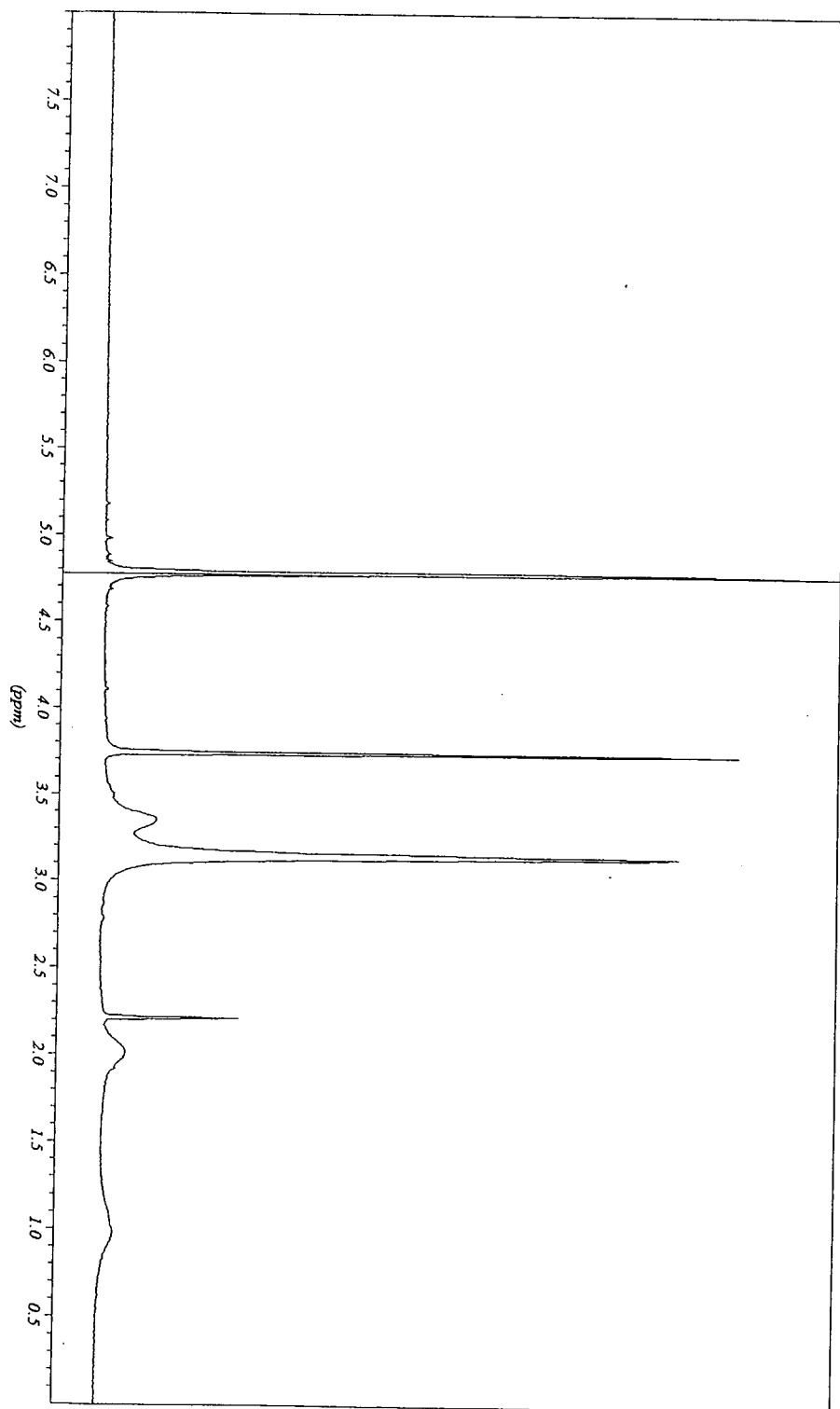
Annexe 9 Copo(DMA-NVP)

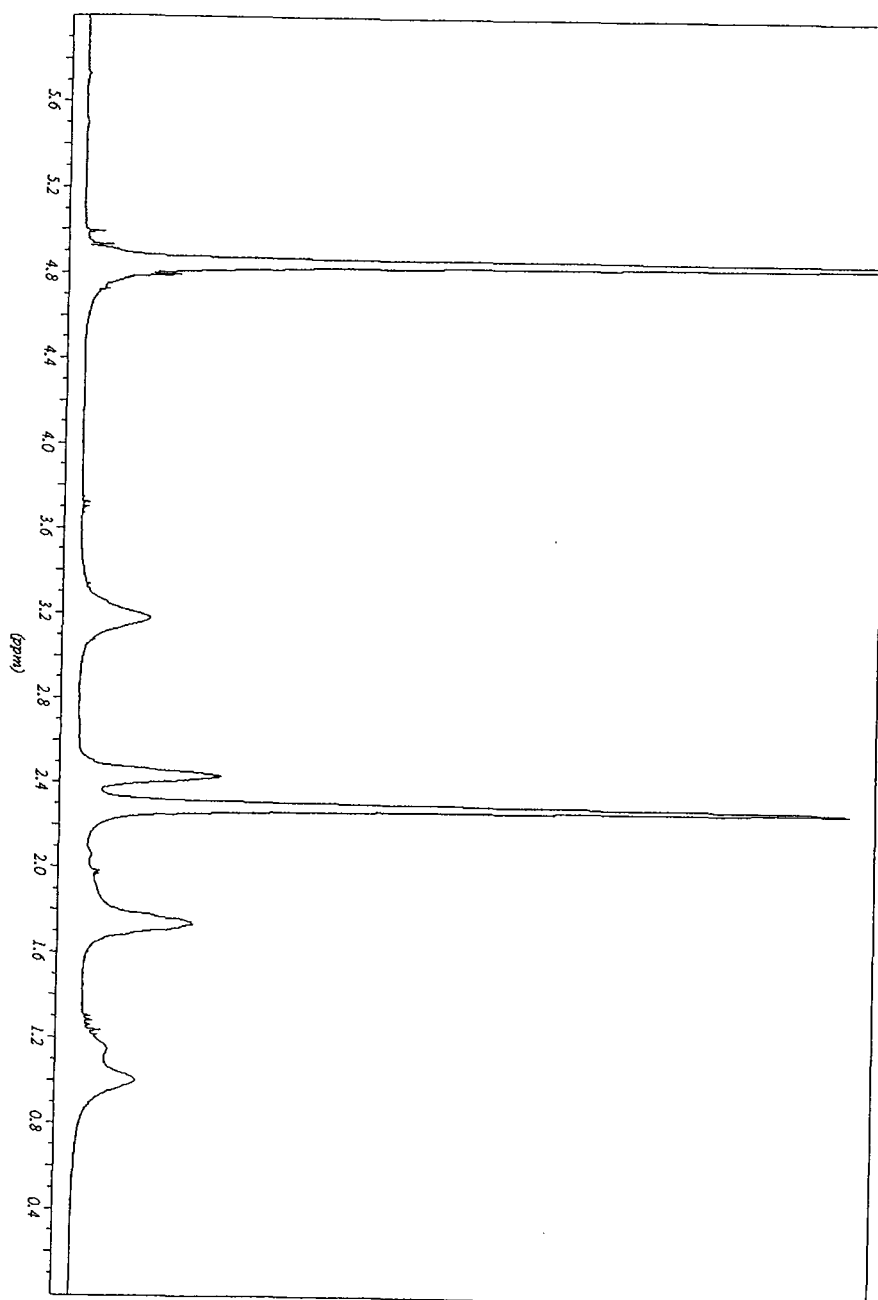


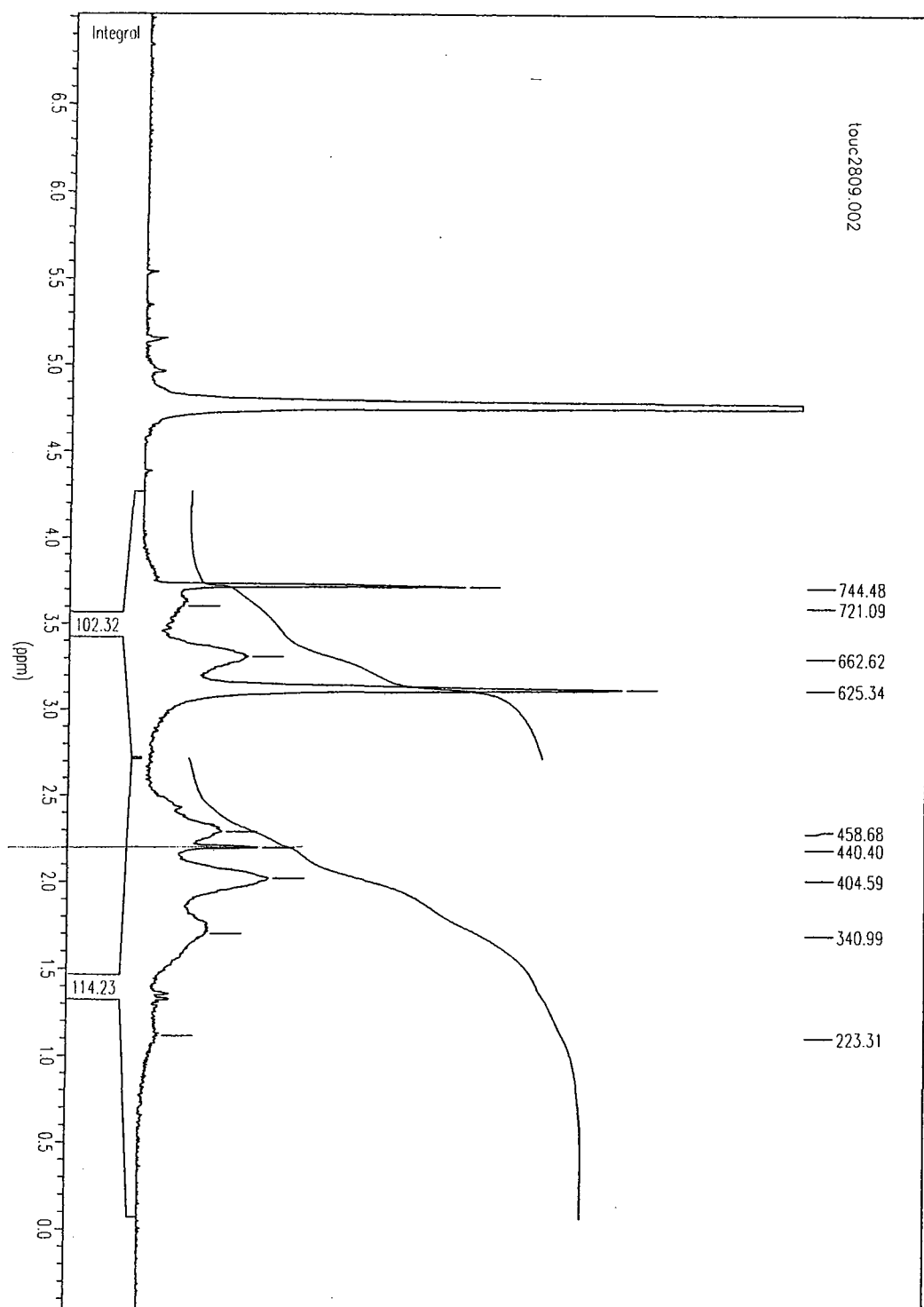


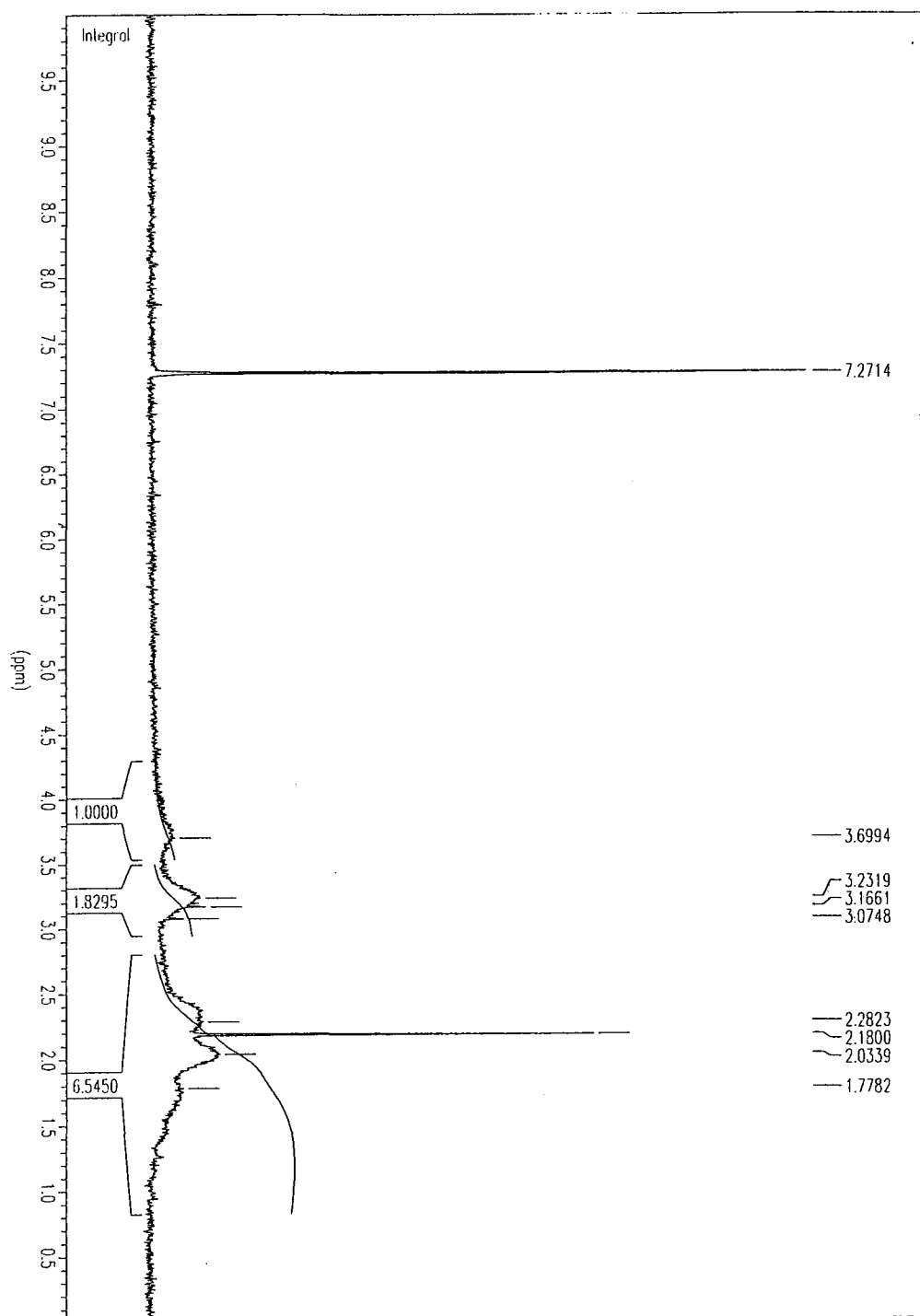












Annexe E

Spectres de spectroscopie RMN ^{13}C

Annexe 1 Liste des spectres de spectroscopie de RMN ^{13}C

Annexe 2 NVP

Annexe 3 DMA

Annexe 4 TMA

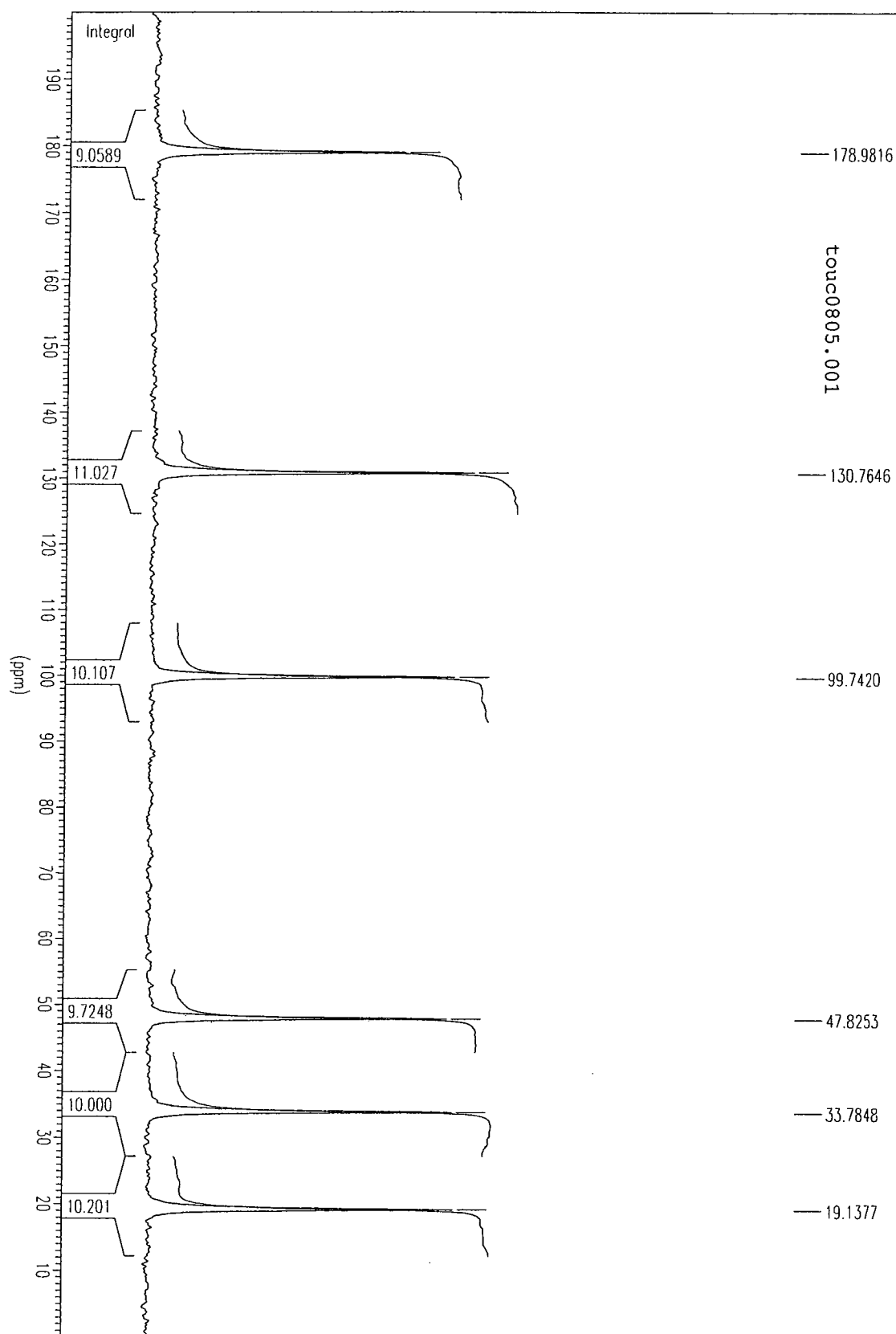
Annexe 5 PVP

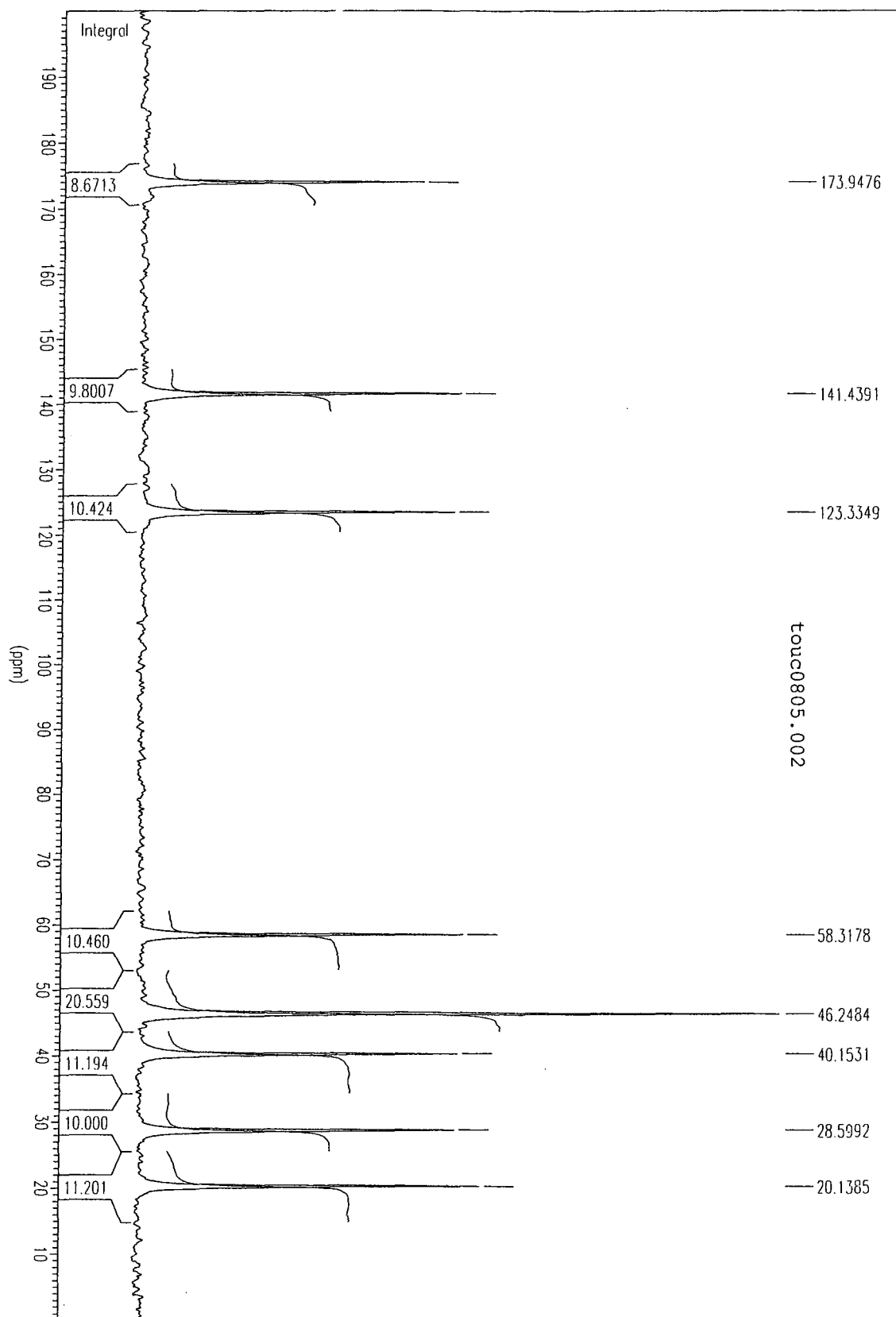
Annexe 6 poly(TMA)

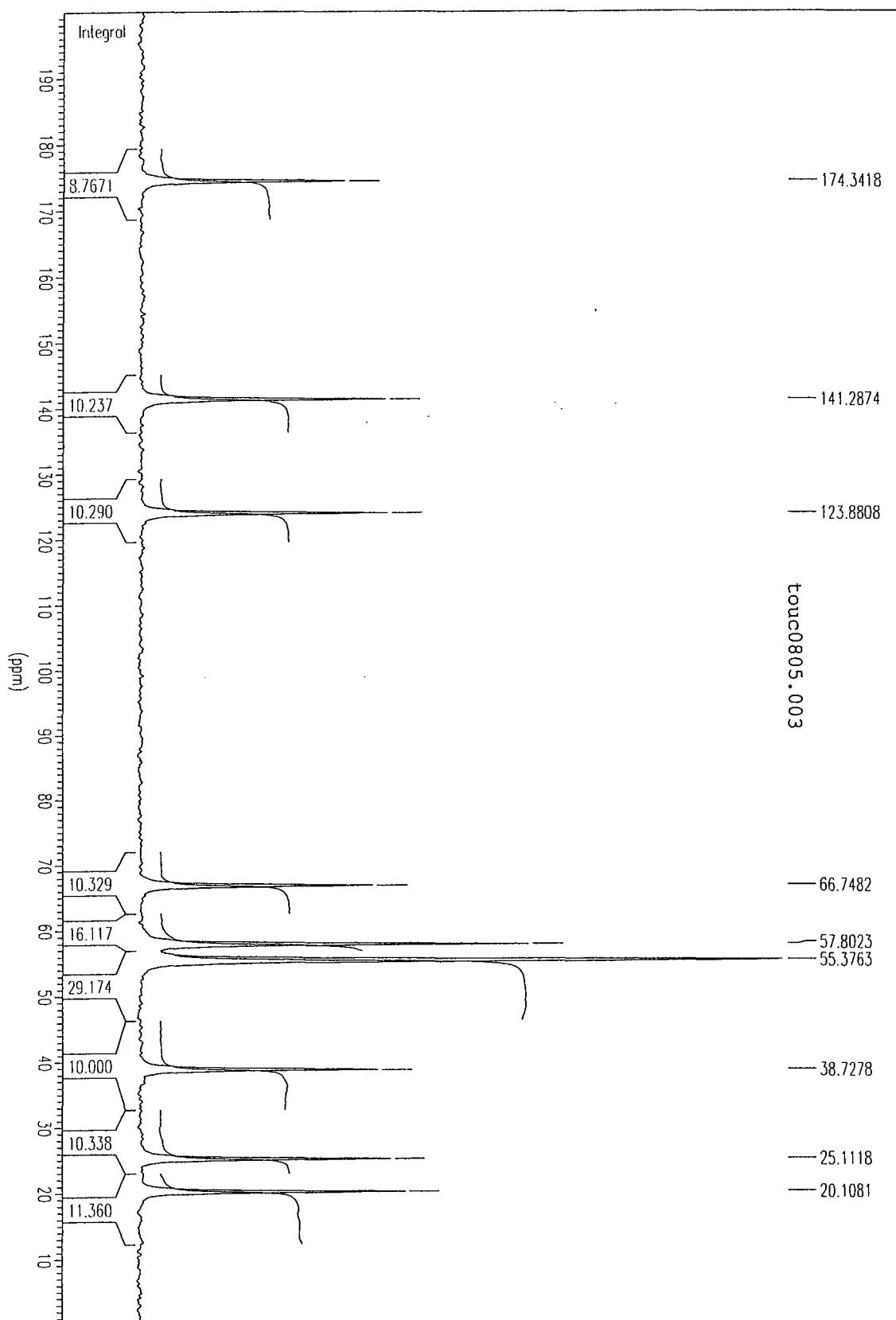
Annexe 7 poly(DMA)

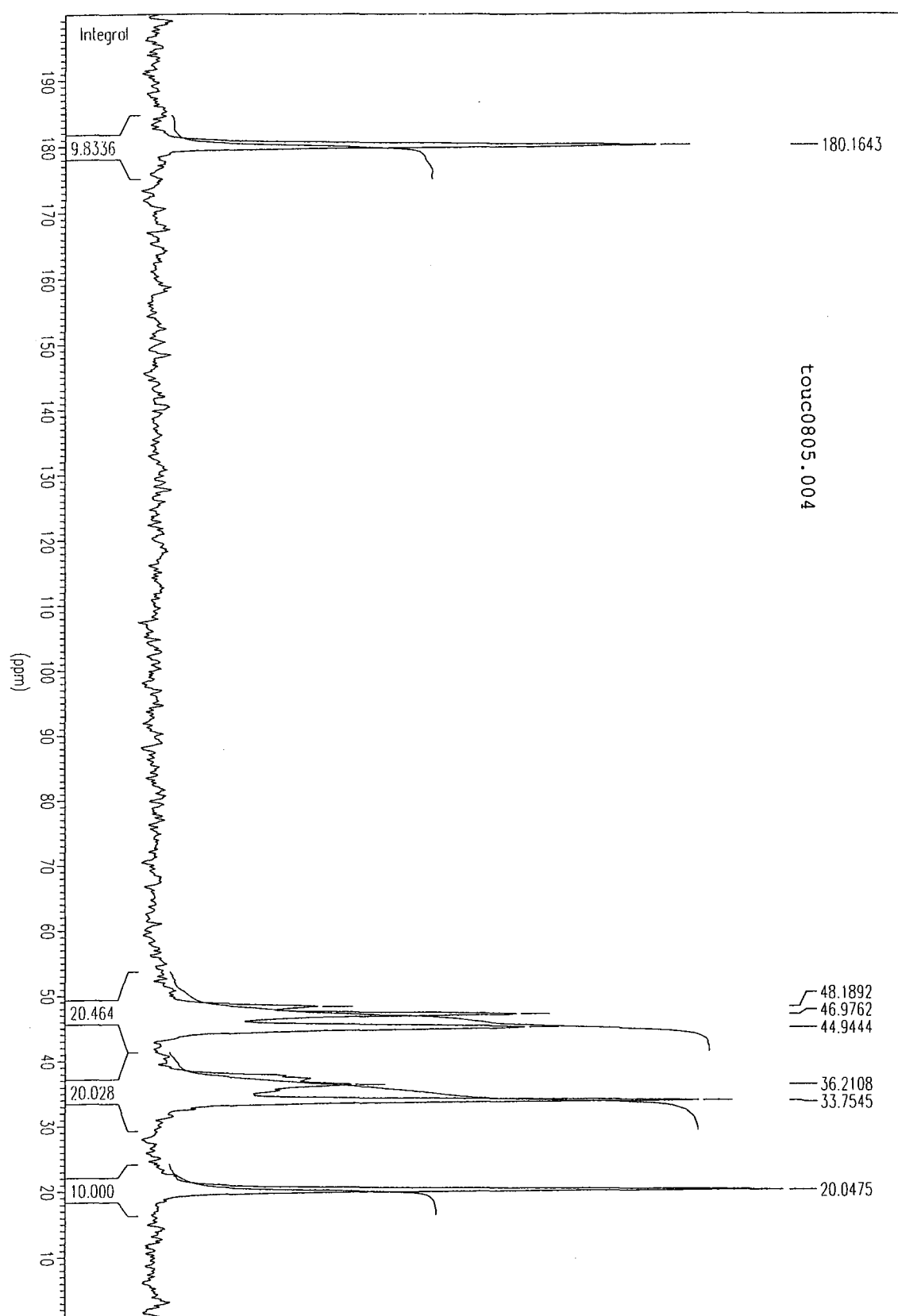
Annexe 8 Copo(DMA-NVP)

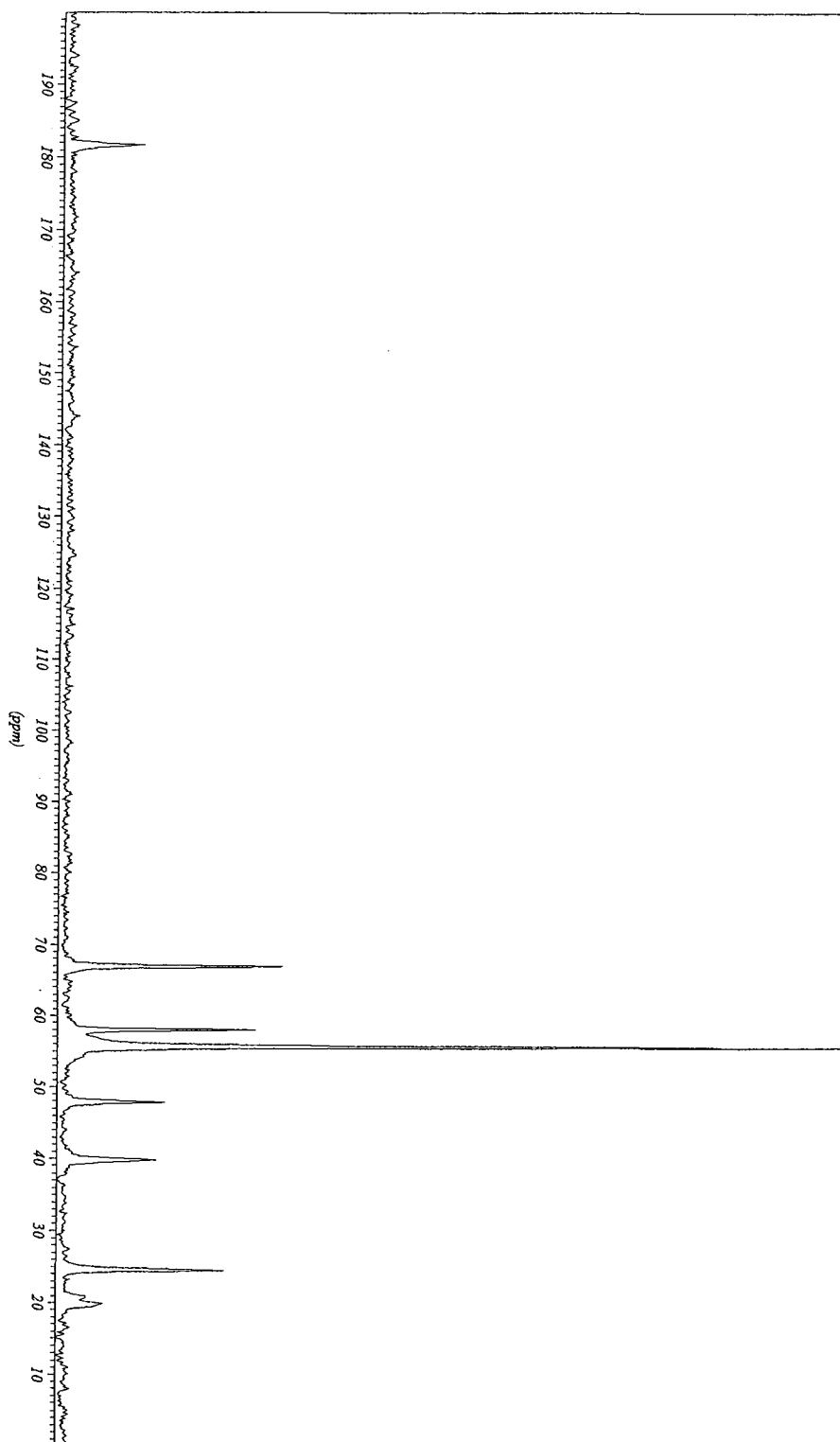
Annexe 9 Copo(TMA-NVP)

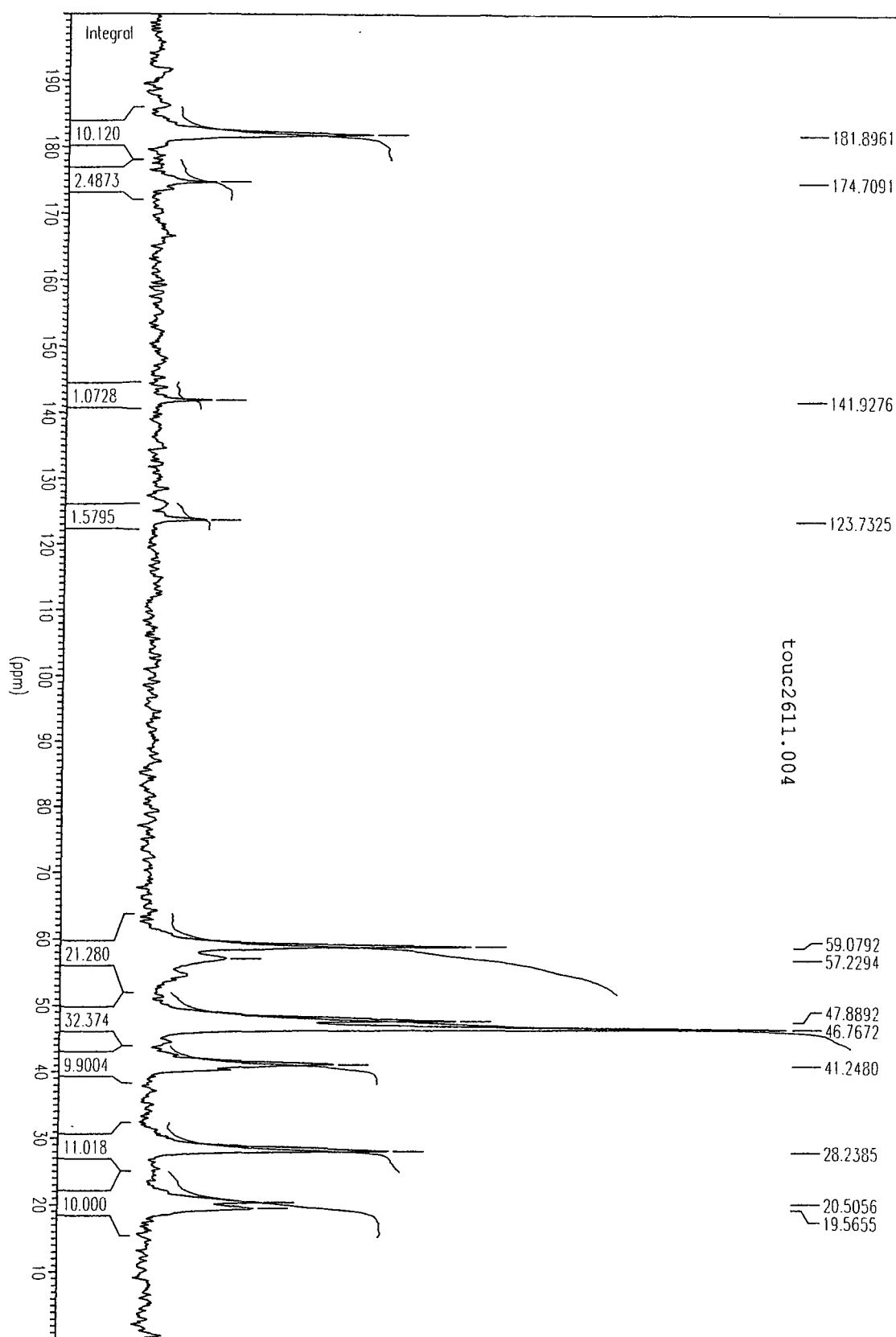


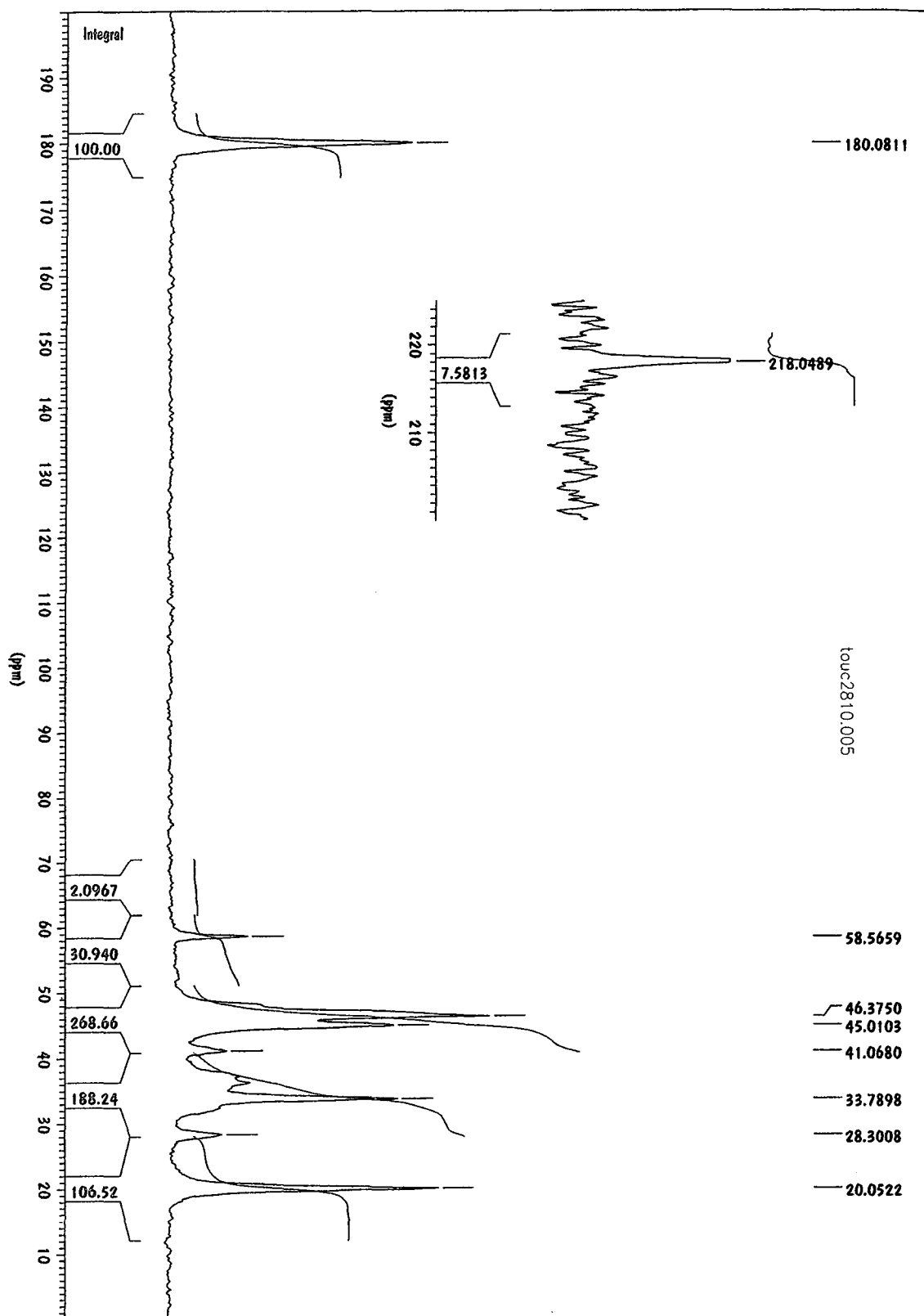


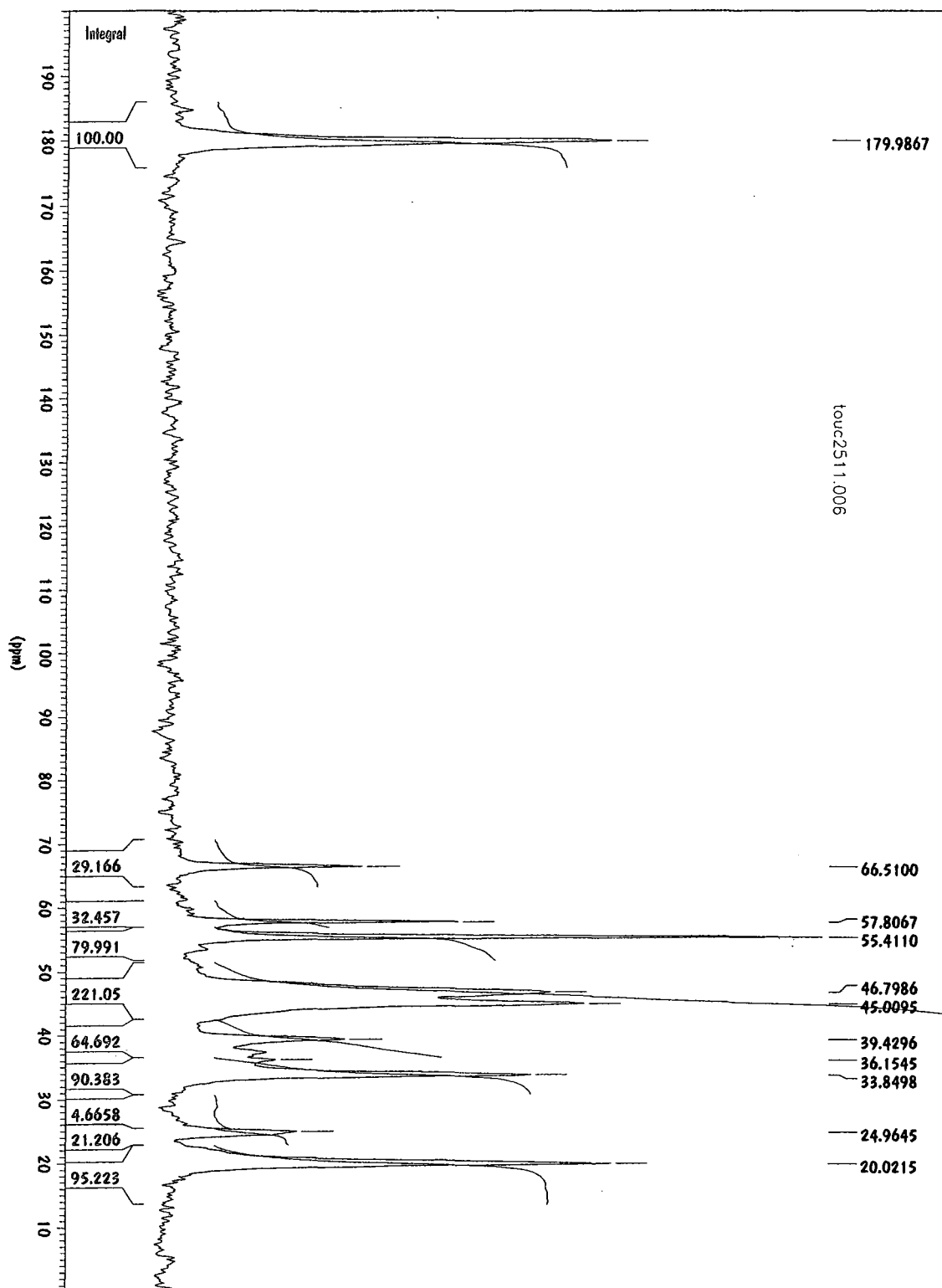












Annexe F

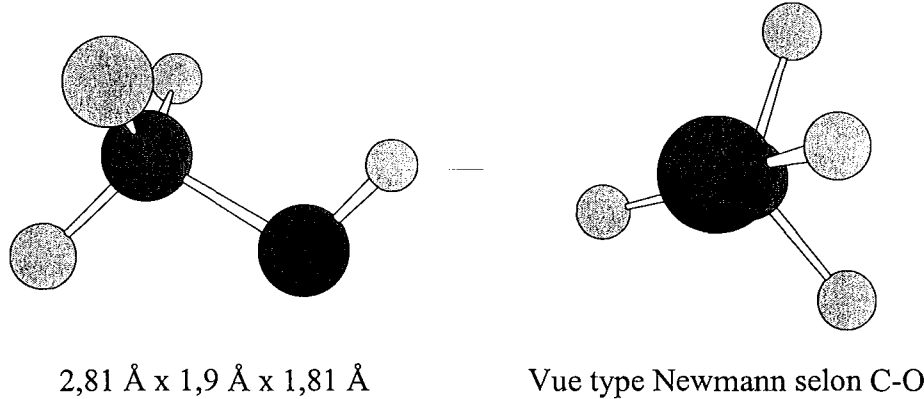
Caractéristiques et représentations des alcools et des éthers

	MeOH	EtOH	2-PrOH
d (g/cm ³)	0,791	0,785	0,785
T° ébullition (°C)	64,7	78,3	82
M _w (g/mol)	32	46	60
Volume molaire (cm ³ /mol)	40	58,60	76,43
Volume molaire / L section d'attaque en cm ³ /mole.Å	14,4	14,5	17,4
Volume stérique en Å ³	2,81 Å x 1,9 Å x 1,81 Å 9,7	3,6 Å x 2,9 Å x 1,8 Å 18,8	4,4 Å x 2,7 Å x 2,8 Å 33,3
L en Å longueur la plus grande de la molécule	2,81	4,046	4,4
Volume stérique / L Section d'attaque en Å ²	3,4	5,2	7,6
Paramètres de Reichardt normé E _T ^N	0,762	0,654	0,546

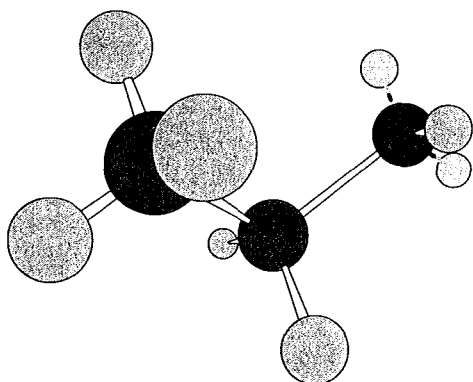
Tableau 1: caractéristiques des alcools utilisés

	MTBE	ETBE	iPr2Oéther
d (g/cm ³)	0,74	0,75	0,725
M _w (g/mol)	88	102	102
T° ébullition (°C)	55	72,8	68
Volume molaire (cm ³ /mol)	118,92	136	140,69
Volume molaire / L section d'attaque en cm ³ /mole.Å	22,4	20,3	22
Volume stérique en Å ³	5,3 Å x 4,3 Å x 3,8 Å 86,6	6,7 Å x 4,34 Å x 4,51 Å 131,1	6,4 Å x 4,34 Å x 4,36 Å 121,1
L en Å longueur la plus grande de la molécule	5,3	6,7	6,4
Volume stérique / L Section d'attaque en Å ²	16,3	19,6	19
ΔH vaporisation (kJ/mol)	27,94	29,76	29,1
Paramètres de Reichardt normé E _T ^N	0,148	0,096	0,102

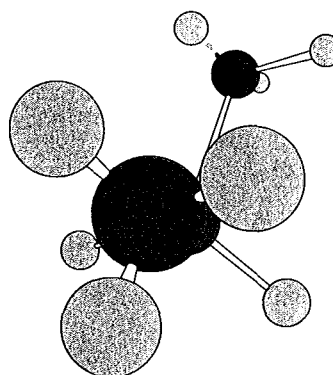
Tableau 2: caractéristiques des éthers utilisés



Représentation du méthanol

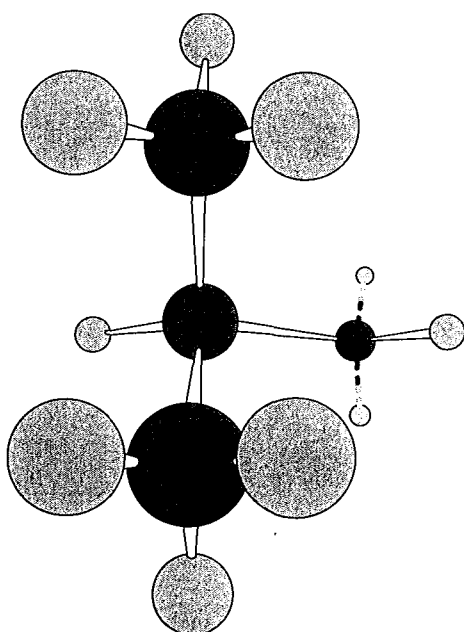


3,6 Å x 2,9 Å x 1,8 Å

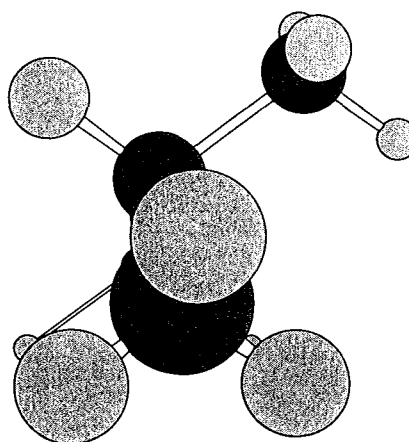


Vue type Newmann selon C1-C2

Représentation de l'éthanol

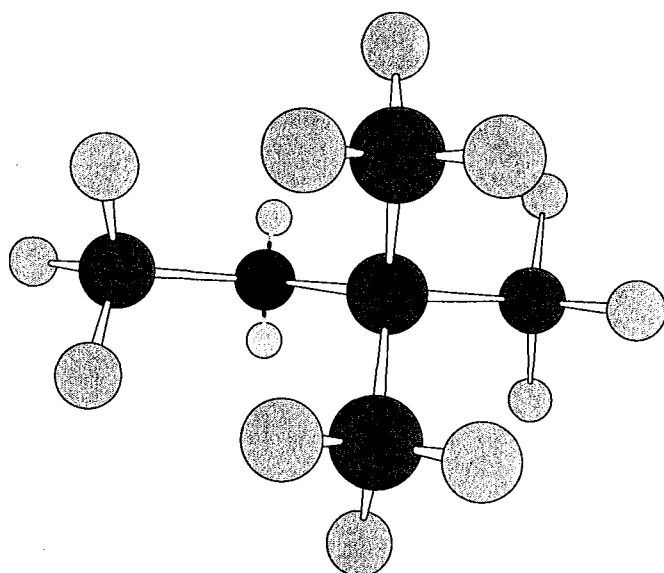


4,4 Å x 2,7 Å x 2,8 Å

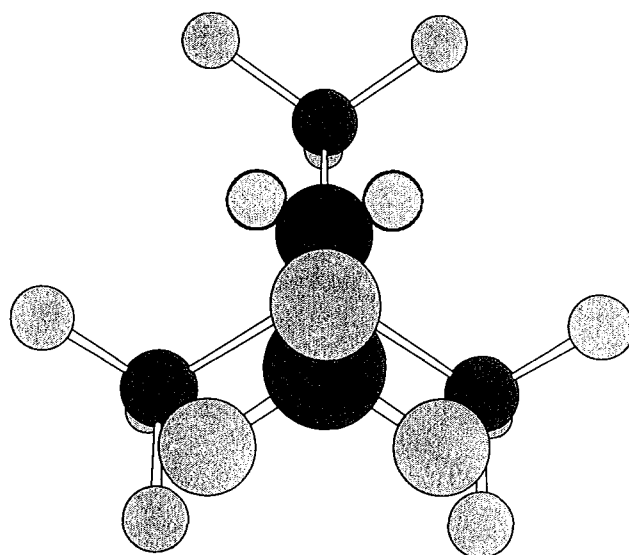


Vue type Newmann selon C1-C2

Représentation du propan-2-ol

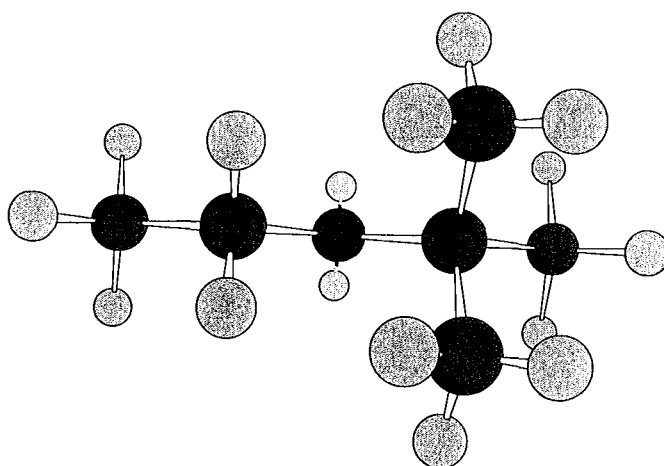


5,3 Å x 4,3 Å x 3,8 Å

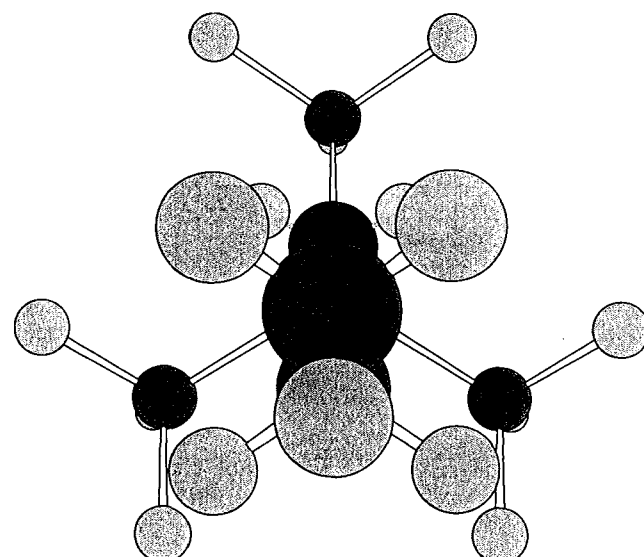


Vue type Newmann selon COC

Représentation du tert-butyl-méthyl éther

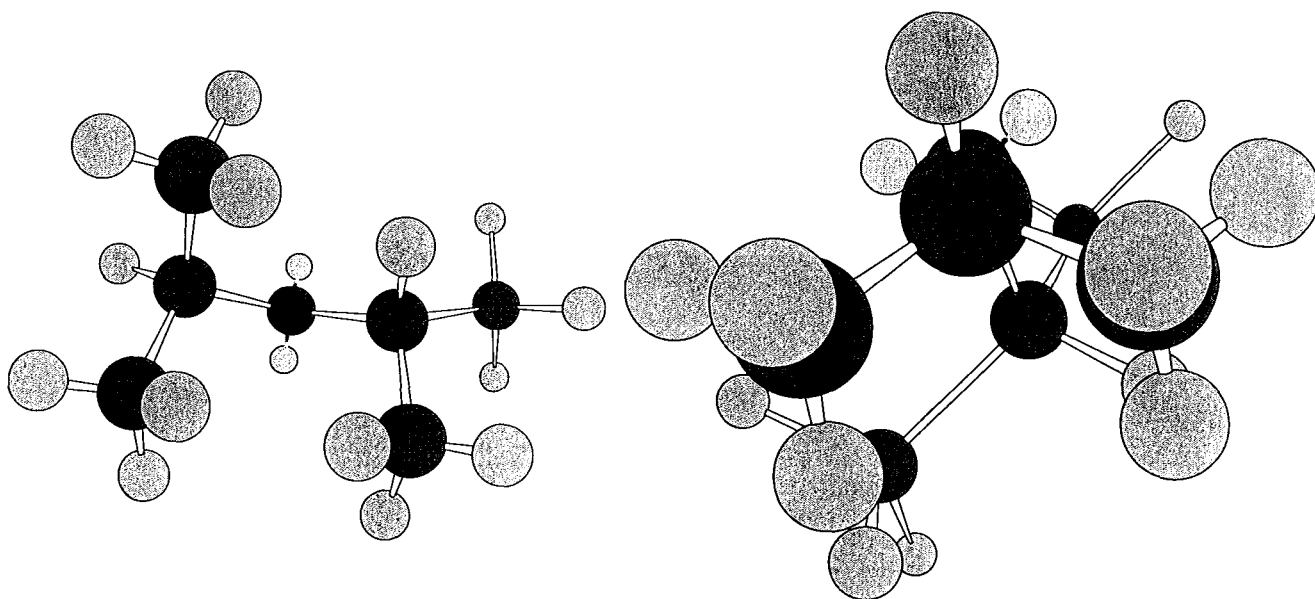


6,7 Å x 4,34 Å x 4,51 Å



Vue type Newmann selon COC

Représentation de l'éthyl-tert-butyl éther



6,4 Å x 4,34 Å x 4,36 Å

Vue type Newmann selon COC

Représentation du di-iso-propyl éther

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur VILLENAVE Jean-Jacques, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie
Physique de Bordeaux, Pessac**

Monsieur NGUYEN Quan-Trong, Professeur, Université de Rouen, Mont-Saint-Aignan

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

Madame TOUCHAL Samira

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

**«Synthèses de nouveaux matériaux hydrosolubles – application à la préparation de films
pour la séparation de mélanges de solvants organiques polaires de type alcool/éther par
pervaporation – relations structure/propriétés de transport».**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **«GENIE DES PROCEDES»**

Fait à Vandoeuvre le, 19 décembre 2002

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER

Pour le Président
Le Vice-Président,

J.-L. COUJARD

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDOEUVRE CEDEX

RESUME

Ce mémoire concerne la conception et la synthèse de films réticulés d'homo et de copolymères de N-vinylpyrrolidinone et de méthyl sulfate de N-[3-(N,N,N-triméthyl ammonium) propyl] méthacrylamide, films destinés à l'étude de la séparation par pervaporation de mélanges de liquides de type alcool/éther. Les homopolymères et les copolymères obtenus ont de fortes masses molaires. Les rapports de réactivité, calculés en tenant compte de l'avancement de la réaction, montrent une dérive très rapide de la composition initiale du mélange : inversement à la NVP, le monomère acrylamide a une forte tendance à homopolymériser. Le degré de miscibilité des homopolymères s'est révélé satisfaisant pour permettre la préparation de films transparents ayant des propriétés mécaniques et physico-chimiques satisfaisantes pour les études de sorption isotherme et de pervaporation. En faisant varier la structure et la composition des films, à base d'homopolymères ou de copolymère, les fortes affinités des matériaux pour les alcools ont été mises en lumière. De façon générale, pour un film donné, l'activité de l'alcool détermine l'amplitude des phénomènes observés et corrélativement la sorption d'éther est fortement dépendante de l'activité de l'alcool, ce qui correspond à un phénomène de synergie de sorption. Par ailleurs, il a été montré que les motifs acrylamides quaternisés limitaient fortement l'amplitude des phénomènes de sorption isotherme en phase vapeur comme en phase liquide ; des résultats concordant ont été obtenus en pervaporation. Pour les systèmes binaires, les meilleures modélisations des isothermes de sorption sont réalisées par les modèles ENSIC et UNIQUAC ; il a aussi été possible de modéliser la sorption du système ternaire éthanol - tertio-butyl éthyl éther. Dans le film formé à partir du copolymère statistique, comparativement aux films de mélanges d'homopolymères, une capacité de sorption d'éthanol plus forte a été notée en relation avec l'augmentant de la polarité moyenne de la structure. Enfin en faisant varier la nature des alcools et des éthers, il apparaît que le taux d'alcool sorbé est plus bas en présence d'éther peu polaire. Comparativement aux résultats de la littérature, les performances du transport pervaporatif sont comparables ou supérieures.

MOTS-CLES

copolymères hydrosolubles de N-vinylpyrrolidinone, monomères méthacrylamide, sorption, pervaporation, séparation de mélanges alcool/éther, antidétonant

TITLE

Synthesis and study of new hydrosoluble NVP (co)polymers - Application to the preparation of films for the separation of alcohol/ether mixtures by pervaporation.

ABSTRACT

This work reports the design and the study of the structure - properties relationships of crosslinked films prepared from of water-soluble monomers based on pyrrolidinone and N-[3-(N,N,N-triméthylammonium) propyl]methacrylamide-methyl sulphate copolymers. These films were studied for the purification by pervaporation alcohol/ether mixture. The homopolymers and the copolymers obtained have high molar masses. The reactivity ratios obtained by taking account of the reaction yield show a very fast shift of the initial composition of the mixture: conversely to NVP, methacrylamide tends to homopolymerize. The degree of miscibility of the homopolymers appeared significant and good film properties were obtained for the physical-chemical studies. The main parameters which control the sorption phenomena and the mass transfer performances were outlined with films of tailored structure and composition. The high affinity for alcohol was clearly demonstrated by sorption and pervaporation results: the higher the NVP content, the higher affinity; on the other hand the methacrylamide salt content limits the extend of the mass transfer. As the alcohol activity was the main affinity driving force, a phenomenon of synergy of sorption between alcohol and ether appears. The modelling of the isotherms of sorption by model ENSIC and UNIQUAC possible and was translated the phenomena observed. Moreover, it was possible to model sorption in ternary system. By studying the influence of the structure, it appears that copolymers give increasing average polarity of the structure, and induced a capacity of strong ethanol sorption. While varying solvents of the mixtures, it appears that the sorbed alcohol levels are decreased in the presence of less polar ethers. The study of pervaporation transport showed that the prepared materials have enhanced properties compared to the literature.

KEYWORDS

water soluble N-pyrrolidinone copolymers, methacrylamide derivatives, sorption, pervaporation, separation of alcohol/ether mixtures, octane enhancers

DISCIPLINE

Génie des Procédés

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE

Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire - Groupe Matériaux Polymères - Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy - 1 rue Grandville BP. 451 F-54001 Nancy