



**HAL**  
open science

# Characterisation and ageing of a water ultrafiltration membrane

Emmanuelle Gaudichet-Maurin

► **To cite this version:**

Emmanuelle Gaudichet-Maurin. Characterisation and ageing of a water ultrafiltration membrane. Engineering Sciences [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2005. English. NNT : 2005ENAM0019 . pastel-00001528

**HAL Id: pastel-00001528**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00001528>**

Submitted on 3 Jan 2006

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

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

Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers  
Centre de Paris

# THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**  
de  
**L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE**  
**D'ARTS ET MÉTIERS**

Spécialité : Mécanique et Matériaux

par

**Emmanuelle GAUDICHET-MAURIN**

---

**CARACTERISATION ET VIEILLISSEMENT D'UNE MEMBRANE**  
**D'ULTRAFILTRATION D'EAU**

---

*soutenue le 21 octobre 2005 devant le jury composé de*

MM.	P.	APTEL	Directeur de Recherche CNRS, Toulouse	Président
	G.	POURCELLY	Professeur, Directeur de l'IEM, Montpellier	Rapporteur
	D.	LANGVIN	Chargé de Recherche CNRS, Rouen	Rapporteur
	N.	ABIDINE	Directeur d'exploitation, Groupe Suez Environnement, Tripoli	Examineur
	J.	VERDU	Professeur, ENSAM, Paris	Examineur
Mme	F.	THOMINETTE	Ingénieur de Recherche, ENSAM, Paris	Examineur
MM	M.	PELLETIER	Ingénieur de Recherche, LEM, Nancy	Invité



*A mes grands-parents,  
A mes parents,  
A mon mari,*



## Remerciements

Cette thèse a été financée par le programme de recherche MemEau soutenu par le ministère de la recherche dans le cadre du réseau d'innovation technologique Riteau.

Je tenais à remercier chaleureusement Jacques Verdu, qui m'a accueilli au sein de son équipe de recherche durant ces trois années. Je le remercie également pour son encadrement scientifique, son accessibilité et sa grande disponibilité.

Je souhaiterais également exprimer ma gratitude à Francette Thominette, co-directeur de cette thèse. Elle m'a fait partager avec beaucoup de générosité sa passion de la recherche et de l'enseignement. Son écoute n'a d'égal que son dynamisme et son enthousiasme.

Je voudrais remercier sincèrement Philippe Aptel pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, Gérald Pourcelly et Dominique Langevin pour avoir accepté la tâche fastidieuse de rapporteur et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Merci également à Nouhad Abidine et Manuel Pelletier pour avoir contribué à l'examen de cette thèse et pour leurs remarques pertinentes lors la séance de questions.

Je souhaiterais également exprimer un profond merci à l'ensemble des chercheurs, enseignants-chercheurs et techniciens que j'ai eu la chance de côtoyer: Eric Lafontaine, Mathilde Fayos, Hugues Waton et Valérie Langlois pour la RMN, Guy Rafin pour la chromatographie d'exclusion stérique, Manuel Pelletier, Frédéric Villieras et Jean-Luc Bersillon pour les mesures de surfaces spécifiques.

J'aimerais également remercier l'équipe R&D de la société Aquasource, pour avoir fourni les fibres de polysulfone, et plus particulièrement Patrick Sauvade pour sa grande réactivité et son dynamisme teinté de l'accent chantant de Toulouse !

Je formulerais un remerciement tout particulier aux membres du laboratoire, pour nos fructueuses discussions scientifiques et sportives ! Merci également à l'ensemble des thésards qui ont fait de ces trois ans un moment propice à la réflexion mais aussi aux fous-rires.

Je dédierais également une partie de ces remerciements au centre névralgique de notre laboratoire : le secrétariat. Merci donc à notre charmante assistante Odile Angèle et à Paulo Ferreira, notre technicien ô combien précieux : merci pour sa disponibilité et son humour !!!

J'aimerais remercier personnellement par ces quelques lignes, Myriam Bastard, doctorante avec laquelle j'ai vécu des moments d'amitié intenses durant ces trois ans. Les pauses « five o'clock tea » resteront gravés dans ma mémoire. Merci de tout cœur pour ta grande générosité et tes conseils avisés !!

J'accorderais une mention très spéciale à Cédric Ghebaudo, mon cher collègue de bureau, avec qui j'ai eu la chance de partager de riches instants scientifiques, culinaires et musicaux : son goût immodéré pour la musique traditionnelle québécoise me laisse encore sans voix !!! Je voudrais également le remercier pour sa bonne humeur, son enthousiasme et son amitié inconditionnelle.

Je voudrais remercier vivement Mélanie Boulanger et Olivier Farnault, étudiants de DESS en alternance, que j'ai eu la chance d'encadrer et qui ont contribué significativement à ce travail.

Un grand merci aussi aux amis fidèles que j'ai rencontré durant cette thèse : Audrey, Aurore, Jean-François, Florent et Sylvain.

Je souhaiterais également exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents qui m'ont soutenu pendant toute ma scolarité et qui m'ont donné le goût du travail acharné.

Sans oublier bien sûr, Jérémie Maurin, mon mari, qui n'a eu de cesse de m'encourager pendant cette thèse et à qui je souhaiterais rendre hommage pour sa patience, son écoute et son inestimable tendresse.

---

# Sommaire

---



**Noms et Formules chimiques des matériaux utilisés ..... 11**

**Introduction Générale..... 18**

**Chapitre I : Etude bibliographique ..... 23**

**I Sorption de l'eau dans les polymères ..... 25**

I.1 Aspects thermodynamiques de la sorption d'eau : la solubilité..... 25

I.2 Aspects cinétiques de la sorption d'eau : la diffusion ..... 30

I.3 Conclusion ..... 31

**II Sorption de l'eau dans les membranes ..... 32**

II.1 Introduction ..... 32

II.2 Sorption et diffusion de l'eau au sein des membranes ..... 33

II.3 Conclusion ..... 38

**III Vieillessement en milieu chloré ..... 39**

III.1 La solution d'eau de Javel ..... 39

III.2 Effet de l'hypochlorite sur les membranes..... 40

III.3 Progrès proposés par rapport à la bibliographie existante..... 47

**IV Conclusion ..... 48**

**Références bibliographiques ..... 49**

**Chapitre II : Méthodes Expérimentales ..... 55**

**I Matériaux étudiés ..... 57**

I.1 La membrane d'ultrafiltration..... 57

I.2 Polymères massifs..... 59

**II Conditions des essais ..... 60**

II.1 Essais de sorption ..... 60

II.2 Essais de vieillissement en milieu chloré ..... 60

**III Caractérisation des fibres creuses..... 63**

III.1 Caractérisation de la structure chimique ..... 63

III.2 Caractérisation de la morphologie..... 65

**IV Caractérisation des films minces ..... 68**

<b>V Suivi du vieillissement en milieu chloré.....</b>	<b>69</b>
V.1 Analyse Infrarouge à Transformée de Fourier (I. R. T. F.).....	69
V.2 Analyse par résonance magnétique nucléaire (R. M. N. ).....	69
V.3 Essais de traction.....	70
V.4 Chromatographie liquide d'exclusion stérique (C. E. S.).....	70
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>71</b>

## **Chapitre III : Caractérisation Initiale .....73**

<b>I Caractérisation des polymères massifs .....</b>	<b>75</b>
I.1 Analyse de la structure chimique.....	75
I.2 Analyse des propriétés physiques .....	78
<b>II Caractérisation des fibres creuses .....</b>	<b>81</b>
II.1 Analyse de la membrane d'Aquasource .....	81
II.2 Analyse des propriétés physiques.....	83
II.3 Analyse des membranes modèles .....	84
<b>III Conclusion .....</b>	<b>86</b>

## **Chapitre IV : Sorption et Diffusion de l'eau dans les Polymères.87**

<b>I Solubilité et hydrophilie .....</b>	<b>89</b>
I.1 Caractéristiques de l'équilibre de sorption d'eau pour les faibles activités.....	89
I.2 Caractéristiques de l'équilibre de sorption d'eau pour les activités élevées.....	100
<b>II Cinétique de diffusion et hydrophilie .....</b>	<b>108</b>
II.1 Relation entre diffusivité et hydrophilie.....	108
II.2 Influence de la température .....	110
II.3 Relations structure-diffusivité .....	115
<b>III Conclusion .....</b>	<b>119</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>120</b>

## **Chapitre V : Sorption de l'eau dans les membranes.....123**

<b>I Etude comparative du comportement en sorption .....</b>	<b>125</b>
<b>II Estimation des surfaces spécifiques par la méthode BET .....</b>	<b>126</b>

II.1 Description des isothermes et interprétation des surfaces spécifiques .....	126
II.2 Ajustement des surfaces spécifiques .....	131
<b>III Etude de la mésoporosité .....</b>	<b>132</b>
<b>IV Conclusion .....</b>	<b>136</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>138</b>

## **Chapitre VI : Vieillessement en milieu chloré .....** 139

<b>I Point de départ : vieillissement en milieu chloré réalisé au Laboratoire de Génie Chimique .....</b>	<b>141</b>
I.1 Interprétation des tests de traction uniaxiale.....	142
I.2 Analyse infrarouge de la fibre vieillie au LGC.....	146
I.3 Bilan de cette étude.....	148
<b>II Vieillessement en milieu chloré des trois polymères constitutifs de la fibre d'Aquasource.....</b>	<b>149</b>
II.1 Identification du mécanisme de dégradation du PSU et du PES par coupures de chaînes.....	149
II.2 Cas du polyethersulfone .....	154
II.3 Détermination du site d'attaque du monomère de PSU .....	157
II.4 Estimation de la durée de vie du PSU .....	164
II.5 Bilan de l'étude.....	166
<b>III Conséquence du vieillissement sur la sorption d'eau .....</b>	<b>166</b>
III.1 Sorption du film de PSU .....	166
III.2 Sorption d'eau dans la fibre « modèle » PSU .....	167
<b>IV Conclusion .....</b>	<b>168</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>169</b>

## **Conclusion générale .....** 171

## **Annexes .....** 175



---

## **Noms et Formules chimiques des matériaux utilisés**

---

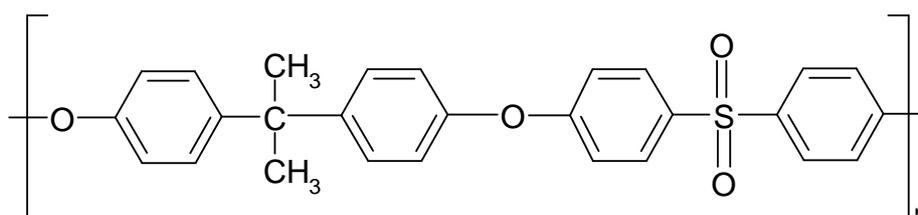


## I Lexiques des acronymes

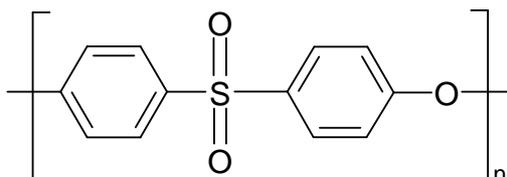
Acronyme	Nom
BPA/IA	Polyisophtalate de bisphénol A
BPDA	Dianhydride 3,3', 4,4' biphényl tétracarboxylique
DDS	4,4' diaminodiphénylsulfone
Kapton	Polypyromellitimide
ODA	4, 4' oxydianiline
PA11	Poly acide(11 amino)undécanoïque ou Polyundécanamide
PA12	Poly acide(12 amino)dodécanoïque ou Polydodécanamide
PA6	Poly acide(6 amino)hétécanoïque ou Polyhétécanamide
PC	Polycarbonate de bisphénol A
PDMA	Dianhydride pyromellitique
PE	Polyéthylène
PEG	Polyéthylène glycol
PEI	Polyétherimide
PES	Polyéthersulfone
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
PHEMA	Polyhydroxyéthyl méthacrylate
PLA	Polyacide lactique
PPSU	Polyphénylsulfone
PS	Polystyrène
PSU	Polysulfone
PVP	Poly (N-méthyl-2-vinyl)pyrrolidone

## II Polysulfones

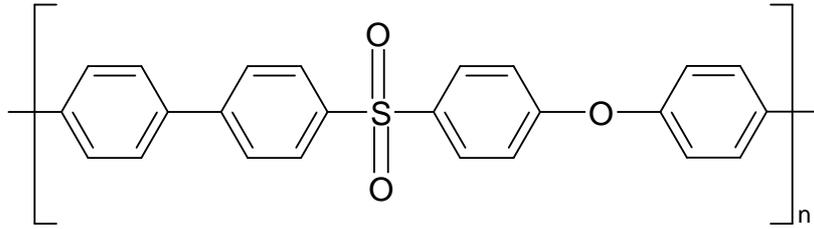
- PSU :



- PES :

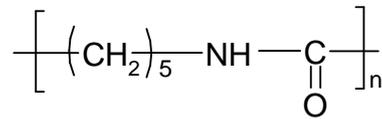


- PPSU :

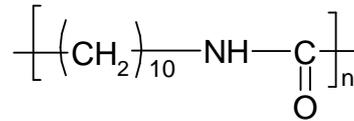


### III Polyamides

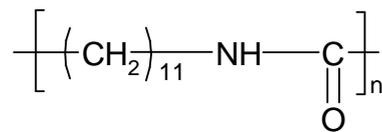
- PA6 :



- PA11 :

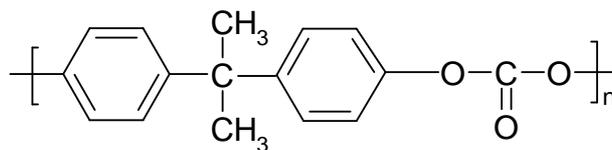


- PA12 :

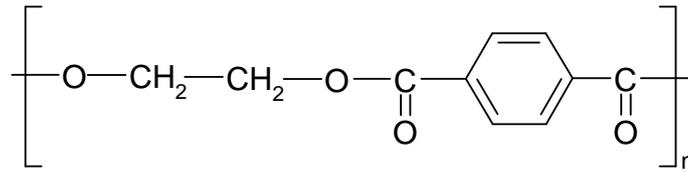


### IV Polyesters

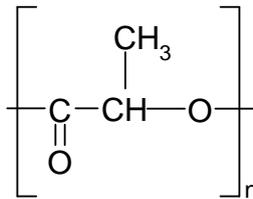
- PC :



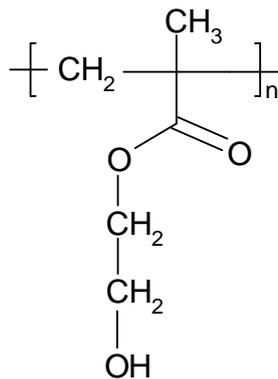
- PET :



- PLA :

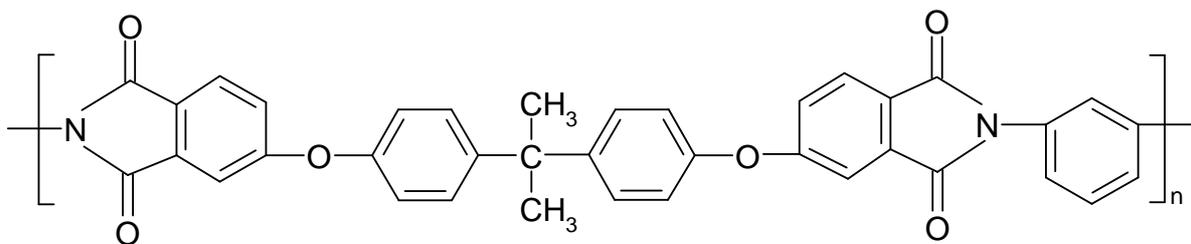


- PHEMA :

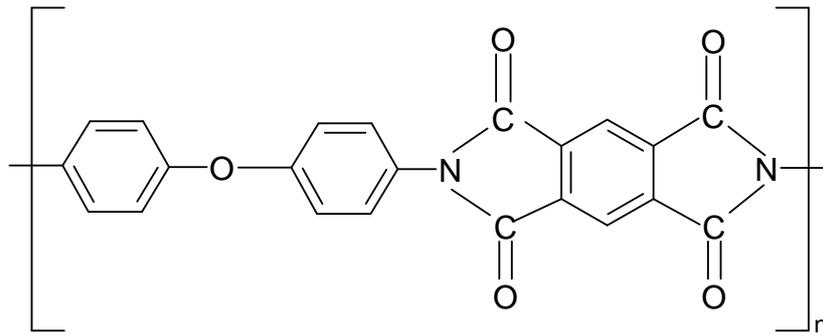


## V Polyimides

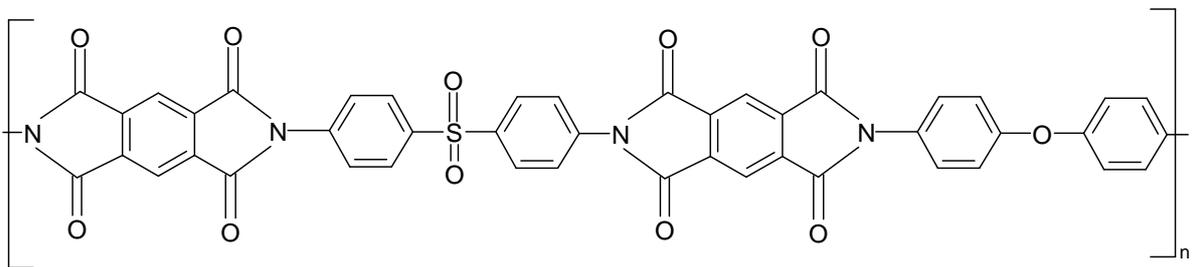
- PEI :



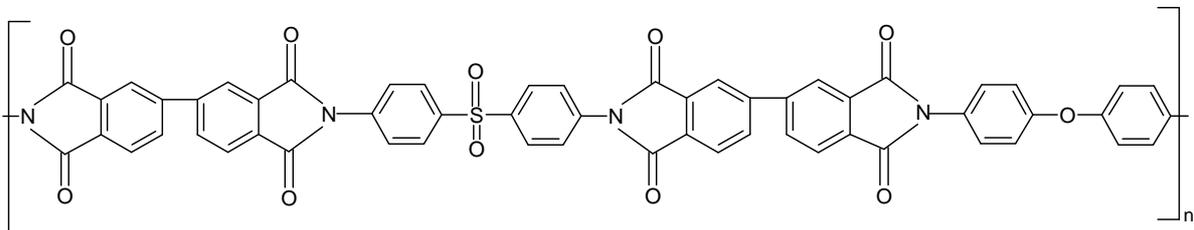
- Kapton :



- PDMA-50ODA/DDS :

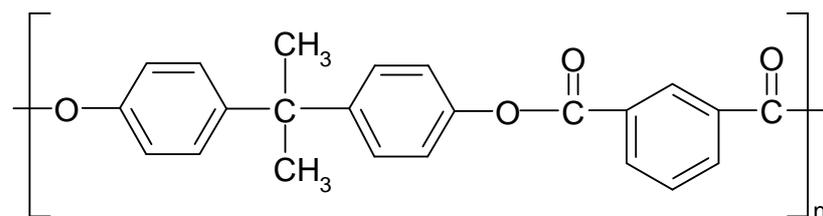


- BPDA-50ODA/DDS :

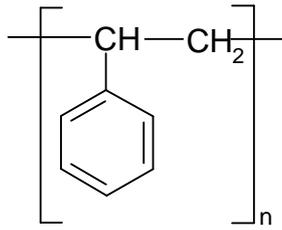


## VI Autres polymères thermoplastiques

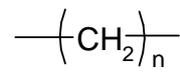
- BPA/IA



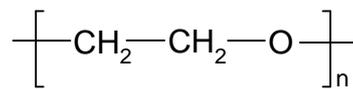
- PS :



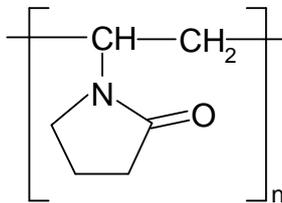
- PE :



- PEG :



- PVP :





---

# **Introduction Générale**

---



En France, comme dans le monde, la quantité d'eau disponible reste constante alors que la demande croît. L'importance et la vulnérabilité de cette ressource lui confèrent une dimension économique et sociale essentielle. Lancé en septembre 2000, le réseau Riteau s'intéresse au développement de procédés, de méthodes, d'équipements susceptibles d'améliorer la surveillance, la protection, la gestion, l'exploitation de la ressource en eau et la maîtrise de son évolution, tant en qualité qu'en quantité. Mis en place par le ministère de la Recherche en liaison avec le Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie et le ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, ce réseau offre un financement pour les PME et PMI souhaitant faire de la recherche dans ce domaine.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet « MemEau », labellisé en 2002 par le réseau Riteau. Il concerne « un procédé de clarification de l'eau par ultrafiltration : pour une gestion maîtrisée de la qualité, de l'énergie des rejets et des coûts. ». La problématique réside essentiellement dans l'application d'une nouvelle réglementation en matière de traitement d'eau potable. La filtration membranaire utilisant des fibres creuses à base de polymère servait jusqu'alors pour le traitement des eaux karstiques. L'utilisation de ces membranes est maintenant exigée dans le traitement des eaux de surface au sein d'installations de grande capacité. Cette tâche est rendue complexe par la combinaison de traitements nécessaires pour parfaire la qualité de l'eau.

Concrètement, il s'agissait de concevoir une nouvelle usine de clarification d'eau à partir d'un ensemble de travaux scientifiques et technologiques couvrant tous les aspects, de l'élaboration des membranes à la conduite des installations. Pour cela, une nouvelle fibre creuse a été mise au point : celle-ci est moins sensible au colmatage et lavable avec des produits peu ou pas polluants. L'élaboration de cette membrane a été optimisée par Aquasource pour aboutir à des propriétés de flux et de rétention renforcées par rapport aux produits existants. L'aspect durabilité de cette membrane a été étudié dans le cadre de cette thèse au sein du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux (ENSAM, Paris). Le procédé d'ultrafiltration a été choisi en mode frontal (Ondéo-Degrémont) afin de privilégier les faibles coûts et s'adapter plus aisément aux caractéristiques de l'eau brute à traiter. La cinétique de colmatage sera modélisée par le Laboratoire de Génie Chimique (Université Paul Sabatier, Toulouse), l'efficacité et l'automatisation du système de rétrolavage sera pris en charge par le Laboratoire d'Ingénierie et des Procédés de l'Environnement (INSA, Toulouse).

Notre tâche a été de caractériser la fibre creuse élaborée par Aquasource et d'observer son comportement à long terme en immersion dans une solution d'eau de Javel. L'idée était de se replacer dans les conditions industrielles des lavages chimiques opérés sur la membrane au cours de son utilisation. Le but final étant de prédire la durée de vie de cette fibre afin d'anticiper une éventuelle rupture survenant sur site au sein des modules de filtration et qui entraînerait de graves conséquences sur la qualité de l'eau.

Notre travail se structurera de la façon suivante : après une étude bibliographique et une description des méthodes expérimentales employées, nous présenterons une caractérisation détaillée de la fibre d'Aquasource.

Nous avons ensuite cherché à comprendre le comportement en sorption de cette fibre. Nous nous placerons dans un premier temps à l'échelle des parois des pores et nous détaillerons pour cela les interactions polymères-eau. L'hydrophilie des polymères sera également présentée sous l'angle des relations structure-propriété, ce qui nous a conduit à considérer d'autres polymères que le polysulfone. Les interactions membranes-eau proprement dites seront mises en évidence à partir des isothermes de sorption et justifiées par une description de la porosité de la fibre en terme de surface spécifique et de distribution de pores.

Nous aborderons en dernier lieu le vieillissement en milieu chloré du polysulfone que nous corrélerons aux interprétations réalisées sur les données à notre disposition concernant la fibre d'Aquasource.

---

# **Chapitre I : Etude bibliographique**

---



Une membrane d'ultrafiltration d'eau se présente le plus souvent sous la forme d'une fibre creuse comprenant une couche active gainée par une structure poreuse servant de renfort mécanique. A chaque étape de leur fonctionnement, les membranes d'Aquasource sont en contact avec l'eau ou les solutions aqueuses oxydantes servant aux nettoyages. L'hydrophilie de ces membranes est un paramètre-clé de leur pouvoir de filtration et de leur capacité de décolmatage. Deux types d'interaction peuvent être distingués : l'interaction de l'eau ou des solutions aqueuses avec les murs des pores (assimilée à l'interaction polymère dense – eau) et avec la structure poreuse. Nous nous intéresserons aux concepts et modèles utilisés dans la littérature pour décrire ces deux types d'interactions. En dernier lieu, nous présenterons les travaux concernant le comportement de membranes au contact d'une solution aqueuse oxydante : l'eau de Javel.

## **I Sorption de l'eau dans les polymères**

### **I.1 Aspects thermodynamiques de la sorption d'eau : la solubilité**

Un des objectifs principaux de l'étude de la sorption de l'eau dans les polymères est de comprendre les mécanismes d'interaction du système polymère-eau afin de prédire l'hydrophilie de ce système en fonction de sa structure chimique. Pour cela, différentes approches ont été abordées dans la littérature.

En 1980, Adamson <sup>[1]</sup> propose une théorie selon laquelle, l'eau occuperait essentiellement le volume disponible dans le polymère et remplirait les microvides ou les défauts morphologiques. Cette théorie, appliquée aux réseaux époxy, ne permet pas d'expliquer le caractère hydrophobe de certains matériaux possédant un volume libre important, tels que les hydrocarbures ou les élastomères siliconés et fluorés. D'autres arguments tels que la mise en évidence d'une plastification par l'eau conduisent à abandonner cette théorie.

D'autres auteurs émettent l'hypothèse que la concentration d'eau à l'équilibre est une fonction additive molaire <sup>[2]</sup>. Dans cette approche moléculaire, l'hydrophilie s'interprète comme l'addition de la contribution à l'hydrophilie de chacun des groupes fonctionnels de la macromolécule. Cette approche convient pour l'étude de séries structurales étroites telles que les époxydes réticulés par les amines <sup>[3,4]</sup>. Pour des séries plus larges, la contribution molaire de groupements fortement hydrophiles, tels que les hydroxyles, n'est plus constante et devient une fonction croissante de leur concentration <sup>[5]</sup>, comme le montre la figure I.1 ci-après:

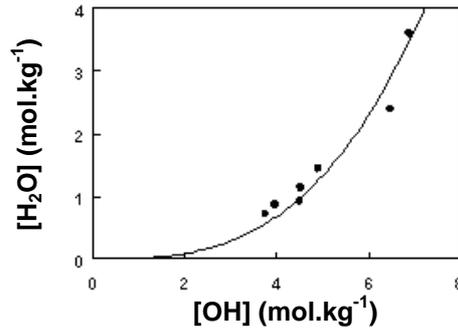


Figure I.1 : Nombre de molécules d'eau sorbées en fonction du nombre de groupements hydroxyles <sup>[9]</sup>.

De plus, le fait que certaines contributions molaires (exprimées en moles d'eau par mole de groupe hydrophile) ne soient pas entières reste à expliquer. Si par exemple un groupement carbonyle absorbe 0,3 moles d'eau à saturation <sup>[5]</sup>, il est nécessaire d'avoir une théorie pour expliquer pourquoi 70 % des groupements carbonyles sont incapables d'établir des liaisons avec les molécules d'eau. La présence d'une phase cristalline imperméable dans les polymères semi-cristallins explique, partiellement seulement, la variation observée de ces contributions molaires <sup>[6]</sup>.

Pour prédire l'hydrophilie du polymère, un certain nombre d'auteurs ont également essayé d'utiliser l'approche thermodynamique classique de miscibilité polymère-solvant. Le principe de base de ces théories est que la miscibilité est une fonction décroissante de la distance entre les paramètres de solubilité du polymère et de la molécule d'eau. Dans la théorie la plus simple (Hildebrand), le paramètre de solubilité  $\delta$  est une grandeur univariante. La solubilité est donc une fonction de la différence  $\delta_s - \delta_p$  où  $\delta_s$  et  $\delta_p$  sont les paramètres de solubilité respectifs de l'eau et du polymère. Cependant, cette approche ne fonctionne que lorsque la cohésion du polymère est dominée par un seul type d'interaction : les forces de dispersion (de London), c'est-à-dire pour des polymères peu polaires.

Dans le cas général, le paramètre de solubilité est une grandeur trivariante dont les trois composantes  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  et  $\delta_h$  correspondent aux trois types d'interactions intermoléculaires : forces de dispersion  $\delta_d$ , interaction dipolaire de type Debye et Keesom ( $\delta_p$ ) et liaison hydrogène  $\delta_h$  <sup>[7]</sup>. Dans ce cas, un matériau ou un solvant donné est représenté par un point (respectivement P et S) dans un système d'axes tridimensionnel, chaque axe représentant une des composantes. C'est la distance PS qui va alors caractériser la miscibilité, l'ensemble des

solvants ayant la même interaction avec le polymère devrait être en théorie représenté par des points situés à la surface d'une sphère de centre P.

En réalité, les surfaces sont loin d'être des sphères, comme le montre l'exemple du PMMA [8]. Elles ne sont pas même des surfaces convexes (cf. Figure I.2)

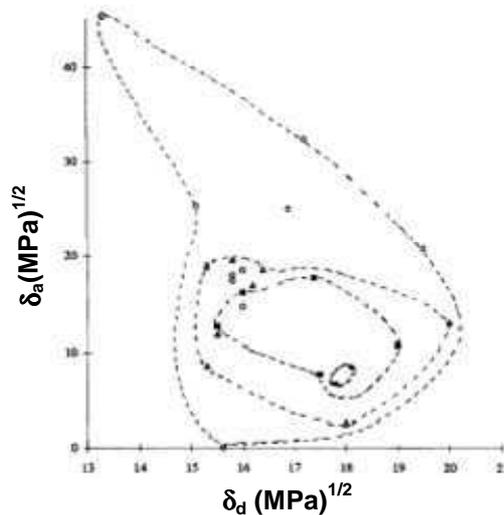


Figure I.2 : Carte de solubilité du PMMA réticulé.  $\delta_a$  représente la contribution des paramètres de solubilité polaires du système PMMA-solvant :  $\delta_a = (\delta_h^2 + \delta_p^2)^{1/2}$

La distance polymère-eau peut s'exprimer également par le coefficient d'interaction  $\chi$ , un paramètre-clé de la théorie de Flory-Huggins [9]. D'autres auteurs suggèrent que ces systèmes polymère-eau peuvent obéir à cette théorie mais :

- i) sa validité n'est pas systématiquement vérifiée
- ii) la relation entre  $\chi$  et la structure du polymère reste un problème ouvert

Une difficulté majeure dans l'analyse des relations structure-hydrophilie vient de la diversité des formes des isothermes de sorption comme l'a illustré Barrie dans sa revue [10] et schématisé Figure I.3.

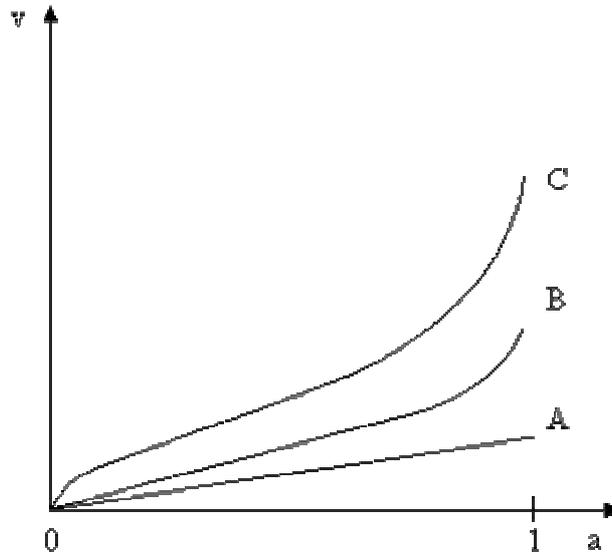


Figure 1.3 : Différents types d'isothermes selon Barrie <sup>[10]</sup>

Trois types d'isothermes peuvent être distingués, chacun pouvant être associé à un mécanisme de sorption identifié dans la littérature. L'isotherme de type A est défini par le fait que la fraction volumique d'eau est proportionnelle à l'activité de l'eau dans toute la gamme d'activité. Cet isotherme concerne les systèmes obéissant à la loi de Henry. Ce comportement est observé uniquement pour des polymères d'hydrophilie relativement faible.

Le type B est observé quand la fraction volumique d'eau à l'équilibre  $v$  est proportionnel à l'activité  $a$  pour les faibles activités, mais pour lequel la courbe montre une courbure positive plus ou moins prononcée dans le domaine des activités élevées. Ce comportement est attribué au mécanisme de Flory-Huggins ou à la formation d'agrégats d'eau.

Le type C dans lequel la courbe  $v = f(a)$  est sigmoïdale. La concavité négative au début de la courbe pourrait être attribuée à un mécanisme de sorption selon Langmuir. Ce comportement suggère également la présence de pores dans la structure de l'échantillon étudié.

Les études rapportées dans la littérature ne concernant que des échantillons jugés non poreux, nous nous intéresserons alors plus particulièrement aux isothermes de type A ou B. Ainsi, pour les faibles activités, pratiquement  $a \leq 0,5$ , tous les polymères (type A ou B) obéissent à la loi de Henry. Dans ce domaine, le nombre de molécules d'eau absorbée à l'équilibre est plus faible que le nombre de groupes polaires. Ceci peut être dû aux irrégularités locales de la structure de la chaîne du polymère ou bien au fait que les groupements polaires sont déjà

engagés dans des liaisons fortes avec d'autres groupements, comme par exemple dans le cas des polyamides <sup>[11]</sup>.

Les isothermes de sorption de type B se rencontrent dans le cas de polymères relativement hydrophobes tels que poly(diméthylsiloxane) <sup>[10]</sup>, comme dans le cas des polymères relativement hydrophiles tels que le PHEMA <sup>[12]</sup>. Un certain nombre de mécanismes peuvent expliquer ce comportement. Le plus simple est le mécanisme de sorption de Flory-Huggins<sup>[9]</sup>. Il a été cependant montré que l'équation de Flory-Huggins (I.1) ne parvenait pas à décrire les isothermes de sorption pour toutes les activités <sup>[6]</sup>.

$$\ln(a) = \ln(v) + (1-v) + \chi(1-v)^2 \quad (\text{I.1})$$

D'autre part, le paramètre d'interaction  $\chi$  calculé par cette équation était loin de celui déterminé à partir des paramètres de solubilité (cf. relation I.2)

$$\chi = \frac{V_s}{RT} \left( \delta_p - \delta_s \right) \quad (\text{I.2})$$

où  $V_s$  est le volume molaire du solvant.

Les modèles de sorption localisée, tels que les équations BET, ne sont pas applicables aux polymères d'hydrophilie relativement faible <sup>[12]</sup>. L'apparition des agrégats a été démontrée pour différents systèmes polymère-eau, notamment sur la base de mesures diélectriques <sup>[13, 14]</sup>. Zimm et Lundberg <sup>[15]</sup> proposent un modèle basé sur l'analyse des fonctions de distribution des paires moléculaires dans le but de prédire la tendance des solutions binaires à donner des agrégats à partir de la forme de leurs isothermes. Ce modèle conduit à une fonction  $f_{ZL}$  définie par :

$$f_{ZL} = (1-v) \left[ \frac{\partial(a/v)}{\partial a} \right]_{T,P} - 1 \quad (\text{I.3})$$

Où  $v$  est la fraction volumique des espèces absorbées dont l'activité est  $a$ .

Pour une solution idéale :  $f_{ZL} = -1$ , et les agrégats apparaissent quand  $f_{ZL} > -1$ . Ce modèle est communément utilisé dans l'étude des systèmes polymère-eau <sup>[16, 20]</sup>. Dans ces études, les auteurs utilisent généralement une méthode graphique ou numérique pour déterminer la

dérivée  $\partial(a/v)/\partial a$ . Il apparaît intéressant de trouver une expression mathématique générale du type  $v = f(a)$  pour de tels isothermes ce qui faciliterait notablement l'analyse des données par la méthode de Zimm-Lundberg. Cette expression permettrait également d'accéder à des paramètres caractéristiques des agrégats formés.

*Ainsi, avec une telle diversité de mécanismes de sorption, comment prédire la sorption d'un système polymère-solvant avec une unique relation ?*

C'est à cette question que nous tenterons de répondre au cours du chapitre IV. Nous allons voir au cours du paragraphe suivant un deuxième objectif majeur de l'étude de la sorption de l'eau dans les polymères : comprendre la cinétique de diffusion de l'eau afin de prédire l'évolution du système polymère-eau dans le temps.

## **I.2 Aspects cinétiques de la sorption d'eau : la diffusion**

La cinétique de transport de l'eau dans les polymères vitreux ou semi-cristallins a été l'objet d'une littérature détaillée dans la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle en raison de son intérêt technique dans des domaines tels que les emballages, revêtements ou composites pour des applications navales et aérospatiales etc...

Deux types de polymères peuvent être distingués de manière évidente :

- les polymères très hydrophiles dans lesquels le comportement diffusif est largement gouverné par les effets de plastification, c'est-à-dire lorsque le coefficient de diffusion est fortement dépendant de la concentration <sup>[21, 22]</sup>
- les polymères d'hydrophilie faible ou moyenne dans lesquels les effets de la concentration sur la diffusivité sont de seconde importance voire même négligeables.

Nous examinerons principalement cette dernière catégorie de polymère pour lesquels la solubilité de l'eau a déjà été abordée précédemment <sup>[6, 23]</sup>.

En l'absence d'effet de plastification significatif, il est tentant de considérer que l'eau se comporte comme toute autre petite molécule telle que CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> par exemple et que sa diffusivité est essentiellement déterminée par sa faible taille moléculaire <sup>[24]</sup>. Dans ce cas, les relations structure–diffusivité peuvent provenir de considérations sur les propriétés volumiques tels que le volume libre <sup>[25]</sup> ou la géométrie des chaînes <sup>[26]</sup>. Dans la dernière décennie, il y eut d'importants développements sur la modélisation moléculaire prenant en

compte la distribution et la dynamique du volume libre dans le but de prédire les coefficients de diffusion <sup>[27, 28]</sup>

Il a été cependant très souvent observé que l'eau dispose de propriétés de transport particulières. Dans certains cas, par exemple, son coefficient de diffusion est une fonction décroissante de sa concentration alors qu'un comportement opposé est généralement observé pour les vapeurs organiques <sup>[29]</sup>. Ces particularités sont à relier avec la forte capacité de la molécule d'eau à établir des liaisons hydrogène avec les groupes polaires.

Une autre caractéristique intéressante de la diffusion de l'eau réside dans le fait que, dans une série structurale donnée, le coefficient de diffusion  $D$  apparaît comme une fonction décroissante de la concentration d'eau à l'équilibre  $C$ . Ceci a été observé dans certaines séries structurales comme les époxydes réticulés par les amines <sup>[4]</sup>, les polyesters réticulés par les styrènes, les vinylesters <sup>[30]</sup> ou bien les polyéthylènes ne différant que par la concentration en espèces oxygénées <sup>[31]</sup>.

Dans ce cadre, les relations structure-propriétés établies sont basées sur l'énergie d'activation apparente de la diffusion  $H_D$  et le coefficient de diffusion. *Ce dernier obéit-il vraiment à la loi d'Arrhenius ?*

En négligeant les cas où le domaine de température étudié contient la température de transition du polymère <sup>[29]</sup>, il peut être observé que pour certaines familles de polymères tels que les polyéthylènes <sup>[31]</sup>,  $D$  n'obéit pas à la loi d'Arrhenius.

### **I.3 Conclusion**

L'étude de la sorption de l'eau dans les polymères a permis d'établir quelques règles générales sur les relations structure-propriétés d'un point de vue thermodynamique pour la solubilité et cinétique pour la diffusion.

Cette étude détaillée de l'interaction polymère-eau peut être transposée à l'échelle des parois des pores. Cependant, cette interaction ne peut décrire à elle seule le comportement des membranes asymétriques. Au cours du chapitre suivant, nous examinerons les modèles utilisés dans la littérature pour décrire l'interaction membrane-eau.

## II Sorption de l'eau dans les membranes

### II.1 Introduction

Le choix du matériau polymère constitutif de la membrane répond à des critères induits par l'utilisation ultérieure : tenue mécanique, résistance chimique. La membrane est souvent constituée d'un polymère hydrophobe rendu hydrophile par ajout d'un autre polymère lors de l'inversion de phase <sup>[32, 33, 34, 35]</sup> ou a posteriori par greffage (polymérisation par plasma du PMMA sur le PE <sup>[36]</sup> ou polyesters sur une base polyuréthane <sup>[37]</sup>). Certains polymères possèdent de par leur synthèse une architecture hydrophile/hydrophobe, tels que les polyimides sulfonés <sup>[38]</sup> ou le Nafion <sup>[39]</sup>.

Les membranes utilisées dans la filtration de l'eau sont asymétriques : elles sont constituées d'une peau dense supportée par une substructure microporeuse. La couche sélective dense détermine les propriétés de séparation de la membrane. Certaines études théoriques et expérimentales montrent que la substructure peut également affecter les propriétés de séparation de la membrane, particulièrement lorsqu'elle montre une résistance au passage des gaz ou vapeurs conduisant à une perméabilité et à une sélectivité basses <sup>[40, 41, 42]</sup>.

Il est généralement admis que le transport de l'eau au travers des membranes est un phénomène complexe dans lequel interviennent :

- la morphologie de la membrane (fraction volumique des pores, connectivité du réseau de pores, percolation, etc...). Dans certains cas, seul l'écoulement dans le réseau de pores est envisagé, phénomène régi par ses propres lois cinétiques (loi de Darcy) <sup>[43]</sup>.
- la mouillabilité du matériau
- l'hydrophilie du matériau (laquelle est vraisemblablement liée à la mouillabilité mais ses conséquences ne se limitent pas à un seul effet de surface)

Il apparaît donc que les performances de la membrane vont, dans une assez large mesure, dépendre des caractéristiques de l'interaction polymère-eau, ce qui explique les efforts réalisés par les concepteurs de membranes pour ajuster cette caractéristique en jouant sur la structure et la composition du polymère.

Parmi les conséquences de l'interaction polymère-eau, outre les effets de surface sur l'écoulement dans les pores, nous pouvons imaginer :

- ◆ l'existence d'un processus de diffusion moléculaire de l'eau à travers les parois des pores
- ◆ un effet plastifiant de l'eau sur le polymère dans le cas de fortes hydrophilies

Ceci explique l'intérêt des spécialistes de membranes pour les caractéristiques de sorption/diffusion d'eau des matériaux membranaires et la part importante consacrée à ces problèmes dans cette thèse. Notre intérêt pour ces phénomènes dépassait d'ailleurs celui d'une simple interprétation des propriétés de transport des membranes. Notre objectif principal était l'étude du vieillissement et nous avons supposé que l'eau pouvait être une sonde sensible aux modifications structurales et morphologiques induites par le vieillissement.

Nous consacrerons donc un chapitre important aux phénomènes de sorption d'eau en essayant d'apporter une vision originale :

- Aux mécanismes de sorption d'eau aux faibles activités (domaine linéaire), l'objectif étant de comprendre si possible les relations structure –hydrophilie
- Aux mécanismes de sorption aux fortes activités (domaine non linéaire), l'objectif étant si possible de modéliser la formation d'agrégats
- Aux mécanismes de diffusion dont nous verrons qu'ils sont loin d'obéir aux modèles physiques classiques.

## **II.2 Sorption et diffusion de l'eau au sein des membranes**

L'existence d'une interaction entre l'eau et la membrane polymère a été mise en évidence à l'aide de nombreuses techniques telles que la calorimétrie <sup>[44]</sup>, les mesures d'angle de contact <sup>[45, 46]</sup>, la spectrophotométrie infrarouge à Transformée de Fourier <sup>[47]</sup> ou bien l'étude des isothermes de sorption <sup>[48, 49]</sup>. C'est cette dernière méthode qui retiendra notre attention.

La bibliographie, abondante dans le cas de l'interaction polymère-eau, se révèle pauvre dans le cas des membranes. Ces travaux concernent principalement les membranes de filtration d'eau (famille des polysulfones et acétate de cellulose) <sup>[32, 34, 35]</sup> ainsi que les membranes entrant dans la composition des piles à combustibles (polyimide, Nafion) <sup>[38, 39]</sup>

---

### II.2.1 Sorption de l'eau dans les membranes

Deux démarches principales sont utilisées dans la littérature pour décrire les isothermes de sorption :

- L'analyse fine des courbes expérimentales en faisant correspondre chaque étape avec un phénomène physique probable
- La modélisation numérique de l'ensemble de l'isotherme grâce à un modèle théorique connu.

En ce qui concerne la forme protonée du Nafion<sup>[39]</sup> et du polyimide sulfoné<sup>[38]</sup>, l'isotherme de sorption est de forme sigmoïdale : elle présente une concavité négative, nulle et positive pour les activités faibles, moyennes et fortes respectivement (cf. Figure I.4 a), b)). Ces trois segments de l'isotherme correspondent à trois phénomènes physiques : tout d'abord pour les faibles activités, la formation d'une couche primaire d'hydratation (i.e sorption sur les groupes ioniques et les contre-ions). Les deux mécanismes suivants peuvent s'interpréter par le mécanisme de Flory-Huggins<sup>[9, 38]</sup> ou par les mécanismes de Henry et d'agrégation des molécules d'eau<sup>[39]</sup>.

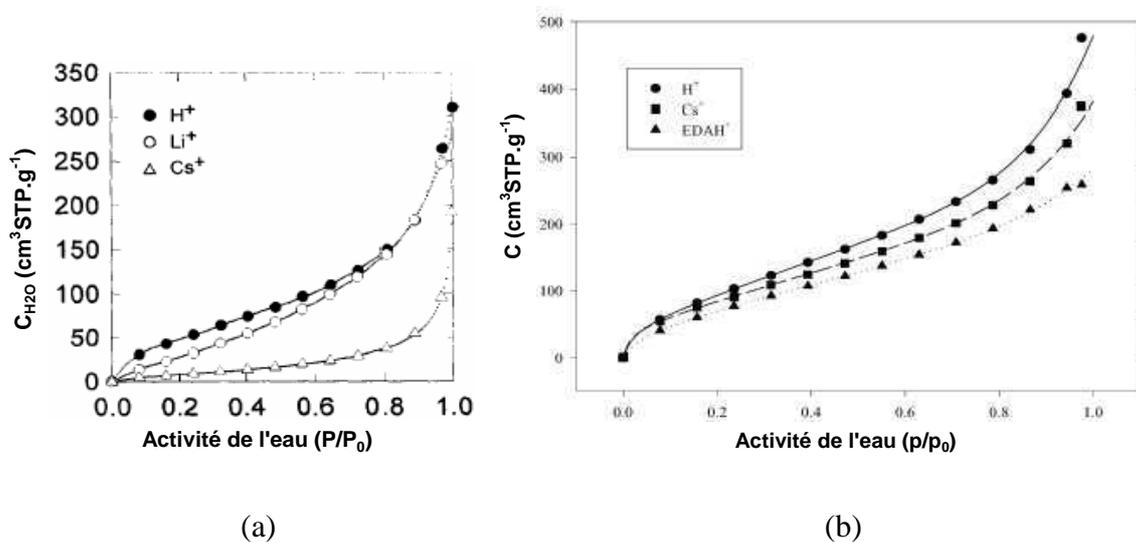


Figure I.4 Isothermes de sorption d'eau à 25°C: a) membranes de Nafion protonée (H<sup>+</sup>), lithiée (Li<sup>+</sup>) et césiée (Cs<sup>+</sup>)<sup>[39]</sup>, b) membranes de polyimides sulfonés protonée (H<sup>+</sup>), césiée (Cs<sup>+</sup>) et éthylène diaminée (EDA H<sup>+</sup>)<sup>[38]</sup>

D'autres auteurs ont focalisé leur attention sur le processus d'agrégation des molécules d'eau<sup>[32, 39, 50]</sup>. Ils se sont intéressés essentiellement aux conditions d'apparition de ce processus en fonction du caractère hydrophile du matériau et à son effet sur les propriétés de sélectivité de la membrane. Après avoir mis en évidence la présence d'agrégats d'eau par des techniques

spectroscopiques (FTIR-ATR et diffraction des rayons X) <sup>[50]</sup> ou calorimétriques <sup>[32]</sup>, ils ont cherché à modéliser ces agrégats. Le modèle le plus souvent utilisé est celui de Zimm et Lundberg <sup>[15]</sup> permettant de donner une estimation de la taille moyenne de l'agrégat.

Il est également possible d'intégrer directement le paramètre « agrégat » dans une modélisation globale des isothermes de sorption nommée ENSIC (engaged species induced clustering) <sup>[51]</sup>. Ce modèle permet de tenir compte de la contribution des agrégats d'eau dans un processus voisin de Flory-Huggins. La fraction d'eau dans la matrice  $v$  s'exprime par :

$$v = \frac{e^{\left(k_s - k_p\right) a_s - 1}}{\left(k_s - k_p\right) / k_p} \quad (\text{I.4})$$

Où  $a_s$  est l'activité de l'eau,  $k_s$  et  $k_p$  sont les probabilités élémentaires d'insertion, respectivement du solvant et du polymère.

De manière générale, le traitement des isothermes de sorption par une modélisation globale numérique a été relativement peu traité dans le cas des membranes. Huang et al. <sup>[40]</sup> proposent plusieurs isothermes de sorption réalisés sur des membranes denses et asymétriques de polyimides (cf. Figure I.5).

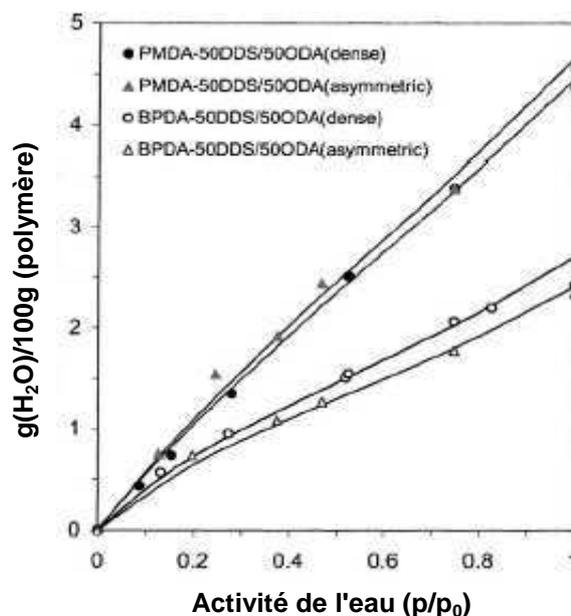


Figure I.5 : Isotherme de sorption d'eau réalisée à 30°C sur des membranes denses et asymétriques de polyimides <sup>[40]</sup>.

Ces isothermes sont décrits par le modèle GAB (Guggenheim-Anderson- Boer). Ce modèle se présente sous la forme suivante :

$$C = \frac{C_m \cdot a \cdot A \cdot B}{(1 - A \cdot a) \cdot (1 - A \cdot a + A \cdot B \cdot a)} \quad (I.5)$$

où : C est la teneur en eau à l'activité a et  $C_m$  la teneur en eau à la monocouche

A et B sont des paramètres définis par :

$$A = A_0 \exp\left(\frac{H_L - H_n}{RT}\right) \quad B = B_0 \exp\left(\frac{H_L - H_m}{RT}\right) \quad (I.6)$$

où  $H_L$  est la chaleur de condensation de l'eau pure,  $H_m$  et  $H_n$  les chaleurs de sorption de la monocouche et des multicouches respectivement.

### *II.2.2 Diffusion de l'eau dans les membranes*

Seule la diffusion de l'eau dans les membranes denses a fait l'objet d'une production scientifique. Les auteurs ont cherché à modéliser leurs courbes de diffusion expérimentales selon le modèle de Fick. La question de la pertinence de ce modèle se pose lorsque la courbe

$\frac{M_t}{M_\infty} = f(\sqrt{t})$  n'est pas linéaire dans sa partie initiale, ce qui rend approximative la

détermination du coefficient D. Ce problème est rencontré lorsque l'isotherme de sorption est sigmoïdale. Detallante et al. <sup>[52]</sup> ont trouvé une réponse à ce problème en linéarisant la courbe de diffusion (cf. Figure I.6) :

$$\ln\left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 Dt}{L^2} \quad (I.7)$$

où L est l'épaisseur de l'échantillon.

D est ensuite calculé à partir de la pente de la partie linéaire.

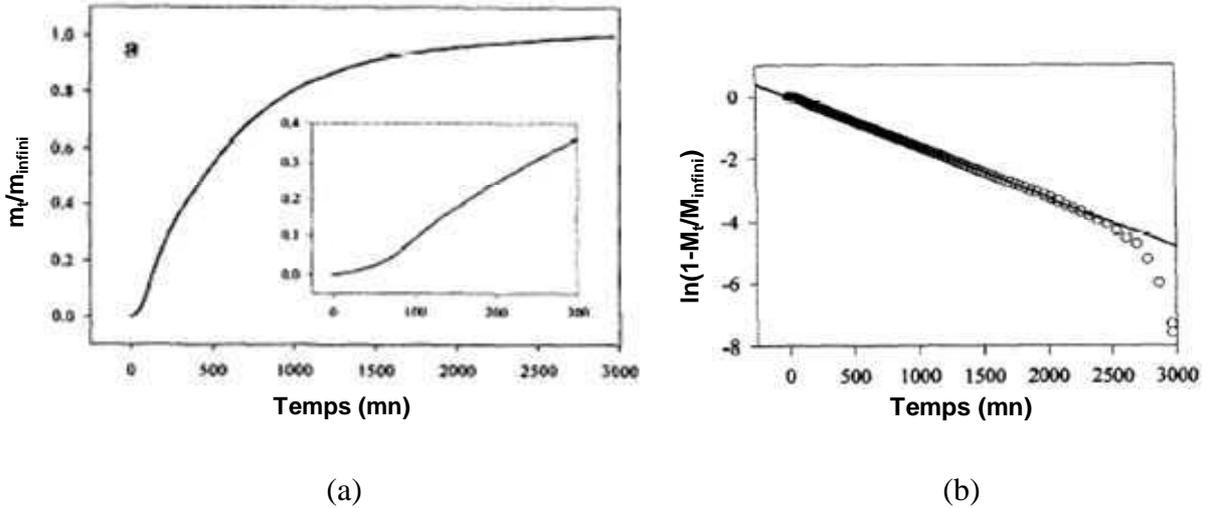


Figure I.6 : Diffusion de l'eau à 25 °C au sein de polyimides sulfonés<sup>[52]</sup> a) courbe de diffusion en fonction du temps avec agrandissement de la pente à l'origine, b) linéarisation de la courbe de diffusion

Lui et al.<sup>[53]</sup> sont les seuls à proposer un modèle de prédiction de la diffusion de solvant organique dans une membrane : chlorométhane dans polystyrène et éthanol dans polyimide. Ce modèle a été élaboré à partir de l'équation de conservation de la masse couplée à l'expression du coefficient de diffusion efficace.

L'étude thermodynamique et cinétique du transport de l'eau dans les membranes est l'option choisie le plus souvent dans la littérature. Une autre démarche consiste à choisir la molécule d'eau comme sonde et à suivre son comportement au sein de la membrane.

### II.2.3 Le matériau poreux « sondé » par la molécule d'eau

L'état de l'eau dans les membranes d'acétate de cellulose a été abondamment décrit dans la littérature<sup>[54, 55]</sup>. Ces études ont permis de mettre en évidence une structure de l'eau dans les pores qui serait proche d'un cristal. Cette structure est en réalité intermédiaire entre la glace et l'eau libre.

Les molécules d'eau présentent des propriétés différentes (viscosité plus grande et permittivité plus faible) lorsqu'elles se trouvent dans les pores. Dias et Pinho<sup>[56]</sup> montrent que les propriétés de sélectivité et de perméation des membranes cellulosiques asymétriques dépendent de la structure de l'eau dans la couche active. Cette étude fait suite à un article de Murphy et Pinho<sup>[57]</sup> où il est démontré que la structure de l'eau dans la couche active dépend de l'état de surface de la membrane. En effet, l'eau présente dans les pores d'une certaine taille (ultrafiltration, microfiltration) aura tendance à s'agréger tandis que dans les pores plus

petits le pourcentage d'agrégation sera très faible. La couche active d'une membrane dense d'osmose inverse contiendra donc des molécules d'eau faiblement agrégées. Dans le cas de membranes d'ultrafiltration, les molécules seront presque à l'état libre.

A partir de mesures spectroscopiques <sup>[54, 55, 58, 59]</sup>, thermoporométriques <sup>[60]</sup> ou thermiques <sup>[61]</sup>, 3 types d'eau ont été mis en évidence :

- Type 1 : première couche d'hydratation
- Type 2 : deuxième couche d'hydratation : l'eau se comporte comme un liquide perturbé
- Type 3 : l'eau se comporte comme un liquide

L'hydratation de membranes polymères se décompose en deux étapes : i) une couche d'eau monomérique est adsorbée à la surface de la membrane, ii) les autres molécules d'eau s'adsorbent sur cette première couche par de faibles liaisons hydrogène. Pour les membranes d'ultrafiltration, l'épaisseur de cette première couche est très faible comparée au diamètre des pores. Le transfert de masse de la solution à travers la membrane est principalement convectif.

### **II.3 Conclusion**

Le transport de l'eau a été étudié en détail dans le cas des membranes denses, mais aucune piste précise n'a été proposée pour les membranes asymétriques. La présence de deux couches de porosité différente rend la modélisation du transport de l'eau plus complexe. Il est difficile expérimentalement de quantifier la contribution de chaque couche. C'est la raison pour laquelle, le comportement de la couche dense est souvent assimilé à celui de la membrane dense dans son entier. Il convient néanmoins d'être prudent car il a été démontré un comportement particulier de la couche active de certaines membranes asymétriques <sup>[62]</sup>.

Nous avons brossé un tableau assez large des phénomènes de sorption dans les membranes, aucun article ne propose une prédiction ou même une interprétation de l'hydrophilie des membranes.

*L'hydrophilie d'une membrane peut-elle être réduite à celle du polymère qui la constitue ?  
Quelle est la contribution des pores à l'hydrophilie de cette membrane ?*

A partir des connaissances acquises au laboratoire en matière de phénomène de transport de l'eau dans les polymères, nous proposerons quelques éléments de réponse à ces questions au cours du chapitre V. Cette connaissance approfondie permettra d'aborder plus clairement le

vieillessement des membranes d'ultrafiltration d'Aquasource au contact de solutions d'eau de Javel.

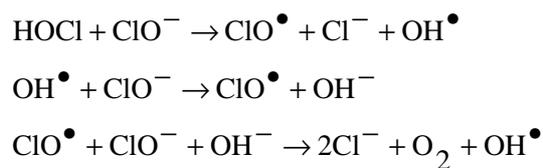
### III Vieillessement en milieu chloré

Sur site, la désinfection des membranes d'ultrafiltration s'effectue par lavage à l'eau de Javel. Il apparaît alors intéressant de regarder dans quelle mesure ces lavages répétitifs peuvent affecter le comportement de la membrane. Nous présenterons un état des lieux critique de la littérature disponible concernant l'eau de Javel et son impact sur les membranes. Le deuxième temps sera consacré au progrès que nous proposons par rapport aux études existantes.

#### III.1 La solution d'eau de Javel

La solution d'hypochlorite de sodium a été largement étudiée pour ses propriétés de nettoyage et de désinfection. Dès 1954, Gustaf Holst <sup>[63]</sup> publie une revue sur la chimie des agents d'oxydation et de blanchiment. Dans cet article, il présente, entre autres, l'action des composés halogénés et notamment les composés du chlore : Cl<sub>2</sub>, ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub>, qu'il décrit en termes de potentiels d'oxydo-réduction et de solubilité. A partir d'une étude de la dégradation de la cellulose, il propose un mécanisme radicalaire expliquant la formation d'espèces réactives dans l'eau de Javel et permettant de justifier le caractère oxydant de cette solution.

Le mécanisme proposé est le suivant :



*Equation I.1 : Mécanisme de formation d'espèces réactives dans une solution d'eau de Javel*

Ce mécanisme met en évidence deux intermédiaires de réaction, les radicaux ClO<sup>•</sup> et OH<sup>•</sup> susceptibles d'attaquer la cellulose. Cependant, Holst ne donne aucun mécanisme de dégradation de la cellulose par l'eau de Javel.

Dans les sections suivantes, nous verrons l'effet produit par une immersion prolongée des membranes dans une solution d'hypochlorite. Nous nous focaliserons tout particulièrement sur l'interprétation mécanistique et chimique des phénomènes.

### **III.2 Effet de l'hypochlorite sur les membranes**

Les membranes d'ultrafiltration réalisées par inversion de phase mettent en jeu un trio de polymères comprenant : un polymère hydrophobe servant de matrice ainsi que deux polymères solubles dans l'eau servant respectivement d'agent hydrophile et d'agent porogène. La membrane résultante forme une structure poreuse asymétrique. Dans ce paragraphe, les membranes seront désignées par le trio de polymères (polymère matrice/agent hydrophile/agent porogène) qui les caractérisent. Dans ce cadre, nous pouvons définir la membrane d'Aquasource par : PSU/PVP/PEG. Si l'agent porogène n'est pas mentionné, la membrane concernée sera désignée par le couple polymère matrice/agent hydrophile.

Au cours de cette étude bibliographique, nous avons cherché à répertorier les travaux impliquant l'immersion de membranes dans l'eau de Javel. L'effet de cette solution oxydante a généralement été examiné sous deux aspects principaux : la structure chimique et la morphologie. Dans les sections suivantes, nous présenterons les travaux bibliographiques relatifs à la dégradation de la membrane et aux conséquences sur les propriétés de filtration.

#### ***III.2.1 Effet structural de l'hypochlorite de sodium sur les polymères constitutifs de la membrane***

##### *a. Action de l'eau de Javel sur le polymère servant de matrice*

Parmi les articles référencés, aucun ne s'attache à l'action de l'eau de Javel sur le polymère servant de matrice à la membrane. Les polymères utilisés pour remplir cette fonction sont généralement thermostables et non sensibles à l'hydrolyse. Il s'agit du PSU <sup>[32]</sup>, du PES <sup>[35]</sup>, du PEI <sup>[64]</sup>, du PAN <sup>[33, 65]</sup> et de l'acétate de cellulose <sup>[34]</sup>. La cellulose, initialement très hydrolysable, est traitée chimiquement par acétylation afin de lui conférer une plus grande stabilité. Du fait de leur stabilité, aucune étude ne présente de tests préalables d'immersion des polymères seuls.

Cependant, ces polymères sont présents en quantité majoritaire dans la membrane et servent à renforcer mécaniquement la fibre. Une dégradation même minime, conduirait à une chute dramatique de la ténacité de la fibre allant jusqu'à la rupture.

L'étude de la dégradation de ces polymères s'avère donc primordiale et constitue une lacune majeure des travaux rapportés dans ce domaine. C'est la raison pour laquelle nous avons porté notre attention sur la dégradation de ces polymères en milieu chloré, en dehors du cadre des membranes. Très peu d'auteurs ont étudié ces systèmes. Notons néanmoins une étude de

Yamamoto et Yasuhara <sup>[66]</sup> sur le bisphénol A, molécule représentative d'une partie du motif monomère du polysulfone. Dans cet article, les auteurs montrent que la dégradation du bisphénol A (immergé au sein de plusieurs solutions d'hypochlorite de sodium) est d'autant plus importante que la concentration en chlore de la solution d'immersion est importante. La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse permet un suivi de la formation des produits chlorés. Ces produits proviennent de deux réactions principales : la chloration du noyau aromatique, la rupture du groupement isopropylidène. Cependant, le bisphénol A comporte deux groupements phénoliques très sensibles vis-à-vis des radicaux libres. De ce fait, il ne constitue pas un système modèle adéquat.

Lors de l'étude du vieillissement de la membrane d'Aquasource, il conviendra de tenir compte également du vieillissement du polysulfone.

*b. Action de l'eau de Javel sur l'agent hydrophile*

Si les articles dont nous disposons n'ont pas mentionné de dégradation sur le polymère servant de matrice, ils se sont attachés à étudier précisément l'impact d'une immersion dans l'eau de Javel sur les propriétés de l'agent hydrophile. L'agent hydrophile décrit dans la littérature est le poly(vinyl pyrrolidone). Ce polymère est également celui utilisé dans la membrane fournie par Aquasource. C'est pourquoi, nous nous intéresserons plus particulièrement aux travaux décrits dans ce domaine.

Wienk et al. <sup>[35]</sup> ont été les premiers à étudier l'effet d'un traitement par l'hypochlorite de sodium sur une membrane PES/PVP. L'immersion de cette membrane, pour des pH compris entre 3,9 et 11,5, conduit à une disparition du PVP présent. Selon Roesink <sup>[67]</sup>, cette perte de PVP peut avoir deux explications possibles :

- Scission des chaînes de PVP sous l'action de radicaux hydroxyles, en milieu acide:

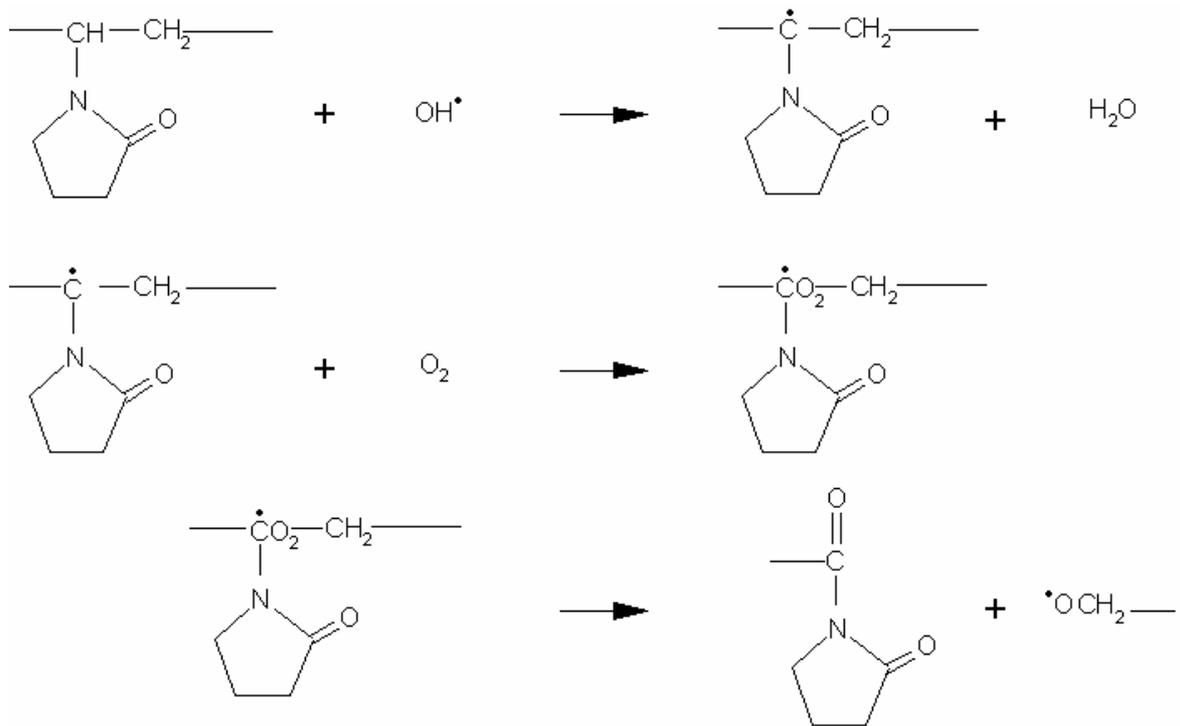


Figure I.7 : Dégradation oxydante du PVP par action des radicaux hydroxyles <sup>[67]</sup>

Cette réaction est prédominante pour des pH compris entre 2 et 7,5, intervalle pour lequel l'hypochlorite se trouve sous sa forme protonée HClO. La formation des radicaux hydroxyles est expliquée par le mécanisme proposé par Holst <sup>[63]</sup> (cf. paragraphe III.1). Le mécanisme présenté Figure I.7 conduit à la formation de chaînes de PVP plus petites et facilement évacuées lors du lavage.

- Ouverture du cycle du PVP sous l'action de l'ion hypochlorite en milieu alcalin :

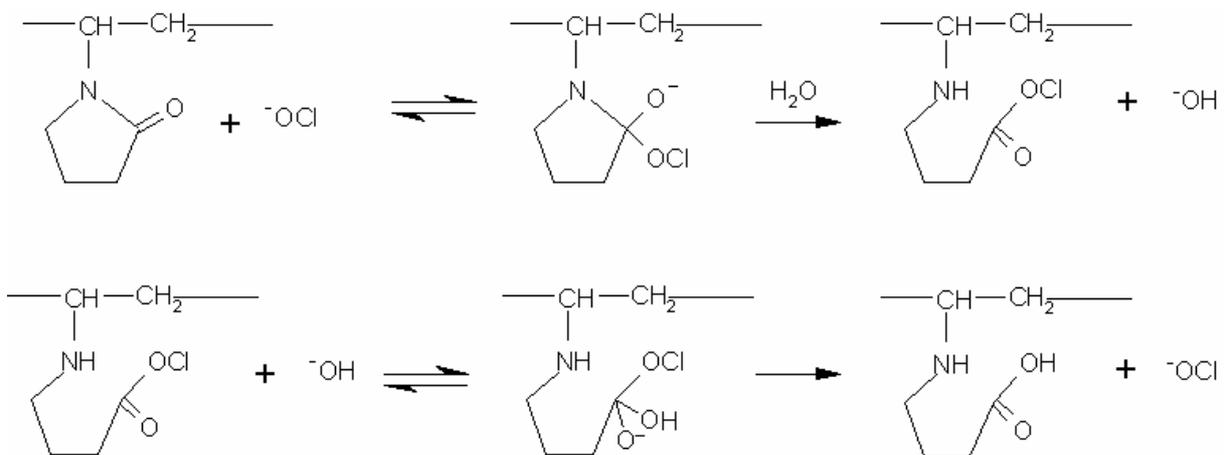


Figure I.8 : Ouverture du cycle du PVP par action de l'ion hypochlorite en milieu alcalin <sup>[67]</sup>

Cette réaction est considérée comme une oxydation du PVP en milieu alcalin. Selon Roesink <sup>[67]</sup>, ce changement de structure chimique du PVP entraîne une diminution de son interaction avec le PEI, facilitant son élimination au cours du lavage de la membrane.

La perte de PVP est déterminée par analyse élémentaire, l'ouverture du cycle est, quant à elle, mise en évidence par RMN du carbone 13, spectrophotométrie infrarouge, et chromatographie en phase gazeuse. Une titration potentiométrique en solution non-aqueuse permet une détermination du nombre de groupements carboxyliques (et carboxylates) présents dans les produits de réaction. Cette titration montre que 1% des cycles de PVP ont été ouverts au cours de l'immersion, quelque soit le pH considéré. La diminution de masse moléculaire est observée majoritairement pour le pH le plus élevé soit 11,5. Cette chute est due à un mécanisme de rupture de chaîne provenant d'un réarrangement du macroradical induit par les radicaux hydroxyles (cf. Figure I. 9).

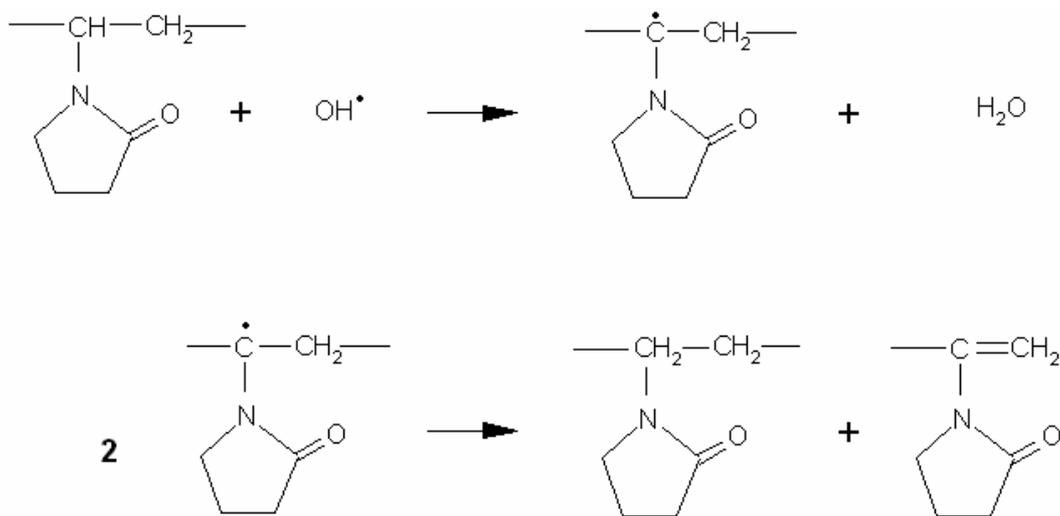


Figure I.9 : Coupure de chaîne provenant d'un réarrangement du radical par coupure  $\beta$ <sup>[67]</sup>

Cet article est le point de départ des publications parues à ce jour sur le sujet. Les articles de Qin et al. apportent une vérification des observations faites par Wienk à d'autres systèmes polymère hydrophobe/PVP tels que polysulfone/poly(vinyl pyrrolidone) <sup>[32]</sup>, acétate de cellulose/poly(vinyl pyrrolidone) <sup>[34]</sup> ou polyacrylonitrile/poly(vinyl pyrrolidone) <sup>[33]</sup>.

En s'inspirant des articles de Qin <sup>[32, 33, 34]</sup> et de Wienk <sup>[35]</sup>, d'autres auteurs se sont focalisés sur la formulation de la membrane. Ils se sont intéressés non seulement à la nature du polymère servant de matrice : PEI <sup>[64]</sup>, polyacrylonitrile non commercial <sup>[65]</sup>, mais aussi à la taille du PVP utilisé <sup>[64, 65]</sup>. L'utilisation d'un grade de PVP supérieur conduit à la formation

d'une peau plus épaisse lors de l'inversion de phase. Lors du traitement par la solution d'hypochlorite, une partie du PVP est évacuée dans la solution, il en restera d'autant plus dans la matrice que la masse moléculaire du PVP est élevée.

Il apparaît également que les deux mécanismes proposés précédemment par Roesink <sup>[67]</sup> (scission de chaîne et ouverture du cycle du PVP) peuvent être mis en évidence par Infrarouge avec la baisse d'intensité de la bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison carbonyle du PVP <sup>[65]</sup> (cf. Figure I.10).

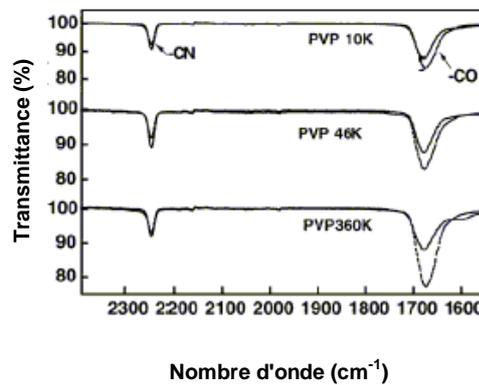


Figure I.10 : Spectre infrarouge d'une membrane de polyacrylonitrile/PVP avant et après traitement par une solution d'hypochlorite de sodium de 5000 ppm <sup>[65]</sup>.

Dernièrement, Wolff et Zydney <sup>[68]</sup> étudient l'effet de l'eau de Javel sur les membranes d'hémodialyse PSU/PVP. Grâce à la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), ils apportent une quantification du PVP sur les faces internes et externes de la fibre creuse. Cette analyse permet également, de suivre l'élimination du PVP, celle-ci se produisant majoritairement durant la première heure d'exposition. Les mesures de potentiel zéta montrent une augmentation de la charge négative à la surface de la membrane due à la formation d'entités  $\text{COO}^-$  induites par l'ouverture du cycle du PVP.

Le mécanisme de dégradation proposé par Wienk ne concerne que le PVP, polymère jouant le rôle d'agent hydrophile dans la membrane. Présent en trop faible quantité (quelques %), la dégradation de ce polymère ne pourrait entraîner une grave dégradation du matériau poreux.

### c. Action de l'eau de Javel sur l'agent porogène

L'agent porogène n'est mentionné que lors de la mise en œuvre des fibres. Là encore, la littérature ne fait état d'aucune dégradation de ce polymère. Les auteurs s'accordent à penser

que cet agent s'élimine au cours du lavage mais il apparaît pertinent de s'interroger sur son élimination complète lors de cette étape.

L'agent porogène se présente le plus souvent sous la forme d'un diol : propanediol <sup>[32, 33, 34]</sup> ou poly éthylène glycol (PEG) dans le cas des membranes d'Aquasource. Il est donc intéressant de se pencher sur la dégradation en milieu hypochlorite du PEG seul.

En s'inspirant des travaux de Holst <sup>[63]</sup> et Epstein <sup>[69]</sup>, Fukatsu et Kokot <sup>[70]</sup> ont étudié la dégradation en milieu aqueux du poly(oxyde d'éthylène) en présence d'espèces réactives. Ces espèces sont générées de deux manières : par ajout d'eau oxygénée dans une solution d'aqueuse de PEO (génération de radicaux OH<sup>•</sup>) et par électrolyse d'une solution contenant du chlorure ou du bromure de potassium et conduisant à la formation de composés ClO<sup>-</sup> et BrO<sup>-</sup>. L'action de ces espèces réactives est observée par spectrophotométrie infrarouge et microscopie électronique à balayage, et quantifiée par viscosimétrie et chromatographie à perméation de gel.

La dégradation causée par le radical hydroxyle conduit à une diminution très rapide de la viscosité de la solution : une perte de 60 % est observée durant un temps de réaction de 90 mn. Cette perte de viscosité s'explique par une réduction de la masse molaire du PEO. Pour expliquer ces observations, un mécanisme de dégradation par rupture de chaînes est proposé Figure I.11.

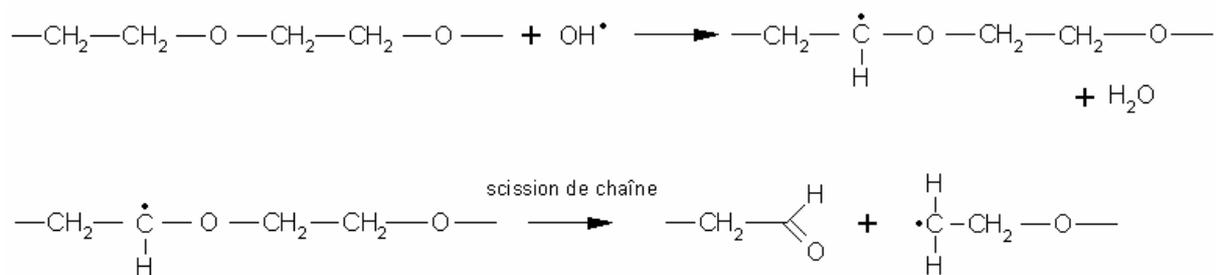


Figure I.11 : Réaction de dégradation du PEO en présence de radicaux hydroxyyles <sup>[70]</sup>

Par électrolyse, il est montré que l'action de ClO<sup>-</sup> est plus importante que celle de BrO<sup>-</sup>. Les spectres infrarouges du PEO dégradé montrent que les modifications de la structure chimique engendrées par les deux méthodes sont identiques (cf. Figure I. 12).

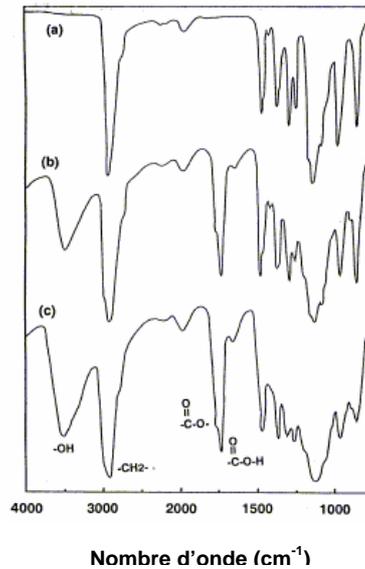


Figure I.12 : Spectres infrarouge du PEO. (a): PEO non vieilli, (b) : PEO dégradé par les radicaux hydroxyles, (c) : PEO dégradé par électrolyse <sup>[70]</sup>

Au cours de la dégradation, il apparaît un certain nombre de pics :

- 1110  $\text{cm}^{-1}$  : bande de déformation de la liaison O-H,
- 1350  $\text{cm}^{-1}$  : bande d'élongation de la liaison C-O, caractéristique des alcools secondaires
- 1740  $\text{cm}^{-1}$  : vibration de valence des groupements aldéhydiques ou carboxyliques

Les auteurs concluent en précisant que la dégradation du PEO par électrolyse conduit aux mêmes résultats qu'en présence de  $\text{OH}^\bullet$  directement. Ces résultats tendent à montrer que le mécanisme de dégradation est le même quelle que soit la méthode de génération du radical. Dans les deux cas, la réaction est amorcée par arrachement d'un atome d'hydrogène par le radical avec formation de radicaux alkyles au sein de la macromolécule. Ces espèces particulièrement réactives sont susceptibles de se réarranger par coupure  $\beta$  conduisant ainsi à une diminution de la masse molaire du PEG, ou d'attaquer éventuellement un autre polymère se trouvant dans le milieu réactionnel.

Le point faible d'une membrane d'ultrafiltration en immersion dans une solution d'hypochlorite pourrait donc résider dans sa concentration résiduelle en agent porogène. En effet, l'oxydation du PEG entraîne la formation d'entités plus petites pouvant jouer un rôle de plastifiant au sein du polymère matrice induisant une baisse des propriétés mécaniques de la membrane. Dans le cas de la membrane d'Aquasource, il conviendra de réaliser une quantification précise du PEG présent et de suivre son évolution au cours de l'immersion.

### ***III.2.2 Effet de l'hypochlorite de sodium sur les propriétés de filtration des membranes***

Il a été montré précédemment que l'immersion dans une solution d'hypochlorite conduit à un départ de PVP de la matrice. Cette perte s'accompagne d'une dégradation des propriétés de filtration de la membrane, notamment d'une augmentation de la perméabilité hydraulique conduisant à une baisse de la rétention de traceurs.

Suite à la mise en forme, le flux d'eau traversant la membrane est réduit à cause du gonflement du PVP présent en surface des murs des pores. La perméabilité résultante est abaissée. Le traitement par la solution d'hypochlorite permet de rétablir une perméabilité et un seuil de coupure convenables pour l'application d'ultrafiltration de la membrane [33, 34, 35]. A partir de cette observation, Qin et al, proposent une méthode optimisée permettant de contrôler la porosité finale d'une membrane PSU/PVP par immersion dans une solution d'hypochlorite de concentration donnée [71].

Cette baisse des propriétés de filtration s'avère profitable lors de l'utilisation de PVP de haute masse moléculaire. Dans le cas de PVP de masse plus faible, le gonflement n'a pas d'influence sur le débit de filtration mais l'action de l'hypochlorite conduit à une augmentation dramatique de la taille des pores entraînant une baisse critique de la rétention de traceurs [32, 33, 34]. Ce changement se produit en général rapidement : 14h dans le cas de membranes d'hémodialyse [68], 48h dans le cas de membranes d'ultrafiltration [32, 33, 34, 35]. L'augmentation de la taille des pores est visualisée le plus souvent par microscopie électronique à balayage.

D'autre part, la diminution de la quantité d'agent hydrophile entraîne une baisse de l'hydrophilie de la membrane conduisant à une augmentation du colmatage [32, 33, 34].

L'eau de Javel a donc une réelle action sur la membrane, du point de vue de la structure poreuse et des performances de filtration. Elle peut entraîner à terme une dégradation des propriétés d'utilisation de la membrane, ce qui peut avoir de graves conséquences sur site.

### **III.3 Progrès proposés par rapport à la bibliographie existante**

Plusieurs lacunes ont été mises en évidence parmi les études proposées. En effet, elles ne font pas état de travaux préliminaires concernant l'action de l'hypochlorite sur les polymères prépondérants constitutifs de la membrane. Roesink [67] est le seul à proposer un mécanisme d'action de l'eau de Javel sur le PVP. Cependant, le mécanisme de dégradation de ce

polymère, présent en faible quantité dans le système, ne peut être représentatif de tous les mécanismes de dégradation existant dans la membrane.

Le progrès que nous proposons par rapport à ces études est d'apporter une culture « vieillissement des polymères » à la compréhension du comportement en milieu oxydant d'un matériau poreux complexe étudié en général uniquement en vue de son application finale.

C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier le vieillissement non seulement de la membrane d'Aquasource mais également de chacun des polymères qui la constituent : polysulfone, poly(vinyl pyrrolidone) et poly(éthylène glycol). L'objectif à atteindre consiste à établir un ou plusieurs mécanismes de dégradation de la membrane, relatifs aux différents constituants de cette membrane.

## **IV Conclusion**

Au terme de cette étude bibliographique, nous avons recueilli un certain nombre de données concernant l'absorption d'eau dans les polymères et le transport de l'eau dans les membranes. Cependant les concepts proposés concernent essentiellement les polymères relativement hydrophiles et les membranes denses. Peu d'articles ont traité du comportement en milieu aqueux des polysulfones <sup>[20]</sup>.

L'intérêt d'étudier le polymère polysulfone réside principalement dans la simplification du problème posé, réduit à l'échelle des murs des pores. Cela permet également d'explorer le domaine peu connu de la sorption, de la diffusion et des relations structure-hydrophilie pour des polymères modérément hydrophiles. Cette étape est primordiale afin de mieux appréhender le comportement d'une membrane poreuse constituée majoritairement d'un polymère hydrophobe hydrophilisé telles que le sont les membranes d'Aquasource.

L'étude du comportement de ce matériau poreux en milieu oxydant (Eau de Javel) revient à considérer non seulement la membrane de PSU <sup>[72]</sup> ou de PES <sup>[73]</sup> mais également chacun des polymères qui la constitue (polymère matrice, agent hydrophile, agent porogène)

## Références bibliographiques

- [1] : M.J. Adamson. J. Mater. Sci. 15, 1736, (1980).
- [2] : D.W. Van Krevelen “Properties of Polymers. Their correlation with chemical structure. Their numerical estimation and prediction from additive group contribution” Elsevier Amsterdam (1990) 3<sup>rd</sup> Ed pp 571-572.
- [3] : E. Morel, V. Bellenger and J. Verdu, Polymer, 26, 1719, (1985).
- [4] : V. Bellenger, E. Morel and J. Verdu, J. Mater. Sci., 24, 63, (1989).
- [5] : A. Tcharkhtchi, P. Y. Bronnec and J. Verdu, Polymer, 41, 5777, (2000).
- [6] : E. Gaudichet, F. ThomINETTE, J. Verdu, soumis à Polymer.
- [7] : C. M. Hansen, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 8, 2, (1969).
- [8] : V. Bellenger, J. Kaltenecker-Commerçon, J. Verdu, P. Trodjeman, Polymer, 38, 4175, (1997).
- [9] : P. J. Flory, “Principles of Polymer chemistry”, Chap XII, Cornell University Press, Ithaca (NY), 1971.
- [10] : J. A. Barrie in “Diffusion in Polymer”, J. Crank and G. S. Park eds., chap 8 p 260, Academic Press, London, (1968).
- [11] : R. Puffr, J. Sebenda, J. Polym. Sci. PartC, 16, 79, (1967).
- [12] : O. Rodriguez, F. Fornasiero, A. Arce, C. J. Radke, J. M. Prausnitz, Polymer, 44, 6323, (2003).
- [13] : R. M. Barret, J. A. Barrie, J. Polym. Sci., 28, 377, (1958).
- [14] : H. Vieth, Kolloidzeitschrift , 152, 36, (1957).
- [15] : B. Zimm, J. L. Lundberg, J. Phys. Chem., 60, 425, (1956).
- [16] : H. W. Starkweather, Macromol., 8, 476, (1974).

- [17] : M. J. Chang, A. S. Myerson, T.K. Kwei, J. Appl. Polym. Sci., 66, 279, (1997).
- [18] : S. Marais, M. Métayer, T. Q. Nguyen, M. Labbé, L. Perrin, J. M. Saiter, Polymer, 41, 2667, (2000).
- [19] : N. Dolmaire, E. Espuche, F. Méchin, J.-P., J. Polym. Sci. Part B, 42, 473, (2004).
- [20] : K.A.Schultz, D.R. Paul, Water sorption and transport in a series of polysulfones, J. Polym. Sci., 34, 2805, (1996)
- [21] : H. B. Hopfenberg, H. L. Frisch, Polymer Letters, 7, 405, (1969).
- [22] : A. S. Argon, R. E. Cohen, A. C. Patel, Polymer, 40, 6991, (1999).
- [23] : E. Gaudichet, F. Thominet, J. Verdu, soumis à Polymer.
- [24] : V. Stannet : « Simple Gases » in « Diffusion in Polymers », J. Crank, J. S. Park eds. Chapitre 2, p 41-74, Academic Press. Londres. 4ème Ed. (1981).
- [25] : M. H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, 1164, (1959).
- [26] : R. J. Pace, A. Datyner, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 17, 465, (1979).
- [27] : voir par exemple: S. Niemela, J. Leppänen, F. Sandholm, Polymer, 37, 4155, (1996).
- [28] : voir par exemple : S. Neyertz, D. Brown, A. Douanne, C. Bas, N. Alberola, J. Phys. Chem. Part B, 106, 4615, (2002).
- [29] : J. A. Barrie « Water in Polymers » in « Diffusion in Polymers » J. Crank, J. S. Park eds. Chapitre 8, p 259, Academic Press. Londres. 4ème Ed. (1981).
- [30] : V. Bellenger, J. Verdu, M. Ganem, B. Mortaigne, Polymer and Polymer Composites, 2, 17, (1994).
- [31] : D. W. McCall, D. C. Douglass, L. L. Blyler, Jr., G. E. Johnson, L. W. Jelinski and H. E. Bair, Macromolecules, 17, 1644, (1984).
- [32] : J. J. Qin, F. S. Wong, Y. Li, Y. T. Liu, J. Mem. Sci., 211, 139, (2003).

- [33] : J. J. Qin, Y. M. Cao, Y. Q. Li, Y. Li, M. H. Oo, H. Lee, *Sep. Pur. Tech.*, 36, 149, (2004).
- [34] : J. J. Qin, Y. Li, L. S. Lee, H. Lee, *J. Mem. Sci.*, 218, 173, (2003).
- [35] : I. M. Wienk, E. E. B. Meuleman, Z. Borneman, Th. Van Den Boomgaard, C. A. Smolders, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 33, 49, (1995).
- [36] : B. G. Wang, T. Yamaguchi, S. Nakao, *Polymer*, 42, 5225, (2001).
- [37] : M. Modesti, C. Dall'Acqua, A. Lorenzetti, E. Florian, *J. Mem. Sci.*, 229, 211, (2004).
- [38] : V. Detallante, D. Langevin, C. Chappey, M. Métayer, R. Mercier, M. Pinéri, *J. Mem. Sci.*, 190, 227, (2001).
- [39] : Legras, Y. Hirata, Q. T. Nguyen, D. Langevin, M. Métayer, *Desalination*, 147, 351, (2002).
- [40] : J. Huang, R. J. Cranford, T. Matsuura, C. Roy, *J. Mem. Sci.*, 241, 187, (2004).
- [41] : I. Pinnau, W. J. Koros, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1837, (1991).
- [42] : S. C. Pesek, W. J. Koros, *J. Mem. Sci.* 88, 1, (1994).
- [43] : P. J. A. M. Kerkhof, *Chem. Eng. J.* 64, 319, (1996).
- [44] : Y. Ogawa, S. Suzuki, *Desalination*, 42, 57, (1982).
- [45] : W. Zhang, B. Hallström, *Desalination*, 79, 1, (1990).
- [46] : M. J. Rosa, M. N. de Pinho, *J. Mem. Sci.*, 131, 167, (1997).
- [47] : H. Kusagani, S. Yukawa, *Polymer*, 35(26), 5637, (1994).
- [48] : Y. Kurokawa, *Desalination*, 36, 285, (1981).
- [49] : L. Perrin, Q. T. Nguyen, D. Sacco, P. Lochon, *Polym. Int.*, 42, 9, (1997).
- [50] : . Q T. Nguyen, E. Favre, Z. H. Ping, J. Néel, *J. Mem. Sci.*, 113, 137, (1996).
- [51] : E. Favre, Q. T. Nguyen, R. Clément, J. Néel, *J. Mem. Sci.*, 117, 227, (1996).
-

- [52] : V. Detallante, D. Langevin, C. Chappey, M. Métayer, R. Mercier, M. Pinéri, *Desalination*, 148, 333, (2002).
- [53] : H. Liu, J. Li, Y. Hu, *Fluid Phase Equilibria*, 158-160, 1035, (1999).
- [54] : C. Toprak, J. N. Agar, D. M. Falk, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 75(4), 803, (1979).
- [55] : W. A. P. Luck, D. Schiöberg, U. Sieman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 76(2), 136, (1980).
- [56] : C. R. Dias, M. J. Rosa, M. N. de Pinho, *J. Mem. Sci.* 138, 259, (1998).
- [57] : D. Murphy, M. N. de Pinho, *J. Mem. Sci.* 106, 245, (1995).
- [58] : P. M. Wiggins, *Prog. Polym. Sci.*, 13, 1, (1998).
- [59] : W. A. P. Luck, *Desalination*, 62, 19, (1987).
- [60] : C. Menjeaud, M. Pontié, M. Rumeau, *Entropie*, 29(179), 13, (1993).
- [61] : M. Pontié, D. Lemordant, *J. Mem. Sci.*, 141, 13, (1998).
- [62] : K. C. Khulbe, S. Gagné, A. T. Mohammadi, T. Matsuura, A. M. Lamarche, *J. Mem. Sci.*, 98, 201, (1995).
- [63] : G. Holst, *ChemRvs*, 54, 169, (1954).
- [64] : Z. L. Xu, T. S. Chung, Y. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 2220, (1999).
- [65] : B. Jung, J. K. Yoon, B. Kim, H. W. Rhee, *J. Mem. Sci.*, 243, 45, (2004).
- [66] : T. Yamamoto, A. Yasuhara, *Chemosphere*, 46, 1215, (2002).
- [67] : H. D. W. Roesink, Thèse de doctorat, Université de Twente, Pays-Bas, (1989).
- [68] : S. H. Wolff, A. L. Zydney, *J. Mem. Sci.*, 243, 389, (2004).
- [69] : J. A. Epstein, M. Lewin, *J. Polym. Sci.*, 58, 991, (1962).
- [70] : K. Fukatsu, S. Kokot, *Polym. Deg. Stab.*, 72, 353, (2001).

[71] : J. J. Qin, F. S. Wong, *Desalination*, 146, 307, (2002)

[72] : S. Rouaix, thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2005).

[73] : L. Bégoïn, thèse de doctorat, Université de Rennes, France, (2004).



---

## **Chapitre II : Méthodes Expérimentales**

---



## I Matériaux étudiés

### I.1 La membrane d'ultrafiltration

La membrane d'ultrafiltration étudiée se présente sous la forme d'une fibre creuse, à peau interne, fournie par Aquasource (Toulouse, France). Elle est constituée majoritairement de polysulfone (Données fournisseur :  $M_n = 20 \text{ kg.mol}^{-1}$ ,  $M_w = 77 \text{ kg.mol}^{-1}$ ). Elle contient également, en plus faible quantité, les polymères suivants:

- un agent hydrophile : le poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) ou PVP ( $M_w = 29 \text{ kg.mol}^{-1}$ )
- un agent porogène : le polyéthylène glycol ou PEG ( $M_w = 1,5 \text{ kg.mol}^{-1}$ )

La fabrication de cette membrane est basée sur la méthode de séparation de phases. Pratiquement, la fibre est élaborée par co-extrusion : le mélange de polymères en solution est filé autour d'une aiguille dans laquelle circule le liquide de coagulation. La précipitation a lieu en sortie de filière par diffusion du liquide coagulant dans la solution de polymère. Mise en forme, la fibre passe alors dans une solution de rinçage, puis subit un traitement à chaud avec une solution de persulfate de potassium, afin, selon Aquasource, de greffer le PVP sur le PSU. Les caractéristiques géométriques de la membrane sont présentées dans le tableau II.1.

*Tableau II.1 : Caractéristiques géométriques de la fibre creuse fournie par Aquasource*

Diamètre interne de la fibre (m)	$1.10^{-3}$
Diamètre externe de la fibre (m)	$1,8.10^{-3}$
Epaisseur de la peau (m)	$<1.10^{-6}$

Cette membrane sera donc constituée d'une couche active filtrante située à l'intérieur de la fibre gainée par une substructure microporeuse servant de renfort mécanique (cf. Figure II.1)

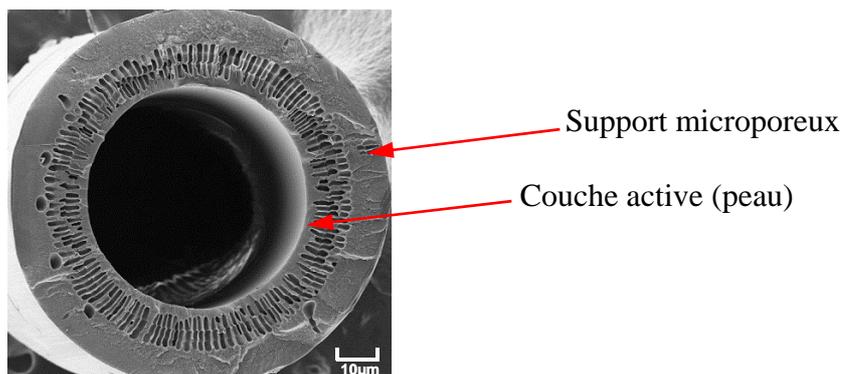


Figure II.1 : Cliché de microscopie électronique à balayage d'une coupe de la fibre d'Aquasource

Après une caractérisation approfondie de cette membrane, nous avons regardé l'influence de deux paramètres de mise en œuvre sur les propriétés physiques du matériau final : la nature de la solution de rinçage et la concentration de la solution de persulfate de potassium. Pour cela, 4 fibres ont été fabriquées « à façon » par Aquasource. Les conditions de mise en œuvre utilisées pour l'élaboration de ces fibres sont décrites dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Tableau récapitulatif des fibres façonnées par Aquasource pour l'étude de l'influence des paramètres de mise en œuvre.

Référence de la fibre	Nature de la solution de rinçage	Concentration de la solution de persulfate de potassium (% massique)
E-03	Eau	0,3
01-03	Eau + 0,1 % massique de PVP	0,3
05-03	Eau + 0,5% massique de PVP	0,3
05-1	Eau + 0,5 % massique de PVP	1

Dans un deuxième temps, Aquasource a fourni, sur notre demande, 3 membranes « modèles », contenant respectivement : le PSU seul, le PSU et le PVP, le PSU et le PEG. Chacune de ces trois membranes a été étudiée dans les mêmes conditions que la membrane initiale. Le but de cette démarche est de découpler les interactions entre ces 3 polymères et ainsi mieux appréhender les phénomènes physico-chimiques présents au sein de la membrane initiale.

## I.2 Polymères massifs

Nous avons étudié principalement les trois polymères constitutifs de la membrane d'Aquasource : le polysulfone (PSU), le poly (N-vinyl- 2- pyrrolidone) ou PVP et le polyéthylène glycol ou PEG.

Le PSU, plus connu sous le nom d'Udel est fourni par Amoco. Ce polymère a été étudié sous forme de films de différentes épaisseurs : 250 $\mu$ m et 90 $\mu$ m (obtenu par pressage à chaud). Le PVP et le PEG, quant à eux, ont été fournis par Aquasource sous forme de poudre.

Parallèlement, nous avons mené des essais de sorption sur différents matériaux polymères afin de comparer leur comportement en milieu humide à celui du PSU et tenter d'établir des corrélations entre la structure chimique (hydrophilie, cohésivité...) et leurs propriétés physiques (solubilité, diffusivité...). Ces polymères sont répartis selon les familles suivantes :

- Polysulfones :
  - ◆ Polyéthersulfone (PES), fourni par Lipp-Terler (Gafrenz, Autriche) sous forme de films d'épaisseurs 25 $\mu$ m et 75  $\mu$ m.
  - ◆ Polyphénylsulfone (PPSU), fourni par Lipp-Terler (Gafrenz, Autriche) sous forme de films d'épaisseurs 50 $\mu$ m et 70  $\mu$ m.
- Polyesters :
  - ◆ Polycarbonate de bisphénol A (PC), plus connu sous le nom de Lexan, fourni par General Electric
  - ◆ Polytéraphthalate d'éthylène (PET), fourni par DSM sous le nom d'Arnite. Les granulés sont injectés sous forme de plaques de 2mm d'épaisseur.
  - ◆ Poly (acide lactique) (PLA), sous forme de films pressés à chaud de 90  $\mu$ m d'épaisseur, fourni par l'ESTII de Bilbao (Espagne)
- Polyamides :
  - ◆ Polyamide 11 (PA11) d'origine Arkema, fourni par Weber Métaux sous forme de plaques. Leur épaisseur est de 2 mm.
  - ◆ Polyamide 6 (PA6), fourni par Arkema (Ato Fina), sous forme de films de 60 $\mu$ m d'épaisseur.

- Autres polymères thermoplastiques :
  - ◆ Polyetherimide (PEI), fourni par Good Fellow, sous la forme de films de 25 $\mu$ m d'épaisseur
  - ◆ Polychlorure de vinyle (PVC) sous forme de poudre
  - ◆ Polystyrène (PS) fourni par Elf Atochem.

## II Conditions des essais

### II.1 Essais de sorption

Les essais de sorption ont été réalisés à l'aide d'un DVS-1000 (Dynamic Vapour Sorption) fourni par SURFACE MEASUREMENT SYSTEMS (Londres, Angleterre). Cet appareillage repose sur une microbalance de Cahn à compensation électromagnétique, capable de détecter des variations de masse de 0,1  $\mu$ g (en valeur relative).

Cet appareil est étalonné en masse grâce à un poids certifié TROEMNER. L'étalonnage en humidité est réalisé à l'aide de sels générant une hygrométrie constante dans le système à la température considérée.

### II.2 Essais de vieillissement en milieu chloré

Ces essais ont été réalisés en immergeant les échantillons dans une solution aqueuse d'eau de Javel. Une étude ayant été menée auparavant sur la membrane d'Aquasource<sup>[1]</sup>, nous avons concentré nos efforts sur le vieillissement d'un film dense de polysulfone afin de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu et s'affranchir de la morphologie complexe de ces membranes. Parallèlement, nous nous sommes penchés sur le vieillissement du polyethersulfone (PES) afin de mieux appréhender les mécanismes de dégradation observés dans le cas du PSU. Dans un deuxième temps, une campagne de vieillissement a été mise en place sur le PVP et le PEG, polymères solubles dans le milieu réactionnel.

La concentration des bains de vieillissement est de 400 ppm de chlore total à un pH de 8. Ce pH correspond à celui des rétrolavages réalisés en usine pour le décolmatage et la désinfection des modules d'ultrafiltration. La concentration de ces rétrolavages est généralement de l'ordre de 2 à 8 ppm, nous l'avons ici augmentée afin d'observer plus clairement le comportement des matériaux.

Classiquement, la concentration en chlore total concerne les 3 espèces suivantes : dichlore ( $\text{Cl}_2$ ), l'acide hypochloreux ( $\text{HClO}$ ) et l'ion hypochlorite ( $\text{ClO}^-$ ), espèces respectivement majoritaires pour des pH acides, neutres et basiques. La détermination de ces domaines repose sur les deux équations acido-basiques suivantes :



Ainsi :

$$\left. \begin{aligned} [\text{HClO}] &= \frac{100}{1 + 10^{-\text{pH} + \text{p}K_1} + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} \\ [\text{Cl}_{2(\text{aq})}] &= \frac{100 \times 10^{-\text{pH} + \text{p}K_1}}{1 + 10^{-\text{pH} + \text{p}K_1} + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} \\ [\text{ClO}^-] &= \frac{100 \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}{1 + 10^{-\text{pH} + \text{p}K_1} + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} \end{aligned} \right\} (\text{II.3})$$

Nous avons les domaines de prédominance suivants :

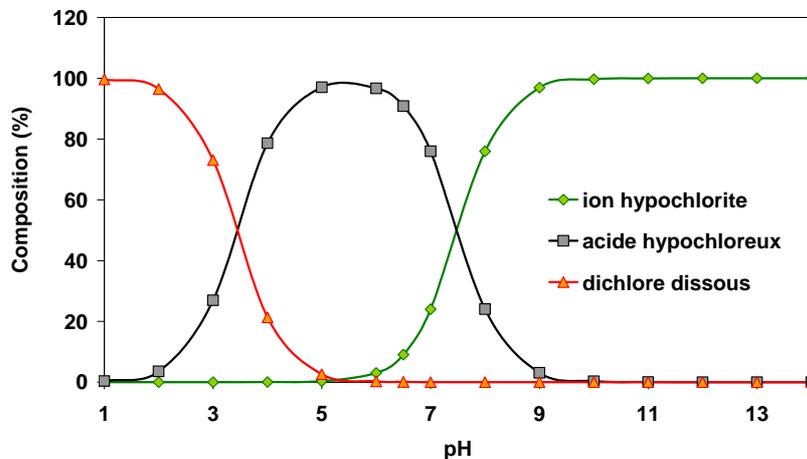


Figure II.2 : Diagramme de prédominance des espèces  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  et  $\text{ClO}^-$  en fonction du pH.

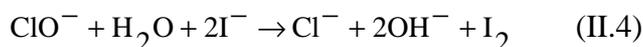
Pour un pH de 8, la concentration en dichlore dissous est négligeable. Dans cette étude, nous parlerons donc de concentration en chlore total en terme de concentration en  $\text{HClO}$  et  $\text{ClO}^-$ .

Nous avons procédé à l'élaboration de cette solution, par un dosage iodométrique des ions hypochlorites. La figure II.2 montre que le rapport  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  est de 1/3 pour un pH de 8.

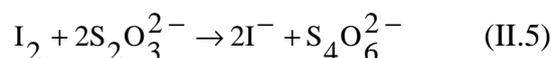
Pour une concentration en chlore total de 400 ppm, il est donc nécessaire de doser 300 ppm de  $\text{ClO}^-$ .

Ce dosage est réalisé à partir d'une solution d'eau de Javel commerciale, en bouteille de 2l (Lacroix), ayant un degré chlorométrique initial de 9,2°. Notre choix s'est porté sur ce mode de conditionnement du fait de la stabilité accrue de l'eau de Javel sous cette forme plutôt qu'en extraits, sous forme de berlingots <sup>[2]</sup>. Les différentes étapes du dosage sont les suivantes :

- La solution commerciale de Javel ( $S_0$ ) est diluée 10 fois. 10 ml de cette solution diluée ( $S_1$ ) est ajoutée à 5 ml de solution d'iodure de potassium de concentration  $50 \text{ g.L}^{-1}$  (II.4)



- La solution obtenue ( $S_2$ ) est acidifiée par quelques gouttes d'acide acétique pur (Merck, Allemagne), afin d'accentuer la formation du diode ( $S_3$ ). En effet, la solution  $S_1$  étant basique, l'iode se trouve sous la forme  $\text{IO}_3^-$ .
- La solution obtenue ( $S_3$ ) est ensuite dosée par une solution de thiosulfate de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (II.5).



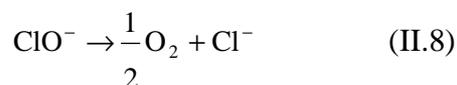
- Le volume équivalent est alors directement lié au volume de la solution d'eau de javel  $S_0$  à verser pour un volume donné, par les relations suivantes :

$$V_{\text{prélevé}} = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{bain}} \times V_{\text{bain}}}{[\text{ClO}]_0} \quad \left[ \text{ClO}^- \right]_0 = \frac{1}{2} \times \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \times V_{\text{équivalent}}}{V_0} \quad (\text{II.6})$$

Soit après calculs :  $V_{\text{équivalent}} = \frac{583}{V_{\text{équivalent}}}$  avec  $V_{\text{équivalent}}$  en ml (II.7)

Dans notre cas, le volume du bain est de 5 l. Ces 5 l sont répartis dans les différents bains de vieillissement. Par la suite, le pH de ces bains, mesuré à l'aide d'un pH-mètre (Hanna, France), est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique 35 % (VWR, France). Cette opération doit

être renouvelée tous les deux jours, afin de contrecarrer la dégradation naturelle de l'eau de Javel (II.8) et compenser la consommation en chlore total au cours du vieillissement. Les solutions sont conservées à l'abri de la lumière.



Les échantillons sont prélevés pour des temps de vieillissement allant de 1 à 115 jours. Les tests correspondant à un temps de contact nul sont réalisés dans l'eau distillée. Lors du prélèvement, les échantillons destinés à la traction sont maintenus dans l'eau distillée jusqu'à la mise en œuvre des essais tandis que ceux destinés à l'infrarouge sont séchés à l'étuve sous vide à 50°C pendant 24h.

### III Caractérisation des fibres creuses

#### III.1 Caractérisation de la structure chimique

##### *III.1.1 Analyse InfraRouge à Transformée de Fourier (I. R. T. F.)*

Cette méthode d'analyse a permis l'identification des groupements fonctionnels présents dans les différentes membranes étudiées. Nous avons également mis en évidence la contribution du PVP lorsqu'il est ajouté à la matrice de polysulfone.

Les spectres infrarouge sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Bruker IFS 28 et enregistrés en mode absorbance. Le domaine de nombre d'onde étudié s'étend de 400 cm<sup>-1</sup> à 4000 cm<sup>-1</sup>, avec une résolution spectrale de 4 cm<sup>-1</sup>. Le mode Réflexion Totale Atténuée (ATR) est ajouté au dispositif, les échantillons étudiés étant opaques. Les fibres sont découpées longitudinalement, afin de permettre l'analyse de la peau ainsi que de la structure poreuse externe.

##### *III.1.2 Analyse enthalpique différentielle (A. E. D.)*

Cette technique permet de déterminer les enthalpies des différents processus mis en jeu lorsqu'un matériau subit un changement d'état physique. Les fibres étudiées sont composées de trois polymères amorphes, la transition principalement observée est la transition vitreuse (T<sub>g</sub>).

Le principe est basé sur la mesure du flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon, et une référence à la même température. Les essais ont été réalisés à l'aide d'un calorimètre différentiel à compensation de puissance NETZSCH, étalonné avec des métaux purs. Les essais sont mis en œuvre sur des fibres préalablement séchées (50 °C sous vide pendant 24h), en utilisant des capsules serties en aluminium. La vitesse de montée en température est 5°C.mn<sup>-1</sup>. Cinq échantillons sont analysés par essai.

### ***III.1.3 Analyse Thermomécanique en Dynamique (A. T. D.)***

L'analyse thermomécanique en dynamique permet l'identification des relaxations principale  $\alpha$  et secondaire  $\beta$  des fibres creuses, à l'état initial. Cette analyse permet une détermination complémentaire de la transition vitreuse évaluée en DSC.

L'analyse a été effectuée sur un appareil NETZSCH avec un montage en traction. Les mesures sont réalisées selon un mode en simple fréquence (1Hz), la température variant de -150°C à 220°C, à la vitesse de 5°C. mn<sup>-1</sup>. La taille des échantillons est  $27 \times \pi \times \frac{(d_{\text{ext}} - d_{\text{int}})}{4}$ .

Les températures de transition sont déterminées au maximum du module imaginaire E''. Cinq échantillons sont analysés par essai.

### ***III.1.4 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire. (R. M. N.)***

Cette analyse spectroscopique a permis la mise en évidence non seulement du polysulfone mais également du polyéthylène glycol, non observé en Infrarouge, et d'en donner une interprétation quantitative.

Les analyses, effectuées au Centre Technique d'Arcueil, sont réalisées à l'aide d'un spectromètre de Résonance Magnétique Nucléaire en phase liquide VARIAN Unity INOVA 300, à transformée de Fourier, possédant un champ magnétique supraconducteur de 7,05 Tesla, équipé d'une sonde multinoyau ID-PFG de 5mm de diamètre.

L'ensemble des mesures est réalisé à 25°C, avec une rotation de 20Hz. Les échantillons ont été dissous dans le chloroforme deutérié en présence de tétraméthylsilane (TMS) et introduit dans un tube porte-échantillon calibré.

Les spectres du proton ont été obtenus à la fréquence de 300 MHz sous un angle d'impulsion de 54°. Les déplacements chimiques sont attribués par rapport au déplacement chimique du

TMS situé à 0 ppm et utilisé comme référence interne. La fenêtre spectrale est de 4000 Hz et le délai de recyclage de 1s.

Les spectres du carbone 13 ont été obtenus à la fréquence de 75 MHz sous un angle d'impulsion de 60°. Les déplacements chimiques sont attribués par rapport au triplet du solvant (déplacement chimique central à 77 ppm) et utilisé comme référence interne. La fenêtre spectrale est de 16500 Hz, le délai de recyclage est de 3s.

## **III.2 Caractérisation de la morphologie**

### ***III.2.1 Essais de sorption par « Dynamic Vapour Sorption » (D. V. S)***

Ces essais ont permis de mettre en évidence les différences de comportement existant en sorption entre deux membranes de PSU de porosité différentes et un film de polysulfone pur de 250 µm d'épaisseur. Pour cela, nous avons réalisé des isothermes à 25°C, entre 0 % et 90 % d'humidité relative (HR). Afin de quantifier ces différences, des mesures de volumétrie d'absorption d'azote et d'eau ont été réalisées au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (Nancy, France). Ces analyses sont accompagnées de traitements mathématiques pour l'évaluation des aires spécifiques et l'étude de la mésoporosité.

### ***III.2.2 La volumétrie d'absorption point par point d'azote à 77 K***

Les mesures sont réalisées sur un absorbomètre automatique, équipé d'un groupe de pompage turbomoléculaire qui assure un vide limité à 0,01 Pa. La mesure de pression est assurée par deux capteurs absolus EDWARDS dont les gammes sont complémentaires (0-10 mbar et 0-1000 mbar). La mesure de la pression de saturation de l'azote à 77 K est effectuée en continu par un capteur indépendant (0-1000 mbar). Les échantillons sont placés dans un bain d'azote liquide à niveau constant, durant toute la durée de l'expérience.

Cet appareillage permet la réalisation d'un isotherme d'adsorption /désorption d'azote point par point, par introductions / pompages successifs d'azote. L'appareil effectue une mesure de pression avant et après mise à l'équilibre avec l'échantillon. Après mesure des différents volumes morts, il est possible de remonter aux quantités de gaz adsorbées par le solide. Les échantillons sont préalablement dégazés sous un vide résiduel de 0,01Pa à 30°C.

### III.2.3 La gravimétrie d'adsorption d'eau à 30 °C

Les isothermes d'adsorption/désorption sont réalisées par gravimétrie en mode quasi-équilibre<sup>[3]</sup>. La vapeur d'eau est introduite à flux constant et à faible débit par l'intermédiaire d'une microvanne ajustable. La prise de masse est mesurée à l'aide d'une microbalance à compensation électromagnétique MTB 10-8 SETARAM, sensible à 0,1 µg. La pression de vapeur d'eau est mesurée à l'aide d'une jauge de pression absolue de type DRUCK LPX2380, permettant des mesures de 0 à 13000 Pa. L'échantillon est préalablement dégazé sous un vide résiduel de 0,01 Pa à 30°C, et maintenu à 30 °C durant la réalisation de l'isotherme.

### III.2.4 Estimation des surfaces spécifiques par la méthode BET

Les surfaces spécifiques ont été calculées à l'aide de la méthode BET (norme AFNOR NF X 11-621)<sup>[4]</sup>. Cette méthode consiste à modéliser la portion de l'isotherme qui correspond à la fin de l'adsorption de la première couche de gaz ( $0,05 < p/p_0 < 0,2$ ,  $p$  est la pression d'azote et  $p_0$  est la pression de saturation de l'azote) par un isotherme théorique d'adsorption multicouche proposée par Brunauer, Emmet et Teller en 1938<sup>[5]</sup>, linéarisée sous la forme suivante :

$$\text{Transformée BET : } \frac{\frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \times V_{\text{adsorbé}}} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C-1}{V_m \times C} \times \frac{p}{p_0} \quad (\text{II.9})$$

$V_m$  est le volume adsorbé à la monocouche,  $C$  est la constante énergétique

Ainsi, en traçant  $\frac{\frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \times V_{\text{adsorbé}}}$  en fonction de  $\frac{p}{p_0}$ , il est possible de déterminer  $V_m$  et  $C$ , qui

donnent une image de l'affinité de l'azote pour la surface de l'échantillon. La surface spécifique ( $S$ ) à l'azote est déterminée en prenant un encombrement pour la molécule de d'azote de  $16,4 \text{ \AA}^2$ . La surface s'exprime alors par  $S = 4,37 \cdot V_m$

Dans le cas de l'eau, deux valeurs sont utilisées :

- Encombrement de l'eau à l'état liquide :  $10,6 \text{ \AA}^2$ , d'où  $S = 2,85 \cdot V_m$
- Encombrement selon Harkins et Jura <sup>[6]</sup> :  $14,8 \text{ \AA}^2$ , d'où  $S = 3,98 \cdot V_m$

Ces deux valeurs d'encombrement permettent de rendre compte de l'influence des interactions plus ou moins fortes pouvant exister entre les molécules d'eau et la surface du solide <sup>[7]</sup>.

### ***III.2.5 Etude de la mésoporosité par la méthode BJH***

L'estimation du volume mésoporeux a été effectuée à partir du traitement BJH <sup>[8]</sup>, basé sur la loi de Kelvin <sup>[9-10]</sup>. Le modèle de pores considéré est celui des pores à parois cylindriques dont le rayon varie de 20 à 400 Å.

La distribution volumique des mésopores est classiquement calculée à partir de la branche de désorption d'azote pour des pressions relatives comprises entre 0,1 et 0,98. La pression relative  $\frac{p}{p_0}$  de désorption d'un capillaire infini est liée à son ouverture  $r_k$  selon la loi de

Kelvin :

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2\gamma_{lv} \times v_l \times \cos(\beta)}{RT r_k} \quad (\text{II.10})$$

avec :  $\gamma_{lv}$  la tension superficielle de l'azote liquide (8,85 mN/m),  $v_l$  le volume molaire de l'azote liquide,  $\beta$  l'angle de contact à l'interface solide-liquide-vapeur (considéré ici comme nul), R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin.

Lorsque la désorption se produit, il reste à la surface du pore un film d'épaisseur  $t\left(\frac{p}{p_0}\right)$ , où t est l'épaisseur statistique de la couche adsorbée. Selon la géométrie de pore choisie (pores à parois cylindriques), l'ouverture réelle sera :

$$V\left(\frac{p}{p_0}\right) = 2 \times \left\{ r_k \left(\frac{p}{p_0}\right) + t\left(\frac{p}{p_0}\right) \right\} \quad (\text{II.11})$$

Où  $V$  est le volume du pore.

Ces calculs sont réalisés selon une méthode des moindres carrés <sup>[11]</sup>. Pour chaque ouverture de

pore considérée, l'isotherme d'adsorption théorique  $\theta\left(r_k, \frac{p}{p_0}\right)$  est calculée.

Cette ouverture correspond à la courbe « t » tant que la pression de Kelvin n'est pas atteinte puis reste constante pour des pressions supérieures (volume du pore). Nous obtenons alors le système suivant :

$$\left[ V_{\text{exp}} \left( \frac{p}{p_0} \right) \right] = \left[ \theta \left( r_k, \frac{p}{p_0} \right) \right] \times [V(r_k)] \quad (\text{II.12})$$

Cette méthode permet de déterminer simultanément la surface spécifique totale, le volume de micropores, la distribution des mésopores et la surface des macropores si celle-ci est significative. La surface totale peut alors être comparée à la surface BET, afin de confirmer que le modèle de pores considéré est le plus adapté.

Lorsqu'il existe une porosité bloquée liée à la présence de goulets d'étranglement, tous les pores d'ouverture supérieure à celle du goulet et situés en aval de celui-ci se vident à la pression de Kelvin du goulet. Ainsi, le calcul de la distribution des mésopores à partir de la branche de désorption donne des informations sur les diamètres des pores d'accès, tandis que celle calculée à partir de la branche d'adsorption donne des informations sur la distribution réelle des diamètres des pores.

#### **IV Caractérisation des films minces**

Ce paragraphe rend compte de la démarche suivie lors de l'étude du comportement en sorption de différentes familles de matériaux polymères. Grâce au D. V. S, nous avons pu accéder à deux propriétés physiques : la solubilité et la diffusivité de l'eau au sein de ces matériaux.

Pratiquement, la solubilité est étudiée grâce aux isothermes de sorption, réalisés à 50 °C pour tous les polymères. Ces isothermes comprennent deux cycles de sorption/désorption entre 0 %

HR et 90 % HR, par paliers de 10 %. La diffusion, à quant à elle, été mise en évidence, à 50 °C, par deux cycles sorption/désorption avec un unique palier à 50% d'humidité relative. Des mesures complémentaires à 60 °C et 70 °C réalisées sur les différents polymères ont permis l'évaluation de la chaleur de sorption  $H_s$  et de l'énergie d'activation de la diffusion,  $H_D$ .

Les essais de sorption sont réalisés sur des films dont l'épaisseur est inférieure à 100  $\mu\text{m}$ . Les polymères dont la mise en forme commerciale n'est pas adaptée seront pressés à chaud (PC, PS, PA11) ou microtomés (PET) afin d'obtenir un matériau de l'épaisseur souhaitée.

### **V Suivi du vieillissement en milieu chloré**

Nous présenterons ici les méthodes de caractérisation employées lors de la caractérisation des films minces de PSU et PES, à l'état initial, puis au cours du vieillissement. Ces mêmes méthodes sont également utilisées lors de l'étude du vieillissement des additifs PVP et PEG.

#### **V.1 Analyse Infrarouge à Transformée de Fourier (I. R. T. F.)**

Cette technique permet de visualiser les modifications structurales apparues au cours du vieillissement. Deux types de dispositifs ont été utilisés selon la nature de l'échantillon : le mode Réflexion Totale Atténuée (ATR) dans le cas du PVP et PEG, l'analyse en transmission dans le cas des films de PSU et PES.

#### **V.2 Analyse par résonance magnétique nucléaire (R. M. N. )**

Le vieillissement a été suivi par RMN du proton en complément à l'infrarouge afin de suivre et quantifier l'évolution de la structure chimique des films de PSU et PES. Une deuxième série d'analyses RMN proton a été effectuée sur le PVP et le PEG, solubles dans la solution d'eau de Javel. La technique employée consiste à lyophiliser la solution, puis à solubiliser la poudre de polymère obtenue dans le chloroforme deutérié.

Ces analyses ont été réalisées par le Service Central d'Analyse (Vernaison, France) à l'aide d'un spectromètre BRUKER AVANCE 400 équipé d'une sonde QNP, à la température de 30°C. Les spectres sont obtenus avec une largeur spectrale de 12 ppm, un nombre de point de 32K et 64 scans. Le délai de répétition est de 2 s.

### V.3 Essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés uniquement sur les films de PSU et PES. Le système utilisé est un dynamomètre INSTRON 4281 series IX. La cellule de force est limitée à 100 N. La vitesse de la traverse est de  $1\text{mm.mn}^{-1}$ . Les échantillons se présentent sous la forme d'éprouvette de forme haltère ayant une longueur utile de 18 mm (norme ISO 6239) <sup>[12]</sup>.

Les courbes contrainte – déformation  $\sigma = f(\epsilon)$  permettent de déterminer la contrainte à rupture  $\sigma_r$  ainsi que l'allongement à rupture  $\epsilon_r$ . Les couples de points  $(\epsilon_r ; \sigma_r)$ , correspondant aux coordonnées de la rupture, sont ensuite comparés à la courbe de traction du matériau (fibre ou film) non vieilli. Le vieillissement entraînant une perte de l'aptitude à la déformation plastique du matériau, les points  $(\epsilon_r ; \sigma_r)$  décrivent la courbe de traction initiale, des valeurs d'allongement les plus élevées aux plus faibles.

### V.4 Chromatographie liquide d'exclusion stérique (C. E. S.)

Cette technique permet d'étudier la distribution des masses moléculaires moyennes (en nombre et en poids) des matériaux (films PES et PSU) à l'état initial et au cours du vieillissement.

Les analyses, réalisées au Service Central d'Analyse (Vernaison, France), sont effectuées sur un ensemble VARIAN équipé d'une pompe CPL 9012, d'une vanne d'injection Valco, d'un détecteur UV fixe VARIAN 9050 suivi d'un détecteur réfractométrique HP 1047A.

Le jeu de colonnes utilisé comprend une pré-colonne (PLgel  $5\mu\text{m}$  ( $50 \times 7,5$  mm)) suivie de deux colonnes montées en série (PLgel Mixed-D,  $5\mu\text{m}$  ( $300 \times 7,5$  mm)) dont la gamme de masse est de 200 à  $350000 \text{ g.mol}^{-1}$ . La phase mobile est constituée de THF à un débit de  $1\text{ml.mn}^{-1}$  dans le cas du PSU tandis que pour le PES, la phase mobile est le DMF à un débit de  $0,8 \text{ ml.mn}^{-1}$ . Compte-tenu de la viscosité du mélange PES-DMF, les colonnes doivent être thermostatées à  $70^\circ\text{C}$ . Les échantillons de PSU et PES sont injectés par une boucle externe de  $20\mu\text{l}$ .

Les étalonnages des détecteurs UV et réfractométriques sont réalisés avec 9 standards de polystyrène de masse croissante (162, 1050, 3240, 7600, 9680, 35000, 90000 et  $310000 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

## Références bibliographiques

- [1] : S. Rouaix, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2005).
- [2] : Jean-Louis Vignes, Gilles André, Frédéric Kapala, « Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et minéraux », 7<sup>ème</sup> édition, SFC, (1997).
- [3] : J. E. Poirier; M. François; J. M. Cases, J. Rouquerol. Proceedings of the second engineering foundation conference on fundamentals of adsorption. New York: AIChE, 473, (1987).
- [4] : Norme AFNOR NF X 11-621, (1975).
- [5] : S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Soc., 60, 309, (1938).
- [6] : W. D. Harkins, G. Jura. J. Amer. Chem. Soc., 66, 1362, (1944).
- [7] : J. Hagymassy; S. Brunauer, R. S. Mikhail, J. Colloid Interf. Sci., 29, 485, (1969).
- [8] : E. P. Barrett, L. G. Joyner; P. H. Halenda, J. Amer. Chem. Soc., 73, 373, (1951).
- [9] : S. J. Gregg, K. S. W. and Sing, Adsorption, surface area and porosity. 2nd edition, Academic Press, Londres, (1982).
- [10] : K. S. W. Sing, Pure and Applied Chemistry, 54, 2201, (1982).
- [11] : J. P. Olivier, Abstract book of 4th International Symposium on the characterization of Porous Solids, Bath, 1996, L11.
- [12] : Norme ISO 6239, (1986).



---

## **Chapitre III : Caractérisation Initiale**

---



Au cours de ce chapitre, nous présenterons la caractérisation initialement réalisée sur les membranes d'ultrafiltration fournies par Aquasource. Cette caractérisation se déroulera en deux temps : tout d'abord nous analyserons la structure chimique et les propriétés physiques du polysulfone dense, constituant majoritaire de la membrane. Le deuxième temps sera consacré à l'analyse des membranes elles-mêmes.

## I Caractérisation des polymères massifs

### I.1 Analyse de la structure chimique

#### *I.1.1 Analyse spectrophotométrique infrarouge*

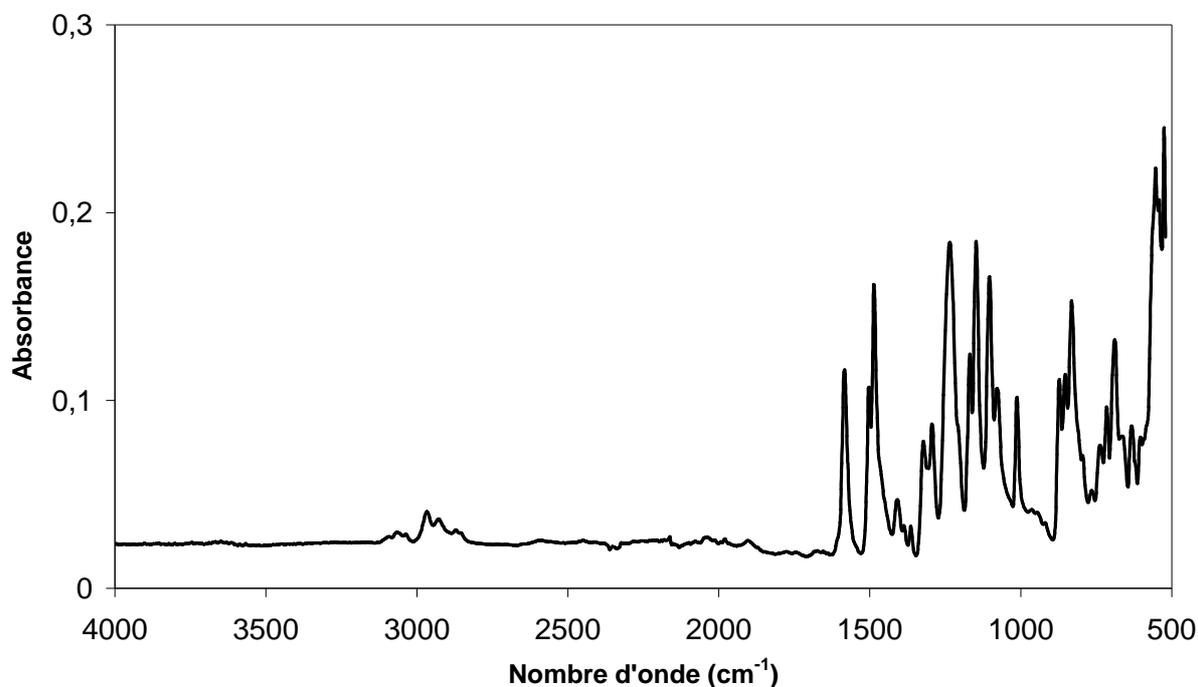


Figure III.1 : Spectre Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Totale Atténuée (IRTF-ATR) du polysulfone

Tableau III.1 : Principales attributions des bandes IRTF-ATR du polysulfone

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution des pics
3100-3000	$\nu$ (=C-H) de l'arène
2969	$\nu_{as}$ (C-H) des CH <sub>3</sub>
2873	$\nu_s$ (C-H) des CH <sub>3</sub>
1582	$\nu$ (C-H) de l'arène (élongation en quadrature)
1501-1411	$\nu$ (C-H) de l'arène (élongation en demi-cercle)
1387	$\delta_{as}$ (C-CH <sub>3</sub> )
1364	$\delta_s$ (C-CH <sub>3</sub> )
1325-1295	$\nu_{as}$ (SO <sub>2</sub> )
1231	$\nu$ (C-O) du groupement Aryl-O-Aryl
1170-1148	$\nu_s$ (SO <sub>2</sub> ) symétriques
1105-1014	$\delta$ (C-H) en para de l'arène (déformation dans le plan)
835	$\delta$ (C-H) en para de l'arène (déformation hors du plan)
693	$\delta$ (C-H) de l'arène
562-558	$\delta$ (SO <sub>2</sub> )

### 1.1.2 Analyse par résonance magnétique nucléaire

Le polysulfone est observé en utilisant les sondes proton et carbone 13. Chacun des spectres est accompagné d'un tableau résumant les déplacements chimiques observés.

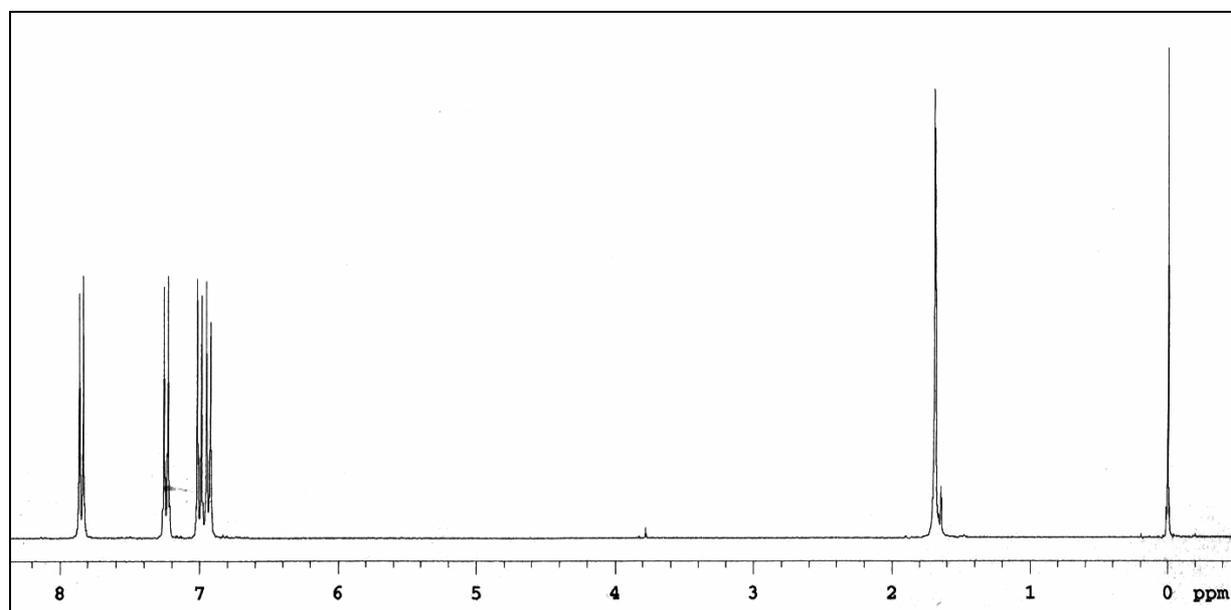


Figure III.2 : Spectre RMN <sup>1</sup>H du polysulfone

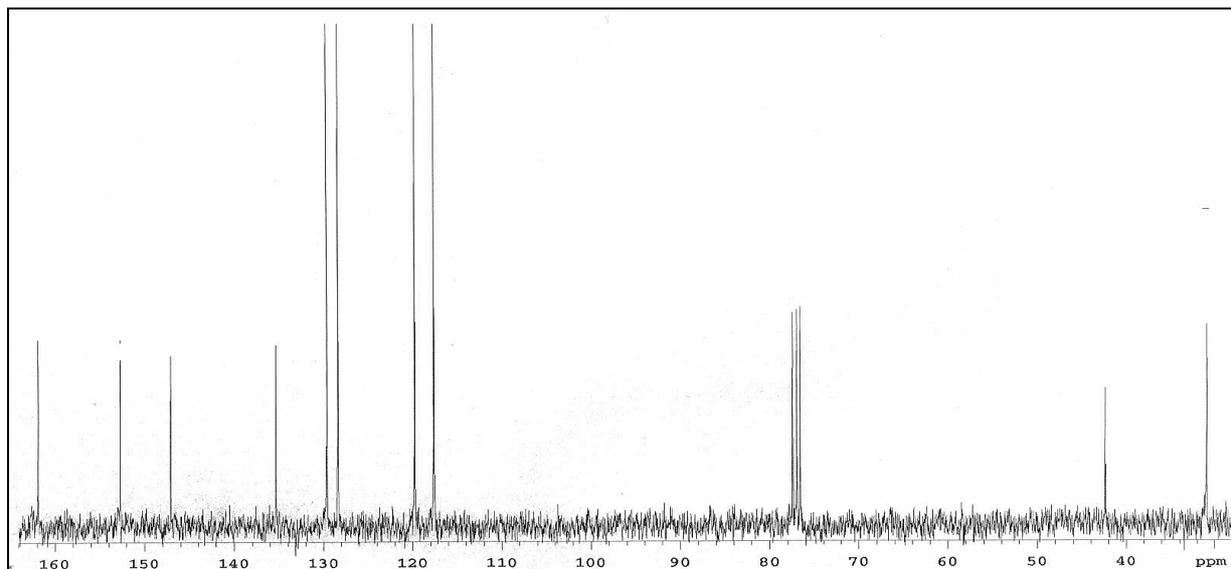


Figure III.3 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du polysulfone

Tableau III.2 : Attribution des déplacements chimiques observés dans le polysulfone

$\delta$ (ppm) $^1\text{H}$	Attribution des pics
1,67	H du groupement $\text{C}-(\text{CH}_3)_2$
6,93	H lié au $\text{C}_{\text{aromatique}}$ en ortho de la liaison $-\text{O}-$
7,00	H lié au $\text{C}_{\text{aromatique}}$ en ortho du groupement $\text{SO}_2$
7,24	H lié au $\text{C}_{\text{aromatique}}$ en ortho du groupement $(\text{CH}_3)_2\text{-C}$
7,85	H lié au $\text{C}_{\text{aromatique}}$ en méta du groupement $\text{SO}_2$

$\delta$ (ppm) $^{13}\text{C}$	Attribution des pics
30,9	C du groupement $\text{CH}_3$
42,4	C central du groupement $\text{C}-(\text{CH}_3)_2$
117,6	$\text{C}_{\text{aromatique}}$ en ortho de la liaison $-\text{O}-$
119,8	$\text{C}_{\text{aromatique}}$ en ortho du groupement $\text{SO}_2$
128,4	$\text{C}_{\text{aromatique}}$ en méta de la liaison $-\text{O}-$
129,7	$\text{C}_{\text{aromatique}}$ en méta du groupement $\text{SO}_2$
135,3	$\text{C}_{\text{aromatique}}$ de la liaison $\text{C}-\text{O}-$
147,1	$\text{C}_{\text{aromatique}}$ de la liaison $\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$
152,8	$2^{\text{ème}}$ $\text{C}_{\text{aromatique}}$ de la liaison $\text{C}-\text{O}-$
161,9	$\text{C}_{\text{aromatique}}$ de la liaison $\text{C}-\text{SO}_2$

## I.2 Analyse des propriétés physiques

### I.2.1 Analyse enthalpique différentielle

La transition vitreuse du PSU est de 188 °C. Le thermogramme correspondant est représenté sur la figure III.4 ci-dessous.

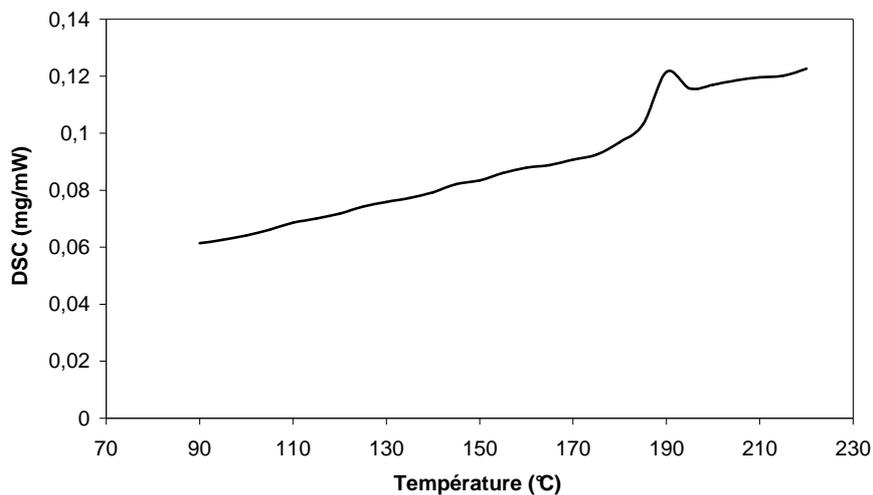


Figure III.4 : Thermogramme du PSU

### I.2.2 Analyse thermomécanique en dynamique

Nous avons mis en évidence une transition  $\alpha$  pour une température de 178 °C et une transition  $\beta$  à -112 °C. Le spectre thermomécanique (module de dissipation = f(température) à fréquence constante) correspondant est représenté Figure III.5.

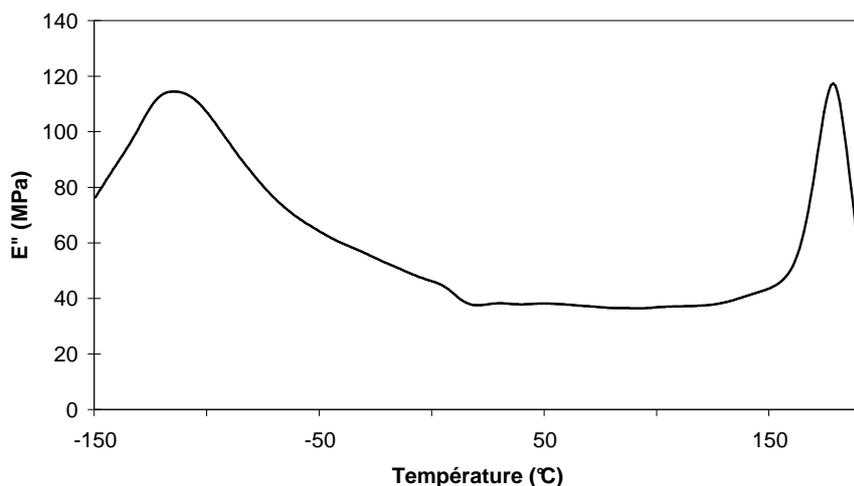


Figure III.5 : Spectre de dissipation du PSU

### I.2.3 Chromatographie liquide d'exclusion stérique

Les caractéristiques de la distribution des masses moléculaires du PSU établies par GPC sont décrites dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres de la distribution des masses moléculaires du PSU

Echantillon	$M_n$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$
PSU	21000	50000	2,4

La figure III.6 met en évidence une large dispersion des masses du PSU, confirmée par la valeur de l'indice de polymolécularité ( $I_p$ ). Les pics apparaissant pour les temps de rétention de l'ordre de 20 mn correspondent aux oligomères du PSU. Les pics présents hors de la zone de calibration sont attribués au solvant (THF).

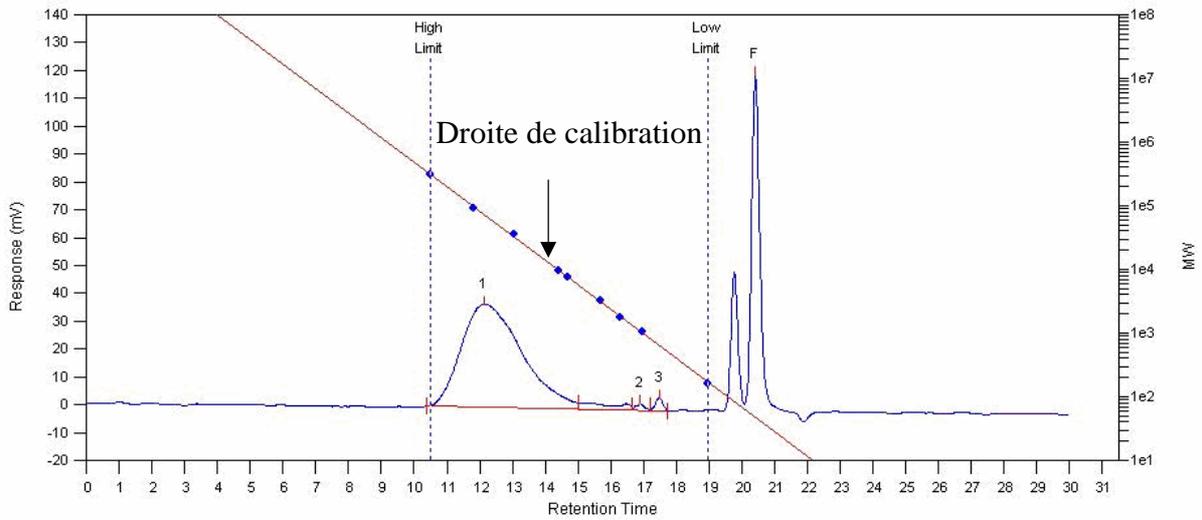


Figure III.6 : Chromatogramme du PSU

### 1.2.4 Mesure de la sorption d'eau

A 50°C et 90 % HR, le PSU absorbe 0,78 % d'eau à l'équilibre. La figure III.7 montre la variation de quantité d'eau à l'équilibre ( $m_{\text{infini}}$ ) en fonction de l'humidité relative  $p/p_0$  du système. L'échantillon étudié se présente sous la forme d'un film dense de 90  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

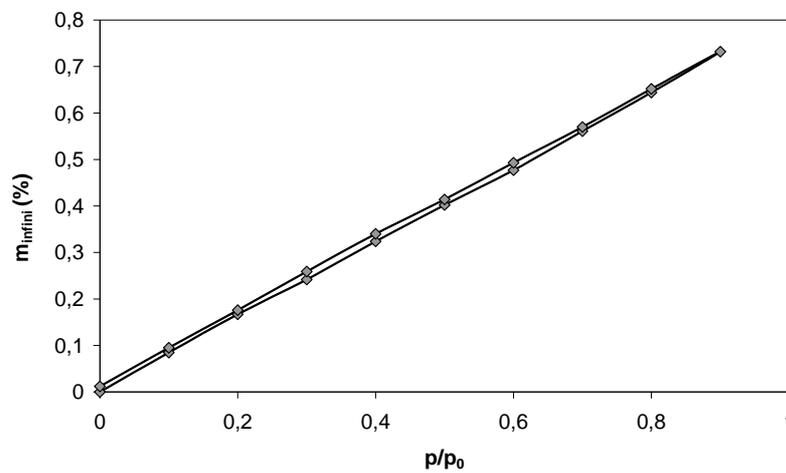


Figure III.7 : Isotherme de sorption du PSU à 50°C

L'absorption d'eau est réversible et ne présente pas d'hystérésis. La quantité d'eau absorbée est directement proportionnelle à l'humidité relative présente dans le système à l'instant  $t$ .

## II Caractérisation des fibres creuses

### II.1 Analyse de la membrane d'Aquasource

Rappelons que la membrane d'Aquasource est composée de trois polymères : le polysulfone en proportion majoritaire, le polyvinylpyrrolidone (agent hydrophile) et le polyéthylène glycol (agent porogène) en faible proportion.

#### II.1.1 Analyse spectrophotométrique infrarouge

Le spectre infrarouge de la membrane est représenté Figure III.8 et s'accompagne d'un tableau résumant l'attribution des bandes de valence (Tableau III.4).

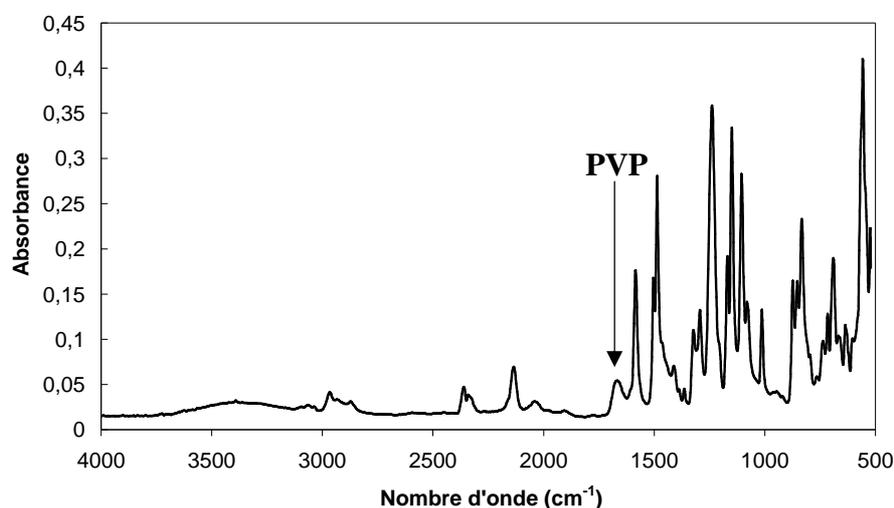


Figure III.8 : Spectre infrarouge de la membrane d'Aquasource, la flèche indique la bande du PVP

Ce spectre présente toutes les bandes d'absorption appartenant au PSU ainsi qu'une unique bande, celle de plus forte intensité du PVP à  $1673\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration du groupement amide. Le PEG n'est pas décelable par cette méthode.

Tableau III.4 : Principales attributions des bandes d'absorption de la membrane d'Aquasource

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution des pics
3100-3000	v(=C-H) de l'arène du PSU
2968	v <sub>as</sub> (C-H) des CH <sub>3</sub> du PSU
2873	v <sub>s</sub> (C-H) des CH <sub>3</sub> du PSU
1673	v(C=O) de l'amide du PVP
1586	v(C-H) de l'arène (élongation en quadrature) du PSU
1504-1410	v(C-H) de l'arène (élongation en demi-cercle) du PSU
1324-1295	v <sub>as</sub> (SO <sub>2</sub> ) du PSU
1245	v(C-O) du groupement Aryl-O-Aryl du PSU
1170-1152	v <sub>s</sub> (SO <sub>2</sub> ) symétriques du PSU
1107-1014	δ(C-H) en para de l'arène (déformation dans le plan) du PSU
835	δ(C-H) en para de l'arène (déformation hors du plan) du PSU
692	δ(C-H) de l'arène du PSU
560	δ(SO <sub>2</sub> )

### II.1.2 Analyse par résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN proton et carbone 13 de la fibre ont permis d'observer la présence de PSU ainsi que de PEG. Quantitativement, le pourcentage de PEG dans la fibre est évalué à 4,5 %. Le PVP, quant à lui, n'a pu être mis évidence par cette méthode. La figure III.9 représente le spectre du proton ainsi que les intégrations réalisées sur les différents pics. Les déplacements chimiques observés sont résumés dans le tableau III.5.

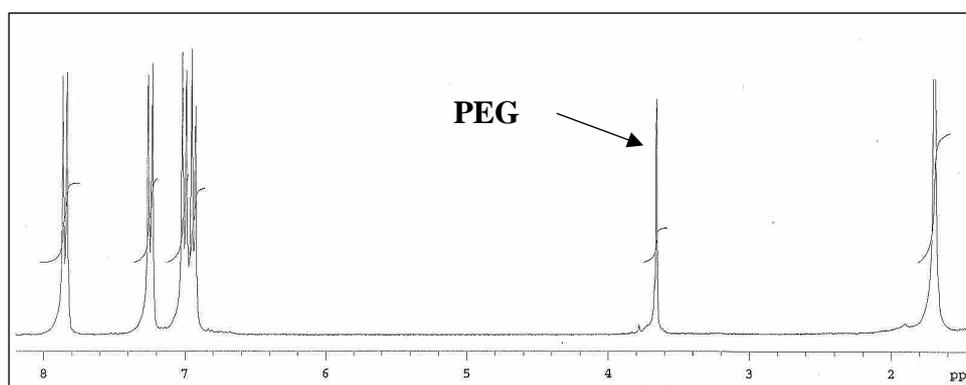


Figure III.9 : Spectre RMN 1H de la fibre d'Aquasource, la flèche indique le pic du PEG

Tableau III.5 : Attribution des déplacements chimiques observés pour la fibre creuse d'Aquasource

$\delta$ (ppm)	Attribution des pics
1,67	H du groupement C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
3,71	H liés aux C <sub>aliphatiques</sub> du PEG
6,93	H lié au C <sub>aromatique</sub> en ortho de la liaison -O-
7,00	H lié au C <sub>aromatique</sub> en ortho du groupement SO <sub>2</sub>
7,24	H lié au C <sub>aromatique</sub> en ortho du groupement (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C
7,85	H lié au C <sub>aromatique</sub> en méta du groupement SO <sub>2</sub>

Ces deux méthodes spectroscopiques complémentaires ont permis de mettre en évidence les 3 constituants de la fibre.

## II.2 Analyse des propriétés physiques

### II.2.1 Analyse enthalpique différentielle

La membrane présente une transition vitreuse pour une température de 150 °C. Cette température est plus faible que celle observée pour le polysulfone pur. Cela tend à montrer que le polysulfone est plastifié par un des deux polymères adjuvants.

### II.2.2 Analyse thermomécanique en dynamique

Grâce à cette méthode, nous avons pu mettre en évidence une transition  $\beta$  pour une température de -118 °C, et une transition  $\alpha$  pour une température de 146 °C. Ces températures sont plus basses que celles obtenues pour le PSU pur, en raison de la plastification du PSU contenu dans la fibre.

### II.2.3 Mesure de la sorption d'eau

La membrane d'Aquasource absorbe 1,75 % à 25 °C. Le comportement de la fibre diffère de celui du film de PSU pur (Figure III.10). Il apparaît que  $m_{\text{infini}}$  n'est pas directement proportionnel à l'humidité relative du système. Trois zones de sorption peuvent être distinguées :

- Pour  $p/p_0 < 0,1$  : présence d'une concavité négative
- Pour  $0,1 < p/p_0 < 0,6$  :  $m_{\text{infini}}$  varie linéairement avec  $p/p_0$
- Pour  $p/p_0 > 0,6$  : présence d'une concavité positive

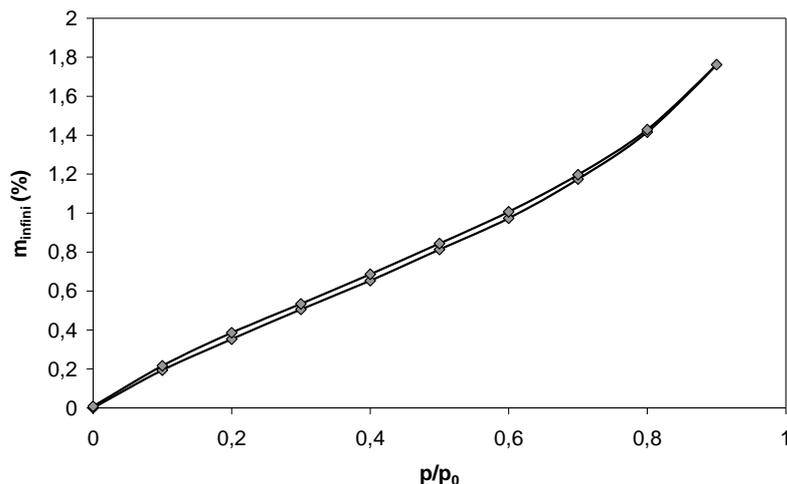


Figure III.10 : Isotherme de sorption de la membrane d'Aquasource à 25°C.

Les membranes réalisées pour l'étude de l'influence des paramètres de mise en œuvre ont été étudiées dans les mêmes conditions. Aucune différence avec la membrane initiale, n'a pu être mise en évidence. Nous pouvons donc conclure qu'un changement de ces paramètres n'influence pas les propriétés physiques et chimiques de la fibre résultante.

### II.3 Analyse des membranes modèles

La caractérisation de ces trois membranes a permis de découpler les interactions des deux polymères ajoutés à la polysulfone : Le PVP et le PEG. Pour cela, nous avons procédé à une caractérisation identique à celle réalisée sur la membrane initiale d'Aquasource.

L'analyse par spectrophotométrie infra-rouge a permis de mettre en évidence la présence de PVP, dans la fibre modèle contenant cet additif. Cette présence se matérialise par une bande d'absorption à  $1673 \text{ cm}^{-1}$ . La spectrométrie RMN proton permet également de quantifier le PEG contenu dans la fibre modèle concernée : la proportion est estimée à 5,1 %. Ces spectres infrarouge et RMN sont présentés en Annexes I. p. 180.

L'analyse DSC a montré une plastification de la fibre uniquement dans le cas où le PEG est présent (cf. Tableau III.6).

Tableau III.6 : Valeurs des transitions vitreuses obtenues pour les trois fibres modèles

Echantillon	Fibre PSU	Fibre PSU+PVP	Fibre PSU+PEG
Température de transition vitreuse $T_g$ (C°)	184,0	188,0	141,8

La fibre PSU+PEG présente également un exotherme pour une température de 169 °C et uniquement sur le premier cycle de température. D'autre part, à l'issue de la mesure, la fibre, initialement blanche, devient transparente. L'exotherme observé témoigne donc de l'homogénéisation d'un mélange initialement diphasique (cf. Annexes I. p.181). Cette analyse permet également d'affirmer que seul le PEG plastifie la fibre, et, par extension, il apparaît comme le seul plastifiant de la membrane initiale d'Aquasource.

Les mesures de sorption révèlent des comportements très différents entre les trois fibres. Les isothermes respectifs présentent les 3 domaines observés précédemment sur la fibre initiale, mais plus ou moins accentués. (cf. Figure III.11).

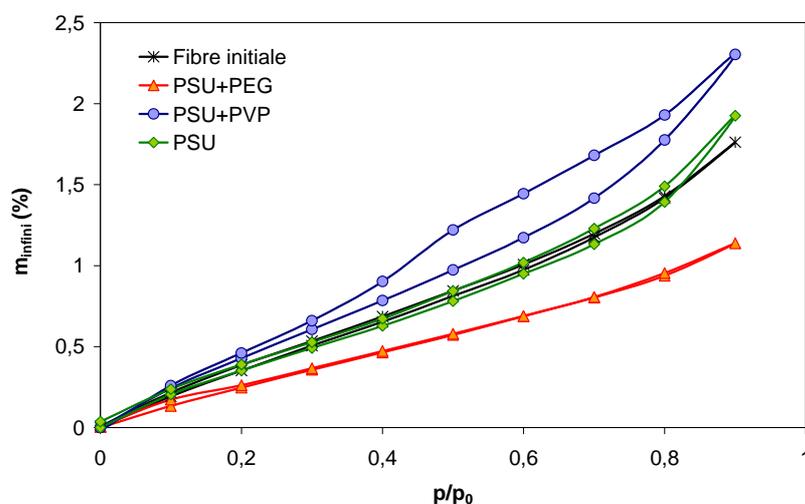


Figure III.11 : Isothermes de sorption des trois fibres « modèles »

La fibre contenant le PSU uniquement est celle dont le comportement en sorption se rapproche le plus de la fibre initiale. Ceci s'explique par la proportion importante de PSU dans la fibre d'Aquasource. L'influence sur la sorption, du PVP et du PEG contenus dans la fibre d'Aquasource s'avère donc limitée. Le tableau III.7 regroupe les quantités d'eau absorbées à 90 % HR par les trois fibres.

Tableau III.7 : Quantités d'eau absorbées à 90 % HR par les trois fibres « modèles » à 25 °C.

Echantillon	Fibre PSU	Fibre PSU+PVP	Fibre PSU+PEG
Quantité d'eau absorbée à 90 % RH (%)	1,93	2,91	1,14

Dans le cas de la fibre PSU + PVP, l'absorption d'eau se révèle 3 à 4 fois plus importante que celle du PSU pur. Cette fibre est la seule contenant l'agent hydrophile et la sorption observée est celle conjointe du PSU et du PVP. Notons également que les proportions de PEG et PVP présentes dans les fibres concernées sont plus importantes que celles contenues dans la fibre initialement fournie par Aquasource. Ceci rend compte des comportements extrêmes observés par les fibres PSU+PEG et PSU+PVP ainsi que de la similitude entre la fibre PSU et la fibre initiale.

### III Conclusion

Les méthodes de caractérisation utilisées ont permis de rendre compte de la structure chimique et des propriétés physiques de la membrane d'Aquasource. Cette étude, étayée par l'analyse du PSU massif et des membranes « modèles » a abouti aux conclusions suivantes :

- La fibre d'Aquasource est plastifiée par le PEG présent à 4,5 % dans la fibre
- Seule la contribution du PVP à l'hydrophilie a pu être mise en évidence
- Le comportement en sorption de la fibre d'Aquasource est proche de celui d'une fibre de PSU pur

Nous sommes donc en présence d'une membrane composée majoritairement de polysulfone, les deux polymères adjuvants jouent un rôle important bien que différent sur les propriétés physiques de la membrane (hydrophilie par le PVP et plastification par le PEG). Il sera intéressant de suivre son évolution lors du vieillissement en milieu chloré.

---

## **Chapitre IV : Sorption et Diffusion de l'eau dans les Polymères**

---



Le transport de l'eau dans les membranes dépend de toute une série de paramètres de structure, de composition et de morphologie qui en font un sujet difficile à aborder. Cependant, quelque soit le type de membrane, il apparaît clairement que l'interaction entre le polymère constitutif de la membrane et l'eau constitue un facteur important. Le présent chapitre est consacré à cette interaction et plus généralement à l'interaction de l'eau avec les polymères peu ou modérément hydrophiles. Nous étudierons tout d'abord les propriétés d'équilibre (l'hydrophilie), puis les aspects cinétiques (diffusivité de l'eau dans le polymère), en tentant, dans les deux cas, d'apporter un éclairage nouveau sur les relations entre ces propriétés et la structure du polymère d'une part et les conditions d'exposition (température, activité) d'autre part.

## I Solubilité et hydrophilie

### I.1 Caractéristiques de l'équilibre de sorption d'eau pour les faibles activités

#### I.1.1 Typologie des isothermes de sorption

Différents exemples d'isothermes sont présentés Figure IV.1, réalisés à partir de films minces de polymères inférieure à 100  $\mu\text{m}$ . Pour une famille donnée, aucun isotherme de type C (sigmoïdal) n'est observé (cf. Chapitre Etude bibliographique I.1. p. 28).

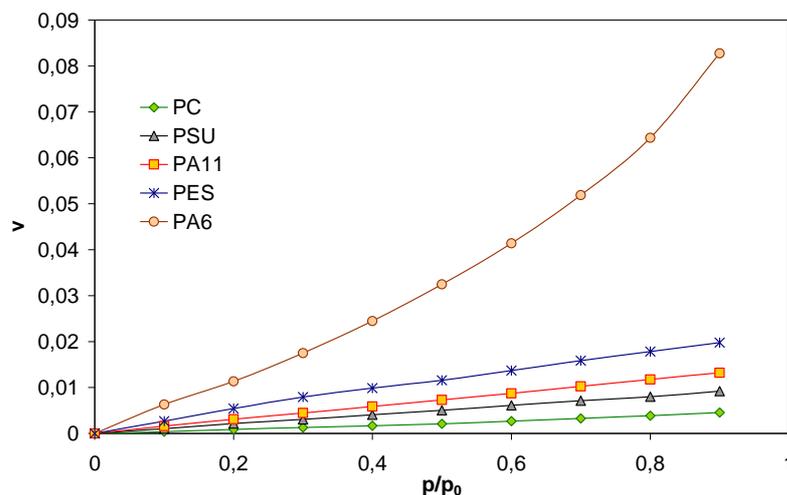


Figure IV.1 : Isothermes de sorption réalisés sur différents polymères à 50°C

La pente initiale de la partie linéaire exprimée par  $\alpha = (dv/da)_{a \rightarrow 0}$ , l'activité maximum  $a_c$  à partir de laquelle un écart à la linéarité est observé, ainsi que le type de l'isotherme sont

rapportés dans le tableau IV.1. Quelques données bibliographiques obtenues dans les mêmes conditions ont été ajoutées.

Tableau IV.1 : Valeurs expérimentales de  $\alpha$ ,  $a_c$  et le type d'isotherme selon Barrie

Polymère	$\alpha (\times 10^{-4})$	$a_c$	Type d'isotherme	Références
PVC	18	0,7	B	-
PC	42	0,5	B	-
PA12	51	0,4	B	[1]
PLA	57	-	A	-
PSU	102	-	A	-
BPA-IA	132	-	A	[2]
PA11	137	-	A	-
PET	143	-	A	-
PPSU	158	-	A	-
PEI	186	-	A	-
PES	307	-	A	-
PA6	438	0,4	B	-
PHEMA	1080	0,5	B	[3]

Nous avons tout d'abord tenté d'appliquer la loi de Flory-Huggins pour modéliser les isothermes de type B. La relation entre la fraction volumique d'eau  $v$  et l'activité est rappelée ci-dessous :

$$\ln(a) = \ln(v) + (1-v) + \chi(1-v)^2 \quad (\text{IV.1})$$

La pente initiale de l'isotherme est donnée par :  $\alpha = \left( \frac{dv}{da} \right)_{a \rightarrow 0} = \exp - (1 + \chi)$  (IV.2)

Le paramètre d'interaction  $\chi$  est calculé grâce à l'équation (IV.2) à partir des valeurs de  $\alpha$  déterminées graphiquement. Les valeurs de  $\chi$  (cf. Tableau IV.2) permettent de calculer  $v$  pour une activité de 0,9 à partir de l'équation (IV.1). Ces valeurs, comparées aux valeurs expérimentales (cf. Tableau IV.2) montrent un désaccord notable dans les cas où cette loi peut être réellement validée, c'est-à-dire dans les cas où les isothermes présentent une courbure significative (polymères les plus hydrophiles).

Tableau IV.2 : Valeurs de  $\alpha$ ,  $\chi$  et  $v$  pour différents polymères.  $v_{a(F-H)}$  :  $v$  selon le modèle de Flory-Huggins à l'activité  $a$ ,  $v_{a\text{ exp}}$  : valeurs expérimentales à cette même activité

Polymère	$\alpha (\times 10^{-4})$	$\chi$	$V_{0,9 (F-H)} (\times 10^{-4})$	$V_{0,9 (exp)} (\times 10^{-4})$	Références
PVC	18	5,3	17	19	-
PC	42	4,5	38	45	-
PA12	51	4,3	42 ( $V_{0,8}$ )	48 ( $V_{0,8}$ )	[1]
PLA	57	4,2	52	59	-
PSU	102	3,6	98	92	-
BPA-IA	132	3,3	118 ( $V_{0,8}$ )	107 ( $V_{0,8}$ )	[2]
PA11	137	3,3	135	123	-
PET	143	3,2	151	133	-
PPSU	158	3,1	168	142	-
PEI	186	3	188	167	-
PES	307	2,5	330	267	-
BPDA-(DDS/ODA)	395	2,2	391 ( $V_{0,78}$ )	295 ( $V_{0,78}$ )	[4]
PA6	438	2,1	531	506	-
PMDA-(DDS/ODA)	640	1,7	636 ( $V_{0,72}$ )	453( $V_{0,72}$ )	[4]
PHEMA	1080	1,2	1734( $V_{0,96}$ )	1930 ( $V_{0,96}$ )	[3]

Une autre approche proposée par Barrie <sup>[5]</sup>, suppose que l'isotherme classique BET peut être appliquée, dans ce cas :

$$\frac{W}{Q} = \frac{C \times a}{(1-a) \times (1-a + C \times a)} \quad (\text{IV.3})$$

où  $W$  est le nombre de molécules d'eau distribuées à l'équilibre sur  $Q$  sites polaires et  $C$  un paramètre caractéristique du système polymère-eau considéré. Cependant, cette équation est clairement inadaptée aux systèmes d'hydrophilie faible ou modérée, car elle prédit que  $W/Q$  tend vers l'infini quand  $a \rightarrow 1$ .

A ce stade de notre investigation, il semble plus judicieux d'émettre l'hypothèse que, pour les polymères de cette étude, la sorption d'eau obéit à la loi de Henry pour les faibles activités, et qu'un autre mécanisme, probablement l'agrégation de molécules d'eau, contribue significativement à la sorption d'eau pour les activités élevées. Nous nous intéresserons uniquement dans ce paragraphe à la partie linéaire des isothermes.

***1.1.2 Corrélation entre la solubilité et les paramètres d'énergie cohésive du polymère***

L'énergie cohésive de l'unité monomère  $E_{coh}$  est calculée en supposant l'existence d'une loi additive molaire, à partir des incréments de Fedors [6]. Les incréments de Porter [7] ont été utilisés uniquement dans le cas des groupements sulfone et imide ( $E_{sulfone} = 45000 \text{ J.mol}^{-1}$  ;  $E_{imide} = 70000 \text{ J.mol}^{-1}$ ).

Le volume molaire de l'unité monomère (dans la phase amorphe) est déterminé en utilisant les valeurs de densité ( $\rho$ ) mesurées et provenant de la littérature. Il est ensuite possible de

calculer la densité d'énergie cohésive :  $d_{coh} = \frac{E_{coh}}{V}$  et le paramètre de solubilité de

Hildebrand:  $\delta_p = d_{coh}^{1/2}$ .

Ces différentes valeurs sont présentées dans le tableau IV.3, accompagnées des valeurs de  $\chi$  précédemment déterminées. Selon cette théorie,  $\chi$  s'exprime par la relation suivante:

$$\chi_{th} = \frac{V_w}{RT} \left( \delta_p - \delta_s \right)^2 \quad (IV.4)$$

où  $V_w$  est le volume molaire de l'eau. Les valeurs de  $\chi_{th}$  sont également portées dans le tableau IV.3. Il est clair que les valeurs théoriques et expérimentales (déterminées à partir de l'équation de Flory-Huggins, cf. Tableau IV.2) divergent significativement dans le domaine des activités élevées.

Tableau IV.3 : Valeurs de  $E_{coh}$ ,  $d_{coh}$  et de  $\chi_{th}$  pour différents polymères

Polymère	M (g.mol <sup>-1</sup> )	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	V (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$E_{coh}$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$d_{coh}$ (MPa)	$\delta_p$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\chi_{th} = (V_w/RT) * (\delta_p - \delta_{eau})^2$	$\chi_{(F-H)}$ (calculé avec $\alpha$ )	T (°C)	Références
PE	28	0,92	30,4	9880	324,6	18,0	5,3		25	[8]
PS	104	1,05	99,0	40310	407,0	20,2	4,5	6,4	50	-
PC	254	1,2	211,7	92350	436,3	20,9	4,2	5,3	50	-
PVC	62,5	1,395	44,8	19920	444,6	21,1	4,2	4,5	39	-
PA12	197	1,01	195,0	87830	450,3	21,2	4,1	3,9	25	[1]
PLA	72	1,29	55,8	26140	468,3	21,6	4,0	3,6	50	-
PA11	183	1,04	176,0	82890	471,1	21,7	3,9	3,5	50	-
BPA/IA	360	1,212	297,0	142710	480,5	21,9	3,9	3,3	40	[2]
PSU	442	1,24	356,5	215350	604,1	24,6	3,0	3,2	50	-
PPSU	400	1,29	310,1	204460	659,4	25,7	2,7	3,2	50	-
PET	192	1,32	145,4	77820	535,2	23,1	3,5	3,1	50	-
PES	232	1,37	169,3	137230	810,4	28,5	2,0	3	50	-
PEI	594	1,27	467,7	267130	571,1	23,9	3,2	2,5	50	-
PA6	113	1,14	99,1	58190	587,0	24,2	3,1	2,1	50	-
BPDA-50DDS/50ODA	964	1,384	696,5	449190	644,9	25,4	2,8	1,6	30	[4]
PMDA-50DDS/50ODA	812	1,415	573,9	398970	695,2	26,4	2,5	1,2	30	[4]
PPI (Kapton)	382	1,42	269,0	189170	703,2	26,5	2,5		50	[9]
PHEMA	130	1,25	104,0	77740	747,5	27,3	2,3	1,2	35	[3]

Le tracé de  $\alpha$  (proportionnel au coefficient de solubilité) en fonction de la densité d'énergie cohésive (cf. Figure IV.2) révèle une dépendance fortement non-linéaire.

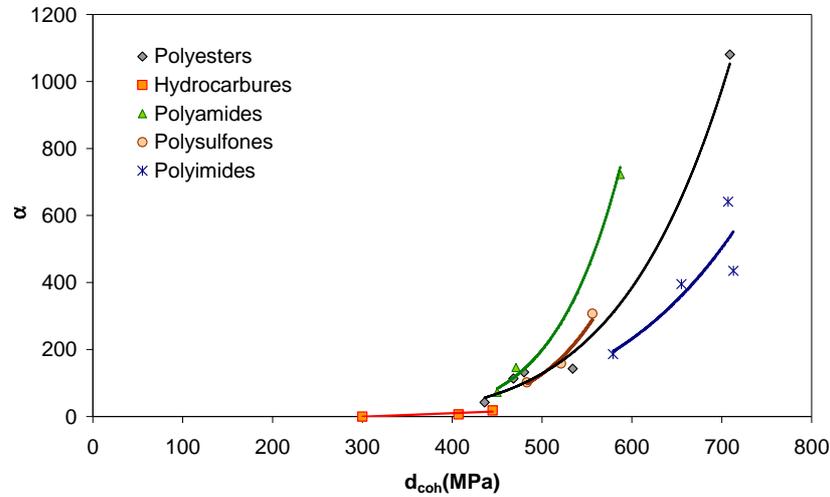


Figure IV.2 : Tracé de  $\alpha$  en fonction de  $d_{coh}$

Il semble exister une densité d'énergie cohésive seuil, de l'ordre de 300-400 MPa, telle qu'en deçà de cette valeur,  $\alpha$  prend une valeur très faible, alors qu'au delà de cette valeur,  $\alpha$  augmente avec  $d_{coh}$  selon une loi puissance dont l'exposant  $m$  est de l'ordre de 3 et le préfacteur  $k$  varie avec la structure dans l'ordre suivant : polyamides > polysulfones > polyimides.

$$\alpha = k \times (d_{coh} - 300)^m \quad (IV.5)$$

Le même type de dépendance peut-être observée en traçant  $\alpha$  en fonction des paramètres de solubilité ou de la concentration en groupes polaires (cf. Figure IV.3). L'existence d'une densité d'énergie cohésive critique, de l'ordre de 300 MPa ( $3 \cdot 10^8 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ ), peut s'expliquer par le fait que la composante dispersive de l'énergie cohésive varie peu d'un polymère à l'autre : elle est généralement de l'ordre de  $300 \pm 50 \text{ MPa}$ .

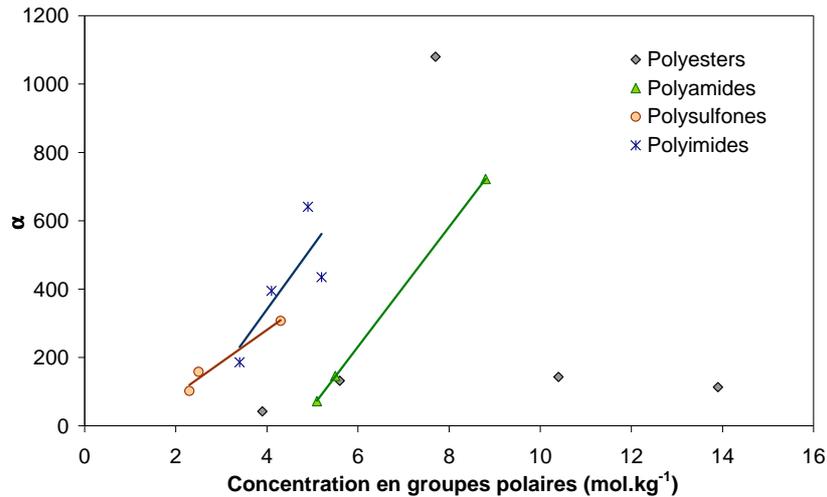


Figure IV.3 : Tracé de  $\alpha$  en fonction de la concentration en groupes polaires

En revanche, la composante dispersive de la densité d'énergie cohésive de l'eau est, quant à elle, particulièrement faible : environ 175 MPa<sup>[10]</sup>. Il semble alors raisonnable de penser que les interactions dispersives ont une contribution négligeable à l'hydrophilie et que  $\alpha \approx 0$  pour tous les polymères dans lesquels la cohésion est essentiellement due aux forces dispersives, c'est-à-dire essentiellement les polymères hydrocarbonés et halogénés tels que le PE, le PS ou le PVC.

### I.1.3 Analyse des chaleurs de dissolution $H_s$

Rappelons que lorsque la loi de Henry s'applique, il est possible d'écrire :  $C_s = S.p_s$  où l'indice s indique la saturation

$$\text{Avec : } S = S_0 \exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right) \quad \text{et} \quad p_s = p_0 \exp\left(-\frac{H_v}{RT}\right) \quad (\text{IV.6})$$

où  $H_s$  et  $H_v$  sont les enthalpies respectives de dissolution de l'eau dans le polymère et de vaporisation de l'eau.

Ayant déterminé  $C_s$  à différentes températures, il est possible de déterminer  $S_0$  et  $H_s$ , sachant que :

$$C_s = C_{s0} \exp\left(-\frac{H_s + H_v}{RT}\right) \quad (\text{IV.7})$$

Les valeurs de  $S_0$  et  $H_s$  pour les différents polymères sont rapportées dans le tableau IV.4. Les résultats intermédiaires sont présentés en Annexes II. p. 181.

Tableau IV.4 : Paramètres d'Arrhenius du coefficient de solubilité de Henry

Polymère	$\alpha$ ( $\times 10^{-4}$ )	$S_0$ ( $\times 10^{-16}$ ) ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$ )	$H_s$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Références
PE	0,2	6,10E+08	-6.2	[8]
PC	42	230	-37	-
PSU	102	120	-40.6	-
PA11	137	290	-39.3	-
PET	143	71	-43.2	-
PPSU	158	36	-45.1	-
PEI	186	140	-42	-
PES	307	21	-48.4	-
PPI (Kapton)	435	530	-44	[9]
PA6	438	3,7	-54.7	-

Ce tableau appelle les commentaires suivants :

- $H_s$  est négatif, ce qui montre que l'interaction entre l'eau et le polymère est exothermique. Il s'agit d'une interaction forte, ce qui n'est guère surprenant car il est attendu que l'eau se lie par liaison hydrogène.
- $H_s$  diminue (augmente en valeur absolue), de façon globale avec l'hydrophilie du polymère et, plus surprenant avec la concentration en groupements polaires dans une famille donnée, par exemple celle des polysulfones ou celle des polyamides. La différence entre deux membres d'une même famille n'est donc pas que quantitative, elle est aussi qualitative : lorsque le nombre de groupements polaires augmente, il n'y a pas seulement une augmentation du nombre d'interactions polymère-eau mais également une augmentation de la force de ces interactions, phénomène qui, à notre connaissance, n'a jamais été rapporté, et a fortiori, expliqué.
- Un autre fait expérimental, longtemps resté inexpliqué, trouve une explication claire dans ces résultats : le sens de variation de  $C_s$  avec la température. Il est observé en effet que  $C_s$  augmente avec  $T$  pour certains polymères peu ou modérément polaires comme par exemple les polyesters, est quasi indépendant de  $T$  pour certains polymères polaires tels que les époxydes réticulés par amines, et diminue pour certains polymères fortement polaires

comme les polyimides <sup>[11]</sup>. L'explication se trouve dans l'équation IV.7 où  $H_s$  est négatif et  $H_v$  positif. Ainsi :

Lorsque  $|H_s| < H_v$  (polymères peu polaires),  $C_s$  est une fonction croissante de T

Lorsque  $|H_s| > H_v$  (polymères très polaires),  $C_s$  est une fonction décroissante de T

Il est intéressant de noter que la relation  $H_s + H_v = 0$  peut avoir deux interprétations opposées:

- Comme supposé précédemment, l'eau se dissout dans le polymère et la dissolution est exothermique : la force des interactions eau-eau est du même ordre que la force des interactions eau-polymère.
- L'eau ne se dissout pas mais diffuse à travers le polymère. Ce dernier est poreux et l'eau se recondense dans les pores. Dans ce cas,  $H_s$  est la chaleur de condensation de l'eau et il n'est pas surprenant de trouver  $H_s = -H_v$ .

Il est possible de choisir l'une des deux interprétations à partir de données expérimentales concernant l'effet plastifiant de l'eau. Dans le premier cas, l'eau est supposée plastifier le polymère tandis que dans le second, l'eau devrait former une seconde phase (caractérisée par la présence, sur un thermogramme, d'un pic de fusion/cristallisation de l'eau pour une température inférieure à 0°C). Les résultats expérimentaux sont en faveur de la première interprétation, c'est-à-dire que l'eau est dissoute par le polymère <sup>[11]</sup>.

#### ***1.1.4 Effet de la concentration en groupes polaires sur $H_s$***

Revenons sur le fait apparemment paradoxal, que dans une série structurale donnée, dont les membres ne diffèrent que par la concentration d'un groupement polaire (amide pour les polyamides et sulfone pour les polysulfones), et dont il est reconnu qu'il est l'unique responsable de l'hydrophilie, la chaleur de dissolution est une fonction croissante de la concentration de ces groupements polaires. Un tel résultat est peu compatible avec l'idée habituelle d'une interaction impliquant un groupement polaire et une molécule d'eau (en régime de Henry, c'est-à-dire en l'absence d'agrégats).

Ce comportement peut être en revanche expliqué par le fait que l'eau est (au moins) doublement liée <sup>[12]</sup> et que le site hydrophile peut être composé de deux groupements polaires plutôt que d'un seul. Les contraintes géométriques indispensables pour la formation d'un complexe polymère-eau peuvent être illustrées par le schéma présenté figure IV.4.

D'autres configurations peuvent être imaginées, mais ce modèle servira à expliquer, de manière semi-quantitative, la dépendance de  $H_s$  avec la concentration en groupes polaires. A partir d'une configuration choisie, il est aisé de déterminer la distance de la liaison hydrogène  $x$  comme une fonction de la distance de séparation des groupes polaires  $r$  :

$$x = \frac{r}{2 \sin \frac{\theta}{2}} - l \quad (\text{IV.8})$$

où  $l$  est la longueur de la liaison OH de l'eau et  $\theta$  l'angle de valence HOH

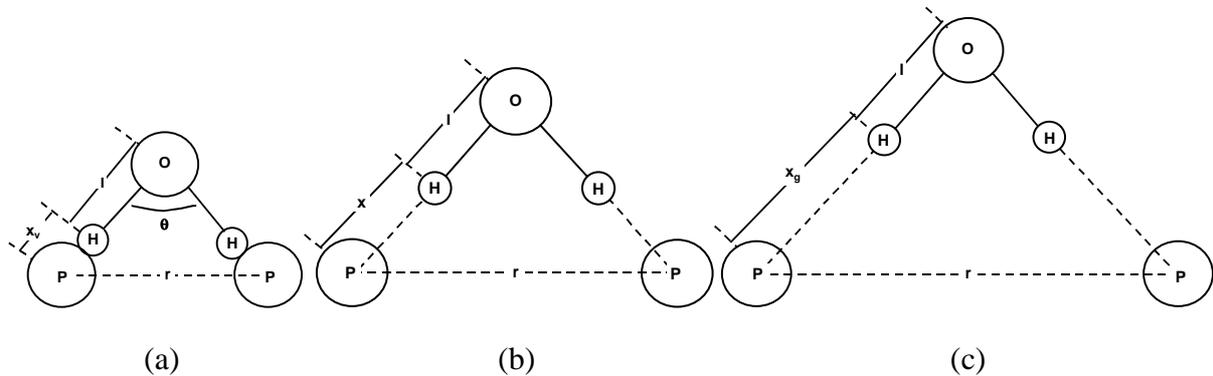


Figure IV.4 : Trois configurations possibles du système composé d'une molécule d'eau et des deux sites polaires (P) séparés par la distance  $r$

- (a) : La distance notée  $x_v$  est la distance minimale entre les atomes H et les atomes électronégatifs P du site polaire
- (b) : Dans le complexe polymère-eau, la distance entre H et P est  $x$ , une fonction croissante de  $r$
- (c) : Au-delà d'une certaine distance  $x_g$  entre H et P, l'énergie de la liaison hydrogène est nulle

$x$  est caractérisé par deux valeurs extrêmes : la valeur minimale  $x_v$  doit en principe correspondre à la somme des rayons de Van der Waals de H et P. Selon la littérature, cette valeur est de l'ordre de :  $x_v \approx 1,4-1,5 \text{ \AA}$  <sup>[13]</sup> quand l'atome électronégatif P est un atome d'oxygène. La valeur maximale de  $x$ , pour le même type de liaison hydrogène est  $x_g \approx 2,2-2,4 \text{ \AA}$  <sup>[14]</sup>. Les caractéristiques de la molécule d'eau sont bien connues :  $\theta = 104^\circ$  et  $l = 0,96 \text{ \AA}$ .

Une autre caractéristique importante est la distance moyenne entre les groupes polaires dans la phase amorphe du polymère :

$$r_0 = \left( \frac{V}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{IV.9})$$

où  $V$  est le volume molaire de l'unité structurale contenant un groupement polaire (cf. Tableau IV.3) et  $N_A$  le nombre d'Avogadro. Ainsi :  $r_0 = 6.6 \text{ \AA}$  pour PA11 et  $r_0 = 5.5 \text{ \AA}$  pour PA6.

Deux fonctions peuvent être définies :

- la distribution  $P(r)$  de la distance entre les plus proches voisins de paires de groupes polaires
- la dépendance du potentiel de la liaison hydrogène  $U(r)$  avec la distance de séparation  $r$  entre les groupes polaires impliqués dans cette liaison

En supposant qu'il y ait une relation directe entre la chaleur de dissolution  $H_s$  et le potentiel  $U$ , il est possible d'écrire :

$$H_s = C \int_{r_g}^{\infty} U(r) \times P(r) dr \quad (\text{IV.10})$$

où  $C$  est une constante.

Pour  $P(r)$ , une fonction de Gauss peut être choisie en première approximation :

$$P(r) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{IV.11})$$

où l'écart-type  $\sigma$  reste à déterminer.

U peut être exprimé en premier lieu comme une fonction de la distance de la liaison hydrogène x en utilisant une forme classique:

$$U = -U_s \left[ \left( \frac{x_0}{x} \right)^{2m} - 2 \left( \frac{x_0}{x} \right)^m \right] \quad (\text{IV.12})$$

Selon la définition choisie:

$$U = 0 \text{ pour } x = x_v \text{ d'où } \frac{x_v}{x_0} = \left( \frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (\text{IV.13})$$

$$\text{et } \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = 0 \text{ pour } x = x_g \text{ d'où } \frac{x_g}{x_0} = \left( \frac{2m+1}{m+1} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (\text{IV.14})$$

Les équations (IV.13) et (IV.14) sont cohérentes avec les valeurs de  $x_v$  et  $x_g$  rapportées précédemment en utilisant  $m = 3$ , ce qui n'apparaît pas comme physiquement déraisonnable.

En combinant les équations (IV.11) et (IV.12), il est possible d'obtenir une unique équation à deux inconnues: C et  $\sigma$ .  $\sigma$  (i.e la dispersion sur les distances entre les plus proches voisins de paires de groupements polaires) peut être éventuellement déterminée à l'aide de la modélisation moléculaire. En l'absence de données de cet ordre, il apparaît intéressant de supposer que  $\sigma$  est constante pour une série structurale donnée. Cela implique que C doit être également constante pour cette famille.

En utilisant une méthode itérative, il est possible de déterminer une paire de valeurs C et  $\sigma$  pour les deux polyamides et la famille des polysulfones. En prenant  $C = 41,8$  et  $\sigma = 1,9 \text{ \AA}$ , les valeurs de  $H_s$  sont obtenues avec une bonne corrélation dans le cas des polyamides. Pour les polysulfones, une corrélation satisfaisante est obtenue en prenant  $C = 69,6$  et  $\sigma = 3 \text{ \AA}$  (cf. Tableau IV.5).

Tableau IV.5 : Valeurs des chaleurs de sorption  $H_s$ , calculées à partir de la constante  $C$  et de l'écart-type  $\sigma$

Polymère	$H_s$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	C	$\sigma$	$H_s$ calculée (kJ.mol <sup>-1</sup> )
PA11	-39,3	41,8	1,9	-39,7
PA6	-54,7	41,8	1,9	-54,8
PSU	-40,6	69,6	3	-40,1
PPSU	-45,1	69,6	3	-43,2
PES	-48,4	69,6	3	-51,4

Ces valeurs ne peuvent être considérées comme une preuve de validité du modèle proposé mais plutôt comme une voie d'investigation possible dans ce domaine.

### ***1.1.5 Conclusion***

Dans le domaine des faibles activités, typiquement  $a \leq 0,5$ , pour des températures allant de 20 à 100 °C, les polymères de faible hydrophilie obéissent généralement à la loi de Henry. Le coefficient de solubilité  $\alpha$  est déterminé à partir d'une forme adimensionnelle  $\alpha = v/a$  où  $v$  est la fraction volumique d'eau à l'équilibre et  $a$  l'activité de l'eau. Sa dépendance en température est exprimée grâce à la chaleur de dissolution  $H_s$ .

$H_s$  tend à décroître avec la densité d'énergie cohésive du polymère, mais cette croissance est pseudo-exponentielle plutôt que réellement linéaire. Pour une série structurale donnée contenant un seul type de groupement polaire, par exemple les polyamides aliphatiques,  $H_s$  décroît avec la concentration en groupements polaires.

Les relations structure-hydrophilie, discutées précédemment en terme d'accessibilité des groupements polaires sont reconsidérées sur la base des résultats exposés. Une explication possible réside dans le fait qu'un site hydrophile est composé de deux groupements polaires (la molécule d'eau est doublement liée). Le nombre de sites hydrophiles dépend de la distribution des plus proches voisins de paires de groupements polaires. Dans le paragraphe suivant, nous examinerons le comportement de chacun de ces sites hydrophiles pour de fortes activités.

### **1.2 Caractéristiques de l'équilibre de sorption d'eau pour les activités élevées**

La concentration d'eau à l'équilibre a été déterminée pour différents polymères (insolubles dans l'eau) dans le domaine d'activité 0-0,9 pour une température de 50°C. Sept d'entre eux,

montrent des fractions volumiques d'eau allant de  $100 \cdot 10^{-4}$  à  $300 \cdot 10^{-4}$ , obéissant à la loi de Henry pour toute la gamme d'activité.

Les autres polymères, regroupant les polymères de faible hydrophilie (PVC, polycarbonate, PA12 ou polyacide lactique) comme les polymères de relativement forte hydrophilie (polyamide 6, poly(hydroxyethyl methacrylate), sont caractérisés par des isothermes de sorption présentant une courbure positive dans le domaine des hautes activités. Les isothermes classiques ne permettent pas d'en donner une description satisfaisante.

Une nouvelle équation empirique sera proposée et nous tenterons de la justifier. Cette équation peut être adaptée facilement à la théorie de formation d'agrégats d'eau de Zimm-Lundberg. Nous évoquerons brièvement les relations entre la structure du polymère et la capacité de former des agrégats d'eau.

### *1.2.1 Description de la forme des isothermes*

Les formes de quelques isothermes typiques sont classées au chapitre I, I.1 p. 28. La pente de leur partie linéaire a été déterminée au paragraphe précédent (cf. I.1.1. p. 90). Pour apprécier l'éventuelle présence d'une courbure, il est possible de comparer  $\alpha$  avec  $\alpha' = (v/a)_a = 0,9$  (cf. Tableau IV.6). Pour les isothermes complètement linéaires  $\alpha = \alpha'$ , tandis que pour les isothermes curvilignes  $\alpha' > \alpha$ .

Tableau IV.6 : Paramètres du modèle et valeurs de  $v$  pour une activité de 0,9

Polymère	$\alpha'$ ( $\times 10^{-4}$ )	$\alpha$ ( $\times 10^{-4}$ )	$\beta$ ( $\times 10^{-4}$ )	n	R <sup>2</sup> ( $\beta$ ;n)	$V_{0,9}$ (modèle) ( $\times 10^{-4}$ )	$V_{0,9}$ (expérimental) ( $\times 10^{-4}$ )	$V_{0,9}$ (Flory-Huggins) ( $\times 10^{-4}$ )	T(°C)	Références
PVC	21	18	4	5,16	0,9783	19	19	17	39	-
PC	50	42	12	3,95	0,9893	46	45	38	50	-
PA12	60	51	23	4,66	0,966	49 ( $V_{0,8}$ )	48 ( $V_{0,8}$ )	42 ( $V_{0,8}$ )	25	[1]
PLA	66	57	19	6,41	0,929	61	59	52	50	-
PSU	102	102	0	0	-	92	92	98	50	-
BPA-IA	134	132	0	0	0,8961	106 ( $V_{0,8}$ )	107 ( $V_{0,8}$ )	118 ( $V_{0,8}$ )	40	[2]
PA11	137	137	0	0	-	124	123	135	50	-
PET	148	143	2	0	-	131	133	151	50	-
PPSU	158	158	0	0	-	142	142	168	50	-
PEI	186	186	2	0	-	170	167	188	50	-
PES	297	307	2	0	-	279	267	330	50	-
PA6	562	438	239	7,13	0,9999	507	506	531	50	-
PHEMA	2010	1080	1190	7,04	0,9996	1930 ( $V_{0,96}$ )	1930 ( $V_{0,96}$ )	1734( $V_{0,96}$ )	35	[3]

Les polymères suivants obéissent à la loi de Henry pour toute la gamme d'activité étudiée ( $a \leq 0,9$ ): PSU, BPA-IA, PA11, PET, PPSU, PEI et PES. Contrairement aux polymères PVC, PC, PA12, PLA, PA6 et PHEMA qui possèdent des isothermes présentant une courbure positive pour les fortes activités. La plus simple représentation de ces courbes est probablement la somme d'un terme du premier ordre et d'un terme d'ordre plus élevé :

$$v = \alpha a + \beta a^n \quad (\text{IV.15})$$

$\alpha$  est connu,  $\beta$  et  $n$  peuvent être déterminés par une corrélation loi puissance  $(v - \alpha a) = f(a)$ . Les valeurs de  $\beta$ ,  $n$ , le coefficient de corrélation  $R^2$  ainsi que les valeurs de  $v$  calculées  $v(a = 0,9)$  sont présentées dans le tableau IV.6. L'équation (IV.15) décrit de manière satisfaisante les valeurs expérimentales, les différences entre valeurs expérimentales et calculées sont comprises dans l'incertitude expérimentale. Les valeurs de  $v(a = 0,9)$  calculées en utilisant l'équation de Flory-Huggins (cf. I.1.1. p. 90) sont rappelées dans le tableau IV.6 pour illustrer la meilleure corrélation réalisée grâce à l'équation (IV.15).

Selon Schult et Paul <sup>[15]</sup>, une caractéristique intéressante de ces systèmes est de présenter un comportement non linéaire à partir d'une activité critique  $a_c$ . La valeur de  $a_c$  peut être également indicatrice de la capacité du système à former des agrégats d'eau. Considérons le seuil de sensibilité de la mesure de sorption :  $\Delta v$  (i.e l'écart minimal à la linéarité observable). Il correspond à :

$$\Delta v = v - \alpha a = \beta a_c^n \quad (\text{IV.16})$$

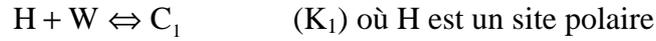
$$\text{e.g. } a_c = (\Delta v / \beta)^{1/n} \quad (\text{IV.17})$$

En prenant  $\Delta v = 10^{-4}$ , les valeurs de  $a_c$  vont de 0,37 à 0,76, ce qui correspond raisonnablement à l'observation visuelle de ces courbes. Les variations de  $a_c$  sont relativement faibles d'un système à l'autre ce qui est lié au fait que  $\beta$  et  $n$  ont tendance à varier dans le même sens et les effets de leurs variations sur  $a_c$  ont tendance à s'opposer.

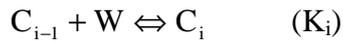
### ***1.2.2 Tentative de justification du modèle mathématique choisi***

L'équation (IV.15) est empirique mais il est possible de trouver une justification physique. Supposons que l'eau est présente dans le polymère sous la forme de molécules « libres » ou

« faiblement liées » en concentration [W] et dans les complexes polymère-eau impliquant 1, 2, ..., i molécules d'eau de concentrations respectives [C<sub>1</sub>], [C<sub>2</sub>], ... [C<sub>i</sub>]. Toutes les espèces étant à l'équilibre, il est possible d'écrire:



...



où K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, ... K<sub>i</sub>, ... sont les constantes d'équilibre:

$$K_i = \frac{[C_i]}{[C_{i-1}] \times [W]} \quad (IV.18)$$

Ainsi :

$$[C_1] = K_1 [H] \times [W] \quad (IV.19)$$

$$[C_2] = K_2 \times [C_1] \times [W] = [H] \times K_1 K_2 [W]^2 \quad (IV.20)$$

...

$$[C_i] = (K_1, K_2, \dots, K_i) \times [H] \times [W]^i \quad (IV.21)$$

La concentration totale s'exprime par :

$$[C] = [W] + [C_1] + 2 \times [C_2] + \dots + i \times [C_i] + \text{etc...} \quad (IV.22)$$

D'où :

$$[C] = [W] + K_1 [H] \times [W] + 2 \times K_1 K_2 [H] \times [W]^2 + \dots + i \times (K_1, K_2, \dots, K_i) \times [H] \times [W]^i + \text{etc...} \quad (IV.23)$$

Deux hypothèses peuvent être émises :

i) [W] est proportionnelle à l'activité de l'eau du milieu

$$[W] = \alpha 'a \quad (IV.24)$$

ii) Pour une température donnée, la stabilité du complexe dépend du nombre de molécules d'eau, et trouve son maximum pour n molécules. Cette stabilité varie rapidement avec le nombre de molécules d'eau par complexe. En d'autres termes :

$$K_n > K_{n-1} > K_{n-2} \text{ etc...}$$

$$K_n > K_{n+1} > K_{n+2} \text{ etc...}$$

L'équation IV.23 peut être réécrite:

$$[C] = [W] + n \times (K_1, K_2, \dots, K_n) \times [H] \times [W]^n \times \left( 1 + \frac{n-1}{n} \times \frac{1}{K_n [W]} + \frac{n-2}{n} \times \frac{1}{K_n K_{n-1} [W]^2} + \dots + \frac{1}{n} \times \frac{1}{K_n \dots K_2 [W]^{n-1}} + \frac{n+1}{n} \times K_{n+1} [W] + \frac{n+2}{n} \times K_{n+1} K_{n+2} [W]^2 + \dots \right) \quad (\text{IV.25})$$

D'après l'hypothèse ii):

$$\text{Pour } 1 \leq i < n : \frac{1}{K_n K_{n-1} \dots [W]^i} < 1$$

$$\text{Et pour } n < i : K_{n+1} K_{n+2} \dots K_{n+i} [W]^i < 1$$

Ainsi, pour des valeurs de  $n$  relativement faibles et des variations suffisamment nettes de  $K_i$  avec  $i$  au voisinage du maximum  $K_n$ , l'équation IV.24 peut être exprimée par:

$$[C] = [W] + n[H] \times (K_1, K_2, \dots, K_n) \times [W]^n \quad (\text{IV.26})$$

Cette équation est formellement équivalente à  $v = \alpha a + \beta a^n$ .

Le domaine de validité de l'hypothèse ii) est difficile à établir et, probablement, un polynôme donnerait une description plus réaliste du système, étant donné que le binôme choisi résulte d'une simplification de l'équation (IV.25). En considérant la dispersion expérimentale sur les mesures de sorption, l'identification de plus de trois paramètres ( $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $n$ ) à partir des données de sorption serait pratiquement impossible. Le modèle mathématique choisi peut ainsi être considéré comme un bon compromis entre la complexité des phénomènes et la relative pauvreté des données expérimentales.

### ***1.2.3 Application de la théorie de Zimm-Lundberg <sup>[16]</sup>***

Il est possible d'utiliser l'équation (IV.15) pour calculer  $\partial(a/v)/\partial a$ . Ainsi :

$$f_{ZL} = \frac{(n-1) \times (1-v) \times (v - \alpha a)}{v^2} - 1 \quad (\text{IV.27})$$

Il apparaît que:

- lorsque  $a < a_c$ ,  $v - \alpha a \approx 0$  et  $f_{ZL} \approx -1$ , il n'y a pas d'agrégation
- lorsque  $a > a_c$ ,  $f_{ZL} > -1$ , il y a formation d'agrégats

La taille moyenne des agrégats  $l$  (nombre de molécules d'eau par agrégat) est donnée par :

$$l = v \times f_{ZL} + 1 = (1 - v) \times \left[ 1 + (n - 1) \frac{v - \alpha a}{v} \right] \quad (\text{IV.28})$$

A saturation:  $a = 1$ ,  $v = v_s = \alpha + \beta$

$$l_s = (1 - v_s) \times \left[ 1 + \frac{(n - 1) \times \beta}{v_s} \right] \quad (\text{IV.29})$$

Les valeurs de  $l_s$  sont présentées dans le tableau IV.7.  $l_s$  est généralement de l'ordre de 2 ou 3 tandis que  $n$  est de l'ordre de 4 ou 7. D'après le paragraphe précédent, si  $n$  est la taille moyenne de la majorité des agrégats, les valeurs de  $l_s$  indiquent alors que les agrégats co-existent avec des molécules d'eau simplement liées.

Tableau IV.7 : Valeurs de la partie « agrégation » du modèle,  $l_s$  et  $\Delta n$

Polymère	$\beta (\times 10^{-4})$	$n$	$V_s (\times 10^{-4})$	$l_s$	$\Delta n$	Références
PVC	4	5,16	22	1,7	0,20	-
PC	12	3,95	54	1,6	0,26	-
PA12	23	4,66	74	2,1	0,43	[1]
PLA	19	6,41	76	2,3	0,32	-
PSU	0	0	102	1	0	-
BPA-IA	0	0	132	1	0	[2]
PA11	0	0	137	1	0	-
PET	2	0	145	1	0	-
PPSU	0	0	158	1	0	-
PEI	2	0	188	1	0	-
PES	2	0	303	1	0	-
PA6	239	7,13	677	3	0,48	-
PHEMA	1190	7,04	2270	3,2	0,57	[3]

Considérons maintenant le modèle le plus simple où l'eau est répartie entre les sites comptant une simple molécule d'eau liée (nombre par unité de volume  $x_1$ ) et les sites portant des agrégats avec (uniquement)  $n$  molécules d'eau (nombre par unité de volume  $x_n$ ). La valeur moyenne de la taille de l'agrégat est donc :

$$\frac{x_1 + nx_n}{x_1 + x_n} = l_s \quad (\text{IV.30})$$

D'où le rapport  $\Delta n$  des nombres de sites de chaque type est donné par:

$$\Delta n = \frac{x_n}{x_1} = \frac{l_s - 1}{n - l_s} \quad (\text{IV.31})$$

Les valeurs de  $\Delta n$  sont présentées au tableau IV.7. Ces valeurs correspondent à une simplification excessive mais donne néanmoins une première idée de la répartition entre les deux types de sites. La fraction molaire de sites comptant une seule molécule d'eau ( $\varphi_1$ ) et comprenant un agrégat ( $\varphi_n$ ) sont exprimées par :

$$\varphi_1 = \frac{1}{1 + \Delta n} \quad \text{et} \quad \varphi_n = \frac{\Delta n}{1 + \Delta n} \quad (\text{IV.32})$$

Ainsi, les agrégats occuperaient environ 16 % (PVC) à 36 % (PHEMA) des sites hydrophiles. La proportion de sites occupés par agrégats tend à croître avec l'hydrophilie totale.

#### ***1.2.4 Effet de la structure du polymère sur la formation d'agrégats***

Le nombre de systèmes étudiés est probablement trop limité pour établir fermement des relations structure-hydrophilie, mais les résultats rapportés suggèrent quelques commentaires.

Trois familles de polymères peuvent être distinguées:

- Famille A: Polymères d'hydrophilie faible typiquement  $\alpha < 100 \cdot 10^{-4}$  et  $v_s < 100 \cdot 10^{-4}$
- Famille B: Polymères d'hydrophilie moyenne typiquement  $\alpha > 100 \cdot 10^{-4}$  et  $v_s < 400 \cdot 10^{-4}$
- Famille C: Polymères d'hydrophilie relativement élevée où  $\alpha$  et  $v_s > 400 \cdot 10^{-4}$

Une règle très simple semble émerger de nos résultats : les agrégats se forment dans les familles A et C et non dans la famille B. Le fait que les polymères appartenant à la famille A

---

forment des agrégats est confirmé par la littérature <sup>[5]</sup>, mais il est difficile d'établir si tous les polymères hydrophobes forment des agrégats. Ceci est dû aux difficultés expérimentales engendrées par leur très faible concentration d'eau.

Une particularité importante de ces polymères est que les sites hydrophiles n'appartiennent pas à la structure normale de la chaîne, mais plutôt aux irrégularités structurales, telles que par exemple des produits d'oxydation <sup>[8]</sup>. La présence de telles irrégularités dépend fortement de l'histoire du matériau (procédé de polymérisation, additifs, mise en œuvre...) ce qui conduit à envisager une variation non négligeable du comportement en sorption de ces matériaux, d'un échantillon à l'autre. L'explication traditionnelle de la présence d'agrégats dans ces matériaux est que les interactions eau-eau sont beaucoup plus fortes que les interactions eau-polymère. Cependant, il est possible d'imaginer des polymères globalement hydrophobes contenant de très faibles quantités de groupements fortement polaires (par exemple les groupements acides carboxyliques dans les polyesters ou dans les polyoléfines faiblement oxydées) où cette règle n'est pas aisée à justifier.

La limite entre les familles A et B est difficile à préciser, pour les raisons rapportées précédemment: pourquoi PA12 appartient-il à la famille A et PA11 à la famille B? Ces différences sont dues à la présence ou non d'irrégularités structurales qui peuvent être établies seulement par des études systématiques de différents échantillons de PA11 et PA12 différant par les masses molaires, l'histoire thermique, les additifs, ...etc.

En retournant à notre modèle (IV.15), il peut être ajouté que dans la famille B :  $K_1 \gg K_2 > \dots > K_i$ , tandis que dans la famille A :  $K_1 < \dots < K_n > K_{n-1} > K_i$ . La famille C est caractérisée par une taille moyenne d'agrégats  $l_s$  plus grande que dans la famille A et une large proportion  $\phi_n$  de sites d'agrégation. Dans cette famille, les phénomènes de plastification et de gonflement peuvent contribuer à augmenter la capacité d'agrégation.

### ***1.2.5 Conclusion***

L'analyse des courbes de sorption de 13 polymères pour lesquels les fractions volumiques d'eau à saturation  $v_s$  vont de  $22 \cdot 10^{-4}$  (PVC) à  $2270 \cdot 10^{-4}$  (PHEMA) révèle l'existence de trois familles: la famille A contient les polymères de plus faible hydrophilie, avec des valeurs de  $v_s$  inférieures à  $100 \cdot 10^{-4}$ . Pour cette famille, il a été observé une tendance à la formation d'agrégats de taille moyenne relativement faible  $l_s \approx 2$ .

La famille B contient les polymères d'hydrophilie moyenne pour lesquels les valeurs de  $v_s$  vont de 100 to  $400 \cdot 10^{-4}$ . Elle est caractérisée par l'absence d'agrégats pour les activités inférieures à 0,9. La famille C contient des polymères d'hydrophilie relativement forte avec des valeurs  $v_s$  allant de 600 to  $2300 \cdot 10^{-4}$ . Cette famille est caractérisée par une tendance à la formation d'agrégats dont la taille moyenne est significativement supérieure à ceux de la famille A ( $l_s \approx 3$ ). Un simple modèle mathématique :  $v = \alpha a + \beta a^n$ , est proposé pour représenter les isothermes et s'accompagne d'une tentative de justification physique.

L'avantage de cette expression est qu'elle peut être facilement utilisée dans le cadre de la théorie de Zimm-Lundberg de formation d'agrégats. A l'équilibre, le système polymère-eau peut être assimilé à une combinaison de deux types de sites hydrophiles: ceux ayant une seule molécule d'eau, les autres ayant  $n$  molécules d'eau ( $n$  allant de 4 à 7). Les caractéristiques de ces systèmes très simplifiés ont été étudiées sur la base du modèle de sorption choisi et de la théorie de Zimm-Lundberg.

Nous avons abordé en détail le rôle des sites hydrophiles lors de la sorption pour les faibles et fortes activités. Leur influence est étudiée en terme de structure chimique, de distance intersites et de capacité ou non à former des agrégats. *Quel rôle ces différents paramètres peuvent-ils jouer dans la cinétique de diffusion de l'eau au sein du polymère ?*

## II Cinétique de diffusion et hydrophilie

### II.1 Relation entre diffusivité et hydrophilie

Dans tous les cas étudiés, la diffusion obéit à la loi de Fick, aux incertitudes près. Les cycles absorption - désorption ne montrent aucune hystérèse significative. Les valeurs du coefficient de diffusion  $D$  et de la masse à l'équilibre  $m$  à  $50^\circ\text{C}$  pour 50% humidité relative (HR) sont données au tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Valeurs de  $D$ ,  $m_{\text{infini}}$  et  $Dm$  à 50°C et 50% HR pour les différents polymères étudiés

Polymère	$D \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /s)	$m_{\text{infini}}$ (%)	$Dm \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /s)
PA11	3,42	0,83	2,84
PA6	4,74	3,24	15,36
PET	12,58	0,50	6,29
PLA	14,9	0,43	6,41
PC	17,1	0,21	3,59
PES	20,1	1,14	22,91
PPS	24,14	0,63	15,21
PSU	32,6	0,44	14,34
PS	78,8	0,027	2,13

Il apparaît que  $D$  et  $m$  varient sur environ deux décades alors que le produit  $Dm$  varie sur une décade seulement (cf. Tableau IV.8), ce qui signifie que  $D$  et  $m$  tendent à varier en sens opposé. Cette tendance est encore plus marquée au sein d'une famille homogène de polymères : les polysulfones (PSU, PPSU et PES) pour lesquels  $Dm = (1,4 \text{ à } 2,3) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ; les polyesters linéaires (PLA, PET et PC) pour lesquels  $Dm = (3,6 \text{ à } 6,4) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ; le polystyrène et les polyesters ou vinylesters réticulés par le styrène <sup>[17]</sup> avec  $Dm = (1,0 \text{ à } 2,5) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ; les époxy réticulés par amines <sup>[18]</sup> avec  $Dm = (19 \text{ à } 30) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (à 100°C) ; et les polyéthylènes <sup>[8]</sup> pour lesquels  $Dm = (1,3 \text{ à } 1,8) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces différentes familles sont représentées par des droites de pente unité dans le graphe  $\ln D = f(\ln(1/m))$  (cf. Figure VI.5).

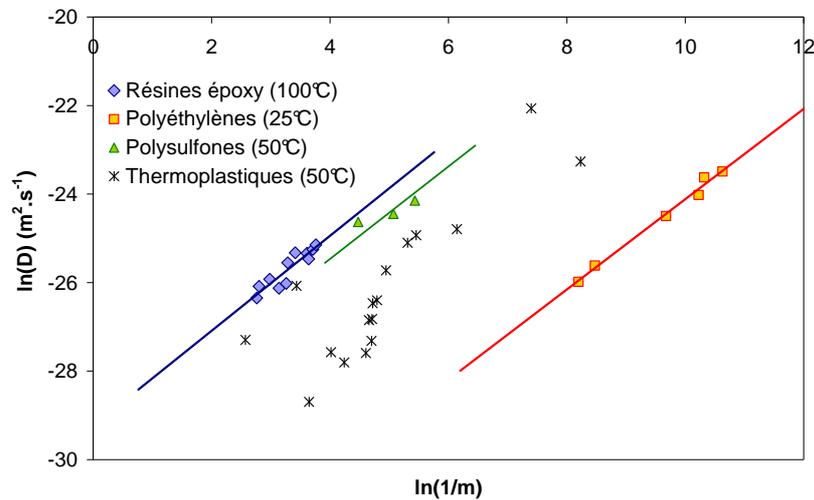


Figure IV.5 : Tracé de  $\ln D$  en fonction de  $\ln(1/m)$  pour les différentes familles considérées

## II.2 Influence de la température

A partir d'essais réalisés à trois températures entre 50 et 70 °C (cf. Annexes II p.182), nous sommes intéressés à l'influence de la température sur la diffusivité en gardant à l'esprit que l'étroitesse du domaine exploré, le faible nombre de points et les incertitudes de détermination de D ne facilitent pas l'établissement de relations précises.

En partant tout d'abord de l'idée que D obéit à la loi d'Arrhenius, il est possible d'écrire :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H_D}{RT}\right) \quad (\text{VI.33})$$

Les valeurs de  $D_0$  et  $H_D$  ont été déterminées par régression linéaire (cf. Tableau VI.9).

Tableau IV.9 : Valeurs de  $D_0$  et  $H_D$  déterminées par régression linéaire

Polymère	$D_0$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$H_D$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
PS	4,05	63,2
PC	0,29	63,5
PLA	0,3	63,9
PSU	1,61E-09	10,5
PA11	1,77E+04	96,9
PET	0,009	61,9
PPSU	9,03E-08	22,3
PEI	1,26E-05	39,0
PES	5,99E-08	21,3
PA6	9,1	76,1

Il apparaît clairement que  $\ln D_0$  est une fonction linéaire de  $H_D$  (cf. Figure IV. 6) exprimée par:

$$\ln D_0 = \alpha + \beta \times H_D \quad (\text{IV.34})$$

avec  $\alpha = -24$  et  $\beta = 3,51 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ .

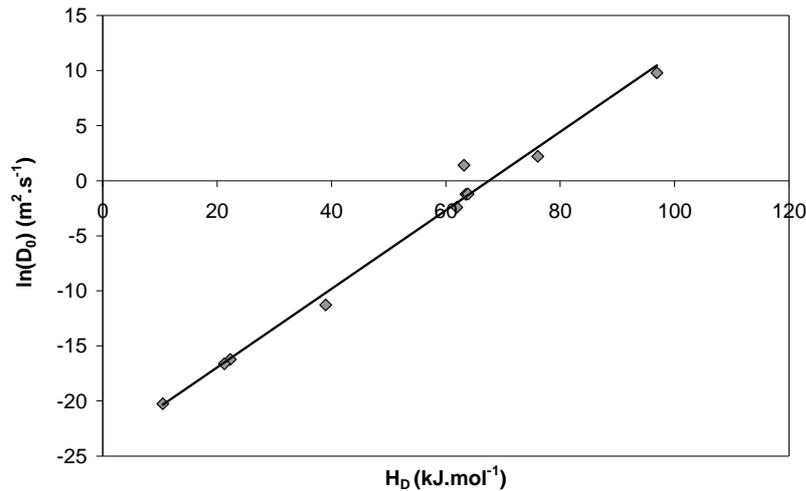


Figure IV.6 : Tracé de  $\ln D_0$  en fonction de  $H_D$

Une telle dépendance, indiquant que toutes les droites d'Arrhenius se croisent en un point ( $\ln D_c = -24$  et  $T_c = (\beta R)^{-1} = 342$  K), révèle l'existence d'un phénomène de compensation. Ces phénomènes ont été souvent observés dans de nombreux domaines de la physique, y compris pour la diffusion des gaz dans les polymères <sup>[19]</sup>. Une interprétation thermodynamique possible réside en l'existence d'une corrélation entre entropie et enthalpie d'activation. Cependant, le fait que la température de compensation  $T_c$  se trouve, dans notre cas, au milieu de l'intervalle de température exploré, a de quoi éveiller notre méfiance. Une application brutale de l'effet de compensation signifierait que les relations structure-diffusivité s'inversent lors du passage de  $T < T_c$  à  $T > T_c$ , ce qui paraît paradoxal. Il semble plus raisonnable de supposer que l'effet de compensation est un artefact résultant du caractère non arrhenien de la dépendance de  $D$  avec  $T$ . Ce caractère non arrhenien (comme d'ailleurs un éventuel caractère arrhenien), serait difficile à détecter pour les raisons déjà évoquées, en particulier l'étroitesse du domaine de température exploré (schématiquement, toute courbe apparaît droite dans un intervalle assez étroit de la variable).

Il se trouve que ce caractère non arrhenien de  $D$  avait déjà été établi dans le cas d'une famille de polyéthylènes étudiée par Mc Call et al <sup>[8]</sup>. Ces auteurs avaient proposé une théorie pouvant se résumer comme suit :

Soit  $C$  la concentration d'eau dans le polymère. Dans le domaine étudié, si la prise de masse est faible ( $m < 0,1$ ), il est possible d'écrire :

$$C = 55,55 m \text{ (mol.kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{IV.35})$$

En supposant que l'absorption d'eau obéit à la loi de Henry, C s'écrit:

$$C = S.p = S.ap_s \quad (\text{IV.36})$$

où  $p_s$  est la pression de vapeur saturante et  $a$  l'activité de l'eau ( par exemple  $a = 0,5$  dans les résultats ci-dessus) et  $S$  le coefficient de solubilité.

$$p_s \text{ obéit à la loi d'Arrhenius : } p_s = p_{s_0} \exp\left(-\frac{H_w}{RT}\right) \quad (\text{IV.37})$$

où  $H_w$  est la chaleur de vaporisation de l'eau :  $H_w = 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Mc Call et al <sup>[8]</sup> considèrent un échantillon de PE comme une matrice hydrocarbonée apolaire ayant une faible chaleur d'interaction  $H_e$  avec l'eau ( $H_e = -6,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et contenant des sites polaires en concentration  $s$ , qui ont une chaleur d'interaction avec l'eau plus élevée ( $H_s = -31 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Ces auteurs supposent que  $S$  est la somme de deux termes arrheniens :

$$S = S_0 \left( \exp\left(-\frac{H_e}{RT}\right) + bs \times \exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right) \right) \quad (\text{IV.38})$$

où  $S_0$  et  $b$  sont des paramètres respectivement liés à la nature de la matrice et à celle des sites polaires.  $C$  est donnée par :

$$C = a \times p_{s_0} \times S_0 \left( \exp\left(-\frac{H_w}{RT}\right) \right) \times \left( \exp\left(-\frac{H_e}{RT}\right) + bs \times \exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right) \right) \quad (\text{IV.39})$$

$$\text{soit } C = C_0 \left( \exp\left(-\frac{H_w}{R \times T}\right) \right) \times f(s, T)$$

$$\text{où } C_0 = ap_{s_0} S_0 \quad \text{et} \quad f(s, T) = \exp\left(-\frac{H_e}{RT}\right) + bs \times \exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right)$$

Puisque l'expression de  $C$  comporte une somme de termes arrheniens,  $C$  n'obéit pas à la loi d'Arrhenius, ce qui est effectivement clairement observé par les auteurs.

---

Mais leur résultat le plus important est que le produit  $Dm$  obéit, quant à lui, à la loi d'Arrhenius et qu'il est indépendant de la composition (c'est-à-dire de  $s$ ). Ceci conduit inévitablement à l'expression suivante de  $D$  :

$$D = D_1 \frac{\exp\left(-\frac{H_c}{RT}\right)}{f(s, T)} = D_1 \frac{\exp\left(-\frac{H_c}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{H_e}{RT}\right) + bs \times \exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right)} \quad (\text{IV.40})$$

où  $D_1$  et  $H_c$  sont indépendants de la composition et vraisemblablement caractéristiques de la matrice.  $D$  comporte une somme de termes arrheniens et ne devrait pas obéir à la loi d'Arrhenius.  $D$  peut alors s'écrire :

$$D = \frac{D_1}{\exp\left(-\frac{H_1}{RT}\right) + bs \times \exp\left(-\frac{H_2}{RT}\right)} \quad (\text{IV.41})$$

avec  $H_1 = H_c - H_e$  et  $H_2 = H_c - H_s$

Rappelons que  $H_s$  et  $H_e$  sont négatifs et que  $|H_s| > |H_e|$ , d'où  $H_2 > H_1$

Les deux termes du dénominateur sont égaux à la température  $T_e$  telle que :

$$\exp\left(-\frac{H_1}{RT_e}\right) = bs \times \exp\left(-\frac{H_2}{RT_e}\right) \text{ soit } T_e = \frac{H_2 - H_1}{R \times \ln(bs)} = \frac{H_e - H_s}{R \times \ln(bs)}.$$

D'après cette équation, le graphe d'Arrhenius de  $D$  devrait se présenter sous la forme de deux branches linéaires réunies par une zone de transition plus ou moins large (Figure IV.7).

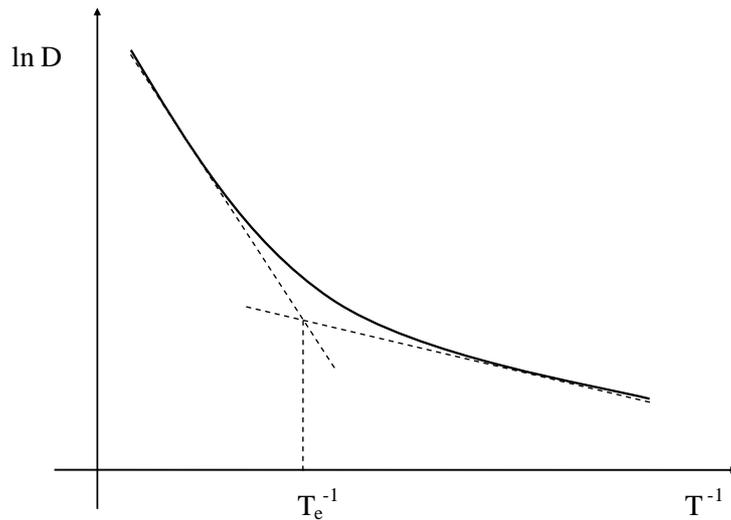


Figure IV.7 : Allure présumée du graphe d'Arrhenius de  $D$

Considérons maintenant les conditions pour qu'une famille de matériaux, basés sur la même matrice mais comportant des concentrations différentes de sites polaires, présente un effet de compensation. L'allure des graphes d'Arrhenius pourrait être celle de la figure IV.8 :

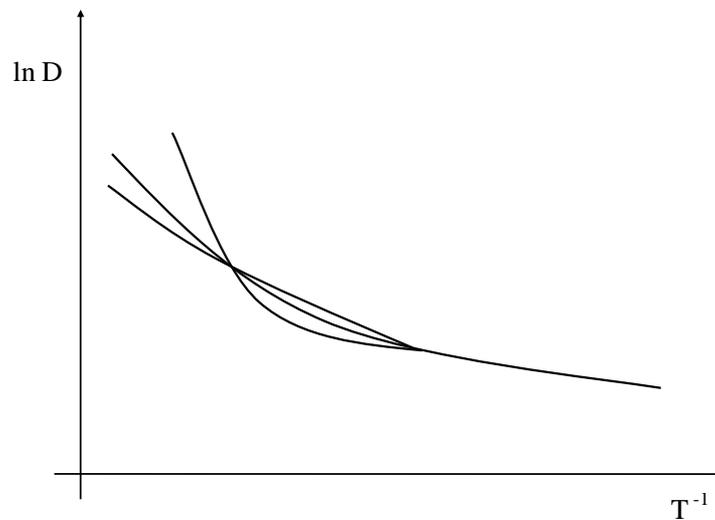


Figure IV.8 : Allure présumée des graphes d'Arrhenius de  $D$  pour trois membres d'une famille de polymères présentant un effet de compensation.

Ces graphes auraient en commun la branche à basse température, correspondant à la matrice. L'équation de cette branche serait :

$$D = D_1 \frac{\exp\left(-\frac{H_c}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{H_e}{RT}\right)} \quad (\text{IV.42})$$

La branche à haute température dépendrait de la concentration et de la nature des sites polaires, son équation étant :

$$D = \frac{D_1}{bs} \frac{\exp\left(-\frac{H_c}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right)} \quad (\text{IV.43})$$

Pour que l'effet de compensation se manifeste, il faut et il suffit alors que, dans tous les cas, la zone de transition coïncide avec l'intervalle de température étudié (320 - 373 K), autrement dit que  $T_e$  soit toujours proche de  $T_c$ , ce qui peut s'écrire :

$$T_e = T_c = \frac{H_e - H_s}{R \times \ln(bs)} = 342 \text{ K}$$

Cette relation est vérifiée si  $H_e - H_s$  (c'est-à-dire  $|H_s|$  puisque  $H_e$  est constant pour la famille considérée), varie de manière proportionnelle à  $\ln bs$ , c'est-à-dire que  $|H_s|$  augmente avec  $s$ , ce qui, selon notre théorie, pourrait correspondre à la réalité (cf. I).

Notre théorie diffère cependant de la vision que propose Mc Call et al <sup>[8]</sup> de la solubilité. Ils suggèrent en effet un système binaire (matrice + sites polaires), alors que dans notre cas, il s'agit plutôt d'une distribution continue des valeurs de  $H_s$  en fonction de la distance entre les sites polaires voisins. Si la distribution de  $H_s$  (avec  $H_s$  moyen augmentant avec  $s$ ), est assimilée à une distribution binaire (matrice + sites polaires), il est alors aisé de comprendre que la valeur de  $H_s$  devrait aussi augmenter avec  $s$ .

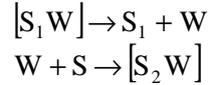
La piste ouverte par Mc Call et al <sup>[8]</sup>, différente de la notre en ce qui concerne la description de la solubilité, pourrait néanmoins être la bonne voie pour expliquer les observations faites sur la diffusivité, en particulier l'existence de l'effet de compensation.

### II.3 Relations structure-diffusivité

Les observations résumées par la figure IV.7 et le modèle de Mc Call et al <sup>[8]</sup> suggèrent que les sites polaires (quelles que soit leur configuration), jouent un rôle de piège pour les molécules d'eau.

---

Le passage d'une molécule d'eau d'un site  $S_1$  au site voisin  $S_2$  pourrait s'écrire :



La vitesse de diffusion dépend donc de la vitesse de transport de la molécule d'eau  $W$  entre  $S_1$  et  $S_2$ , processus auquel on peut attribuer un coefficient de diffusion, mais également de la durée de vie du complexe  $[S_1W]$ . Plus ce complexe est stable, plus la diffusion macroscopique sera lente.

Il apparaît difficile, a priori, d'analyser les relations structure–diffusivité de l'eau dans les polymères sans prendre en compte ce facteur, mais l'analyse se heurte à la difficulté suivante : il existe déjà un modèle physique propre à cette situation : c'est le modèle de Langmuir <sup>[20]</sup>. Nous nous contenterons ici de rappeler les détails utiles permettant de décrire ce modèle.

Soit un volume  $dV$  de matériau en un point d'abscisse  $x$  dans l'épaisseur de l'échantillon. A l'instant  $t$ , il contient  $n$  molécules d'eau libre et  $N$  molécules d'eau liée. A l'instant  $t + \Delta t$ , une fraction  $\alpha n$  des molécules libres est piégée et une fraction  $\beta N$  des molécules piégées est libérée. A l'état stationnaire :

$$\beta N_{t_\infty} = \alpha n_{t_\infty} \quad (\text{IV.44})$$

La diffusion des molécules libres est caractérisée par le coefficient de diffusion  $D$ . L'analyse de la cinétique de transport conduit aux valeurs suivantes :

Soit  $k = \frac{\pi^2 D}{l^2}$  ( $l$  = épaisseur de l'échantillon).

$$\text{Pour } kt < 0,7 : \quad m = \frac{4}{M^{3/2}} \times \left( \frac{\beta}{\beta + \alpha} \right) \times m_s \times \sqrt{k \times t} \quad (\text{IV.45})$$

où  $m$  et  $m_s$  au temps  $t$  et à l'équilibre.

$$\text{Pour } kt > 1 : \quad m = m_s \left( 1 - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \times \exp(-\beta t) \right) \quad (\text{IV.46})$$

Ces relations ne sont cependant valables que si  $2\alpha < k$  et  $2\beta < k$ .

---

Pour analyser les processus de diffusion, il est nécessaire de définir  $u$  comme la dérivée à l'origine de  $m$  par rapport à  $\sqrt{t}$  :

$$u = \left( \frac{dm}{d\sqrt{t}} \right)_{t \rightarrow 0}$$

Dans le processus de Langmuir  $D$  s'exprime par:

$$D = \frac{\pi}{16} \times \left( \frac{\beta + \alpha}{\beta} \right)^2 \times \frac{l^2}{m_s^2} \times u^2 \quad (\text{IV.47})$$

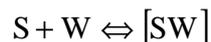
Le coefficient de diffusion expérimental déterminé est celui de Fick :

$$D_F = \frac{\pi}{16} \times \frac{l^2}{m_s^2} \times u^2 \quad (\text{IV.48})$$

D'où :

$$D_F = D \times \left( \frac{\beta}{\beta + \alpha} \right)^2 \quad (\text{IV.49})$$

Revenons à la signification physique de  $\alpha$  et  $\beta$ . A l'équilibre, il est possible d'écrire :



où  $S$  est un site polaire,  $W$  une molécule d'eau et  $[SW]$  le complexe site-eau. Les concentrations sont liées par la relation d'équilibre :

$$\frac{[SW]}{[S] \times [W]} = K$$

Selon la notation précédente  $[SW] = N$  et  $[W] = n$  donc  $\frac{[SW]}{[W]} = \frac{\alpha}{\beta}$ .

$$D' \text{ où } \frac{\alpha}{\beta} = K \times [S] \quad (\text{IV.50})$$

Il serait attendu que plus le nombre de sites polaires augmente, plus le rapport  $\frac{[SW]}{[W]}$  augmente. L'équation donnant  $D_F$  peut alors être réécrite :

$$D_F = D \times \left( \frac{1}{1 + \frac{\alpha}{\beta}} \right)^2 \quad (\text{IV.51})$$

D'après cette équation,  $D_F$  devrait diminuer lorsque  $\frac{\alpha}{\beta}$ , i.e l'hydrophilie, augmente, ce qui est bien observé dans la pratique.

De plus, dans le graphe normé  $\frac{m}{m_s} = f(\sqrt{k \times t})$ , la courbe de Langmuir devrait s'écarter significativement de celle de Fick (cf. Figure IV.9).

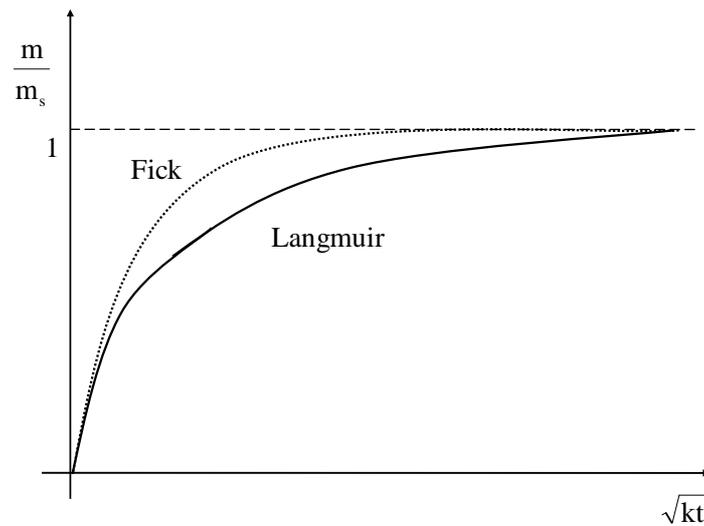


Figure IV.9 : Allure des courbes de sorption de Fick et de Langmuir dans le graphe  $\frac{m}{m_s} = f(\sqrt{k \times t})$ .

Dans notre cas, peu d'écarts significatifs sont observés entre la courbe de Fick et la courbe expérimentale.

Ainsi, bien que nous disposions d'une piste possible d'explication de la dépendance de la diffusivité avec l'hydrophilie, nous ne pouvons pas considérer que le problème est totalement « élucidé ».

La modélisation en dynamique moléculaire, à condition qu'elle puisse prendre en compte les interactions relativement fortes de l'eau avec les sites polaires, pourrait apporter un éclairage intéressant.

### **III Conclusion**

L'existence d'une interaction eau-parois des pores a conduit à une étude plus large de la sorption et la diffusion de l'eau dans les polymères peu ou modérément hydrophiles. Cette étude a permis d'avoir une vision plus claire des sites polaires, de leur contribution à l'hydrophilie et de leur dépendance à l'activité du milieu. Pour les faibles activités, le nombre de sites polaires dépend de la distribution des plus proches voisins de paires de groupements polaires. Pour les activités élevées, ces sites sont le siège de deux types d'interaction : liaison avec une seule molécule d'eau (type Henry) ou avec plusieurs molécules d'eau conduisant à la formation d'agrégats. Lors de la diffusion de l'eau, ces sites jouent le rôle de piège pour les molécules d'eau, la cinétique de diffusion dépendant étroitement de la dissociation de ce complexe.

### Références bibliographiques

- [1] : L.P. Razumovskii, G.E. Zaïkov, *Polymer degradation and stability*, 12, 1, (1985).
- [2] : A.J. Kelkar, D.R. Paul, *J. Mem. Sci*, 181, 199, (2001).
- [3] : O. Rodriguez, F. Fornasiero, A. Arce, C.J.Radke, J. M. Prausnitz, *Polymer*, 44, 6323, (2003).
- [4] : J. Huang, R. J. Cranford, T. Matsuura, C. Roy, *J. Mem. Sci.*, 241, 187, (2004).
- [5] : J. A. Barrie in "Diffusion in Polymer", J. Crank and G. S. Park eds., chap 8 p 260, Academic Press, London, (1968).
- [6] : R. F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.*, 14, 147, (1947).
- [7] : D. Porter, "Group Interaction Modelling", Marcel Dekker, New York, (1995).
- [8] : D. W. McCall, D. C. Douglass, L. L. Blyler, Jr., G. E. Johnson, L. W. Jelinski and H. E. Bair, *Macromolecules*, 17, 1644, (1984).
- [9] : E. Sacher, J.R Susko, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 2255, (1979).
- [10] : A. F. M. Barton, "Handbook of solubility and other cohesive parameters", CRC Press, Boca Raton, FL, (1983).
- [11] : I. Merdas, F. ThomINETTE, A. Tcharkhtchi and J. Verdu, *Compos. Sci. Technol.*, 62, 487, (2002).
- [12] : A. Tcharkhtchi, P. Y. Bronnec and J. Verdu, *Polymer*, 41, 5777, (2000).
- [13] : J. C. Speakman, "The hydrogen bond and other intermolecular forces", The Chemical Society, n° 27, (1975).
- [14] : G. C. Pimentel, A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond", W. H. Freeman, San Francisco, (1960).
- [15] : K.A.Schultz, D.R. Paul, *J. Polym. Sci.*, 34, 2805, (1996).

[16] : B. Zimm, J. L. Lundberg, J. Phys. Chem., 60, 425, (1956).

[17] : V. Bellenger, J Verdu, M. Ganem, B. Mortaigne, Polymer and Polymer Composite, 2, 17, (1994).

[18] : V. Bellenger, E. Morel and J. Verdu, J. Mater. Sci., 24, 63, (1989).

[19] : D.W. Van Krevelen "Properties of Polymers. Their correlation with chemical structure. Their numerical estimation and prediction from additive group contribution" Elsevier Amsterdam 3<sup>rd</sup> Ed (1990).

[20] : voir par exemple: F. G. Carter, K.C. Kibler, J. Compos. Mat, 12, (1978).



---

## **Chapitre V : Sorption de l'eau dans les Membranes**

---



Comme nous l'avons précédemment présenté, les membranes fournies par Aquasource sont poreuses. Après avoir étudié, au chapitre précédent, les caractéristiques du transport de l'eau dans les parois des pores, nous consacrerons le chapitre présent à l'étude des caractéristiques liées au réseau de pores. Pour cela, nous allons comparer trois échantillons : deux membranes différant par leur géométrie et leur conditions d'élaboration et un film non poreux, tous trois à base de polysulfone.

## **I Etude comparative du comportement en sorption**

L'étude porte sur les trois échantillons suivants :

- Un film de polysulfone dense d'épaisseur 250  $\mu\text{m}$  servant de référence (porosité négligeable)
- Deux membranes :
  - ◆ Fibre creuse : diamètre intérieur = 0,96 mm, diamètre extérieur = 1,62 mm, porosité = 75 %
  - ◆ Membrane plane : épaisseur = 190  $\mu\text{m}$ , porosité = 83 %

Ces deux membranes sont réalisées par inversion de phase à partir de la même solution de polymère. La fibre creuse est co-extrudée (cf. Chapitre Méthodes expérimentales I. 1 p. 57) tandis que la membrane plane est réalisée manuellement par coulée de la solution sur une plaque de verre. Ces procédés d'élaboration confèrent à ces deux membranes une porosité asymétrique : elles sont composées d'une peau (peau interne pour la fibre creuse, double peau pour la membrane) couverte par une substructure microporeuse servant de renfort mécanique.

Les isothermes de sorption d'eau de chaque échantillon sont réalisés par DVS (cf. Figure V.1).

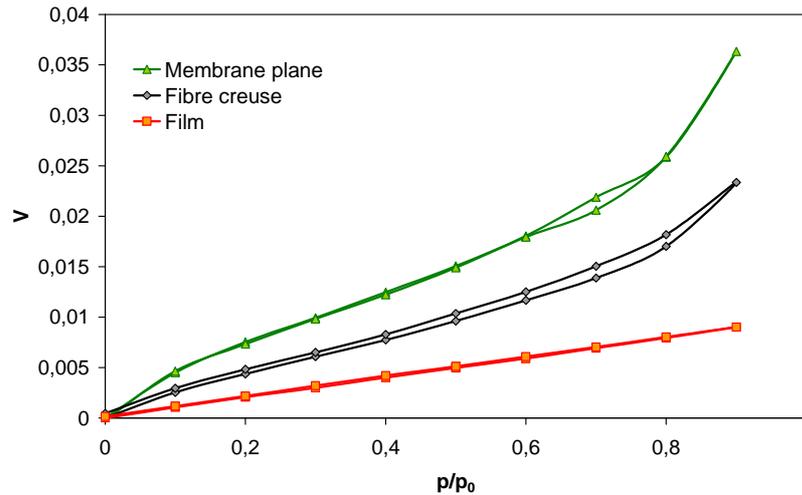


Figure V.1 : Isotherme de sorption d'un film et de deux membranes de polysulfone à 25°C

Bien que constitués du même polymère, ces trois échantillons diffèrent notablement :

- Alors que dans toute la gamme d'activité étudiée ( $a \leq 0,9$ ), le film dense obéit à la loi de Henry (isotherme linéaire), les deux membranes poreuses se caractérisent par un isotherme sigmoïdal.
- La capacité d'absorption d'eau est plus forte pour les membranes que pour le film dense et plus forte pour la membrane plane que pour la fibre creuse. Les valeurs de la fraction volumique d'eau absorbée à l'activité maximale (0,9) sont :  $9 \cdot 10^{-3}$  pour le film dense,  $23 \cdot 10^{-3}$  pour la fibre creuse et  $36 \cdot 10^{-3}$  pour la membrane plane. Il est clair que les pores contribuent significativement à l'absorption d'eau ce qui justifie les caractérisations qui suivent.

## II Estimation des surfaces spécifiques par la méthode BET

Les surfaces spécifiques ont été déterminées par un traitement BET à partir de données issues des isothermes expérimentales obtenues par volumétrie d'adsorption d'azote point par point à 77 K et par gravimétrie d'adsorption d'eau à 30 °C. Cette dernière mesure a été comparée avec les valeurs trouvées à partir des isothermes de sorption d'eau réalisés par DVS (cf Chapitre Méthodes expérimentales III. 2. 1-3 p. 65).

### II.1 Description des isothermes et interprétation des surfaces spécifiques

Les isothermes réalisés avec l'azote (cf. Figure V.2) sont de type III dans le cas du film et de type II pour la fibre et la membrane plane, selon la nomenclature IUPAC <sup>[1]</sup>. Sur l'isotherme

du film, l'absence de concavité observée pour les faibles pressions (cf. agrandissement Figure V.2) traduit une interaction faible entre le film et l'azote, contrairement à la fibre et la membrane pour lesquelles la concavité est marquée. Une hystérèse est même observée sur l'isotherme de la fibre creuse, suggérant la présence d'une mésoporosité au sein l'échantillon.

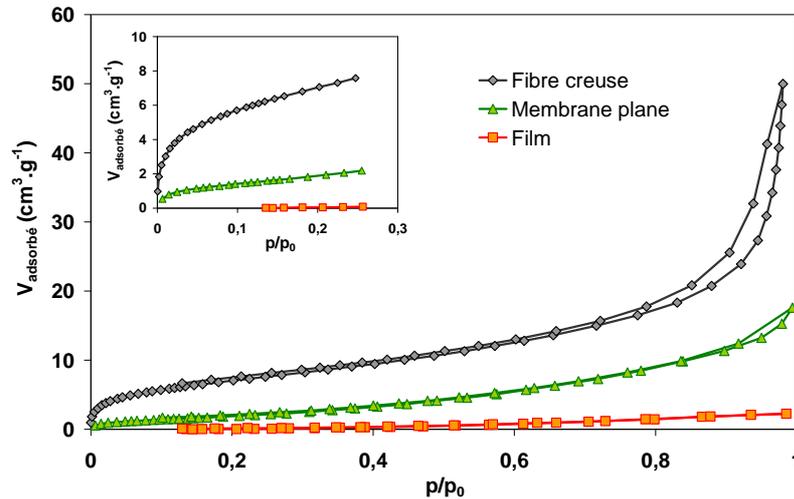


Figure V.2 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K pour le film, la fibre creuse et la membrane plane.

Les isothermes de sorption d'eau présentés à la figure V.3 sont comparables à ceux obtenus par DVS (cf. Figure V.1). Les courbes, superposables dans le cas du film et de la fibre, diffèrent pour la membrane à partir d'une pression relative de 0,6 (cf. Annexes III. p.182). Ceci pourrait s'expliquer par une masse trop faible employée pour la mesure en DVS ne permettant pas de définir correctement les phénomènes. Une vérification pourrait être réalisée en statique pour confirmer le point pour l'activité 0,9.

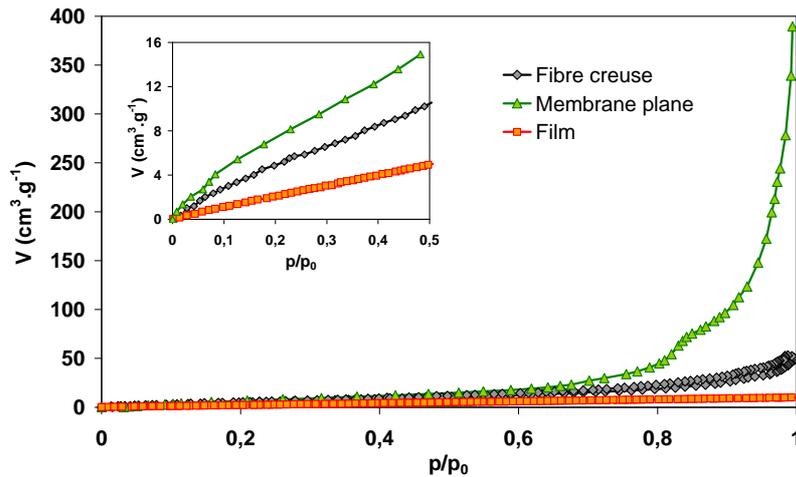


Figure V.3 : Isothermes de sorption/désorption d'eau à 30°C du film, de la fibre creuse et de la membrane plane

Le tableau V.1 présente les valeurs des surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET <sup>[2]</sup> pour l'azote et l'eau pour chaque échantillon. (cf. Chapitre Méthodes expérimentales III.2.4. p. 66).

Tableau V.1 Surfaces spécifiques estimées pour l'azote et l'eau par la méthode BET

Echantillon	Surface spécifique (azote) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Surface spécifique (eau) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Surface spécifique (eau) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) obtenue par DVS
Film	nd	10,0-14,0	9,86
Fibre creuse	26,3 (± 0,8)	18,8-26,3	21,9
Membrane plane	7,5 (± 1,5)	27,7-38,7	26,9

nd = non détecté

La surface spécifique « vue » par l'eau se présente sous la forme d'un intervalle correspondant aux deux encombrements choisis pour la molécule d'eau (cf. Chapitre Méthodes expérimentales III.2.4. p. 67). Les valeurs obtenues sont similaires à celles déterminées par DVS pour lequel le choix du plus faible encombrement a été privilégié.

La surface spécifique du film est trop faible pour être détectée par adsorption d'azote tandis que celle « vue » par la molécule d'eau est, quant à elle, significative. La différence de comportement entre les deux sondes utilisées (molécules d'azote et d'eau) peut s'expliquer par la diffusivité des molécules au sein de la matrice du polymère. En effet, l'azote ne peut pénétrer dans la matrice du polymère non seulement à cause d'une affinité faible avec le PSU mais également à cause de la température d'adsorption de 77 K qui conduit à un

ralentissement des mouvements moléculaires empêchant la diffusion des molécules d'azote. Celles-ci n'ont alors accès qu'à la surface externe du PSU. Selon les figures V.1 et V.3, l'isotherme du film est une droite affine : la fraction volumique d'eau dans le polysulfone est proportionnelle à l'activité de l'eau dans le système. Ce comportement est typique d'un mécanisme de sorption de Henry reflétant la dissolution des molécules d'eau dans la matrice polysulfone.

Pour la fibre creuse, les surfaces spécifiques déterminées par l'azote et l'eau sont comparables. Cela indique que l'eau et l'azote ont accès aux mêmes surfaces et aux mêmes pores. La comparaison de ces deux sondes permet alors de mettre en évidence une porosité débouchant à la surface car « visible » par l'azote. De plus, la forme de l'isotherme de sorption d'eau est analogue à celle d'un isotherme d'adsorption de gaz constitué de trois zones :

- Pour les faibles pressions ( $0 < p/p_0 < 0,3$ ) : concavité négative traduisant une grande affinité entre l'eau et le polysulfone et entraînant la formation d'une monocouche à la surface (surface de la fibre et pores affleurants)
- Pour les pressions intermédiaires ( $0,3 < p/p_0 < 0,6$ ) : fonction affine interprétée comme la croissance d'une multicouche d'eau à la surface (surface de la fibre et pores affleurants)
- Pour les fortes pressions ( $0,6 < p/p_0 < 0,95$ ) : concavité positive traduisant une saturation des pores accompagnée d'une condensation de l'eau sous forme d'eau libre (agrégats).

A l'échelle d'un pore, les parois entre les pores se comportent comme un film dense de polysulfone où l'eau est absorbée. Cette absorption se traduit sur l'isotherme du film par une droite affine pour toutes les activités. Dans le cas de la fibre, la contribution des parois des pores est masquée par le comportement de la porosité (formation de la monocouche, adsorption multicouche et saturation des pores).

Ces observations restent valables pour la membrane plane, l'isotherme de sorption d'eau présentant les mêmes caractéristiques. La molécule d'eau détecte une surface spécifique plus grande que l'azote. Cela peut se justifier par la présence de pores occlus : l'azote ne pouvant diffuser dans la matrice du polymère à la température de mesure (77 K), il ne peut explorer que les pores débouchant à la surface de la membrane.

Pour montrer l'existence de pores occlus, nous avons mis en oeuvre des mesures de transfert avec l'aide du laboratoire Environnement et Minéralurgie (Nancy, France). La technique consiste à introduire à l'aide d'une seringue un liquide fluorescent au sein de la membrane. Par microscopie à confocale, il est ensuite possible d'observer la répartition de ce fluide dans la membrane. Le cliché présenté figure V.4 renseigne sur le fait que les pores ne participent pas tous de la même manière au transfert du fluide fluorescent (jaune) du fait de la répartition hétérogène des « sorties » à la surface de la membrane (rouge).

Cependant, le problème majeur de la microscopie est qu'elle ne donne pas d'information tridimensionnelle. En effet, les clichés mettent en évidence la présence de pores fermés mais cela ne signifie pas nécessairement qu'ils soient occlus. Afin d'affirmer la présence de ces pores occlus, il serait souhaitable de réaliser des mesures complémentaires comme par exemple des isothermes de sorption d'eau à basse température afin de gêner la diffusion de l'eau au sein de la membrane et procéder ainsi à un remplissage des pores débouchants uniquement. Une autre technique pourrait être d'effectuer une mesure de thermoporométrie sur des échantillons humides afin de suivre le pic de fusion de l'eau et mettre en évidence la présence d'eau libre et d'eau confinée.

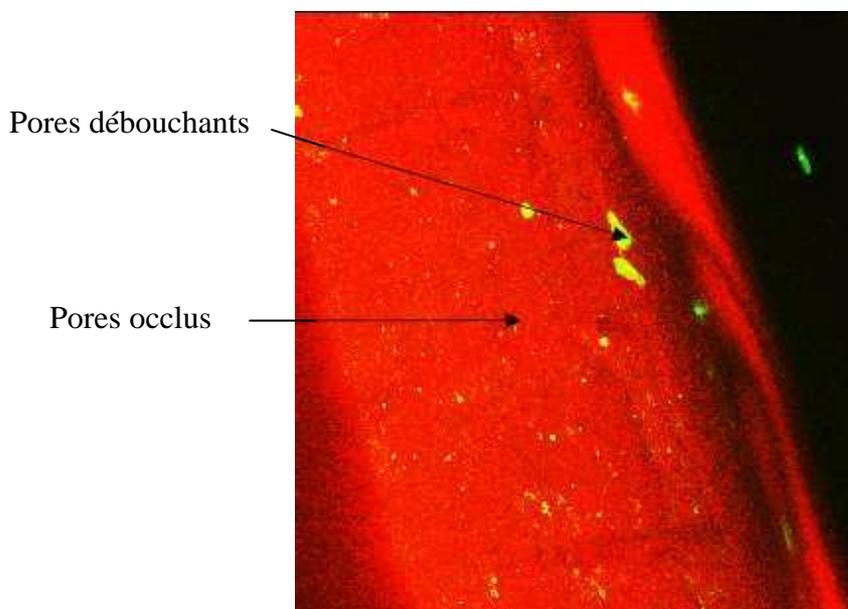


Figure V.4 : Cliché de microscopie à confocale sur la membrane plane

La comparaison des surfaces spécifiques « vues » par l'azote et l'eau apportent une vision plus fine de l'ab(ad)sorption d'eau, complémentaire aux isothermes de sorption. Sur les échantillons poreux, la méthode BET donne une estimation globale de la surface disponible à

la sorption, surface qui est également disponible à la dissolution dans les parois des pores. Ces surfaces peuvent être corrigées en « soustrayant » la contribution de ces parois.

## II.2 Ajustement des surfaces spécifiques

L'isotherme de sorption obtenue sur le film donne la quantité d'eau qu'absorbe le polymère PSU. La contribution des parois des pores peut être évaluée à partir du volume de la monocouche d'eau adsorbée ( $V_m$ ) établi par l'équation BET (cf. Chapitre Méthodes expérimentales III.2.4 p. 66) et représenté au tableau V.2.

Tableau V.2 : Volume de la monocouche d'eau adsorbée pour le film, la fibre et la membrane

	Film	Fibre creuse	Membrane plane
$V_m$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	3,52	6,6	9,74

En reportant la valeur de  $V_m$  sur l'isotherme de sorption de la fibre creuse (cf. Figure V.5 étape 1), il est possible de déterminer la pression relative pour laquelle la monocouche est totalement formée (étape 2). Cette pression relative reportée sur l'isotherme du PSU permet d'observer quel volume d'eau est absorbé par le PSU pendant la formation de la monocouche (étape 3). (cf. Figure V.5).

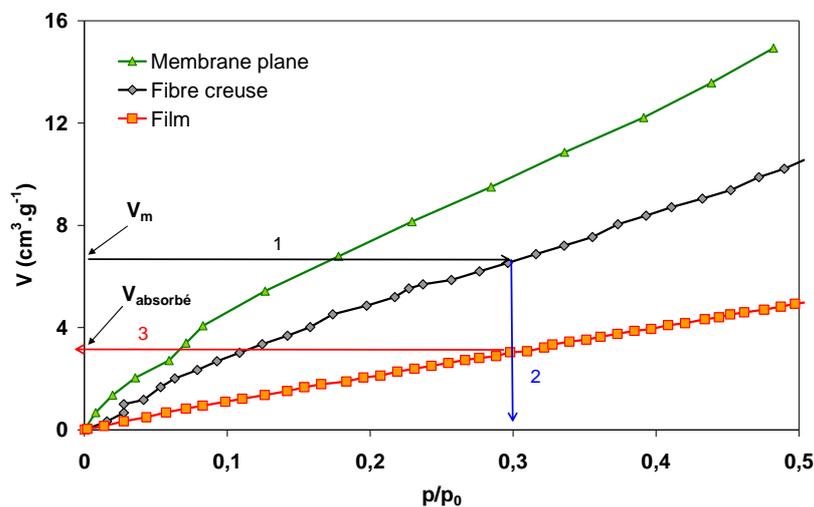


Figure V.5 : Description des différentes étapes utilisées pour l'estimation de la contribution des pores

Le volume d'eau absorbé par le PSU est converti en surface spécifique par une relation linéaire du type  $S = a \cdot V$  où  $a$  dépend de l'encombrement de la molécule d'eau (cf. Chapitre Méthodes expérimentales III. 2. 4. p. 67). Les résultats obtenus sont présentés au tableau V.3.

Tableau V.3 : Paramètres nécessaires pour la correction des surfaces spécifiques de la fibre creuse et de la membrane plane

Echantillon	$V_m$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$p/p_0$	$V_{\text{absorbé par le PSU}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{absorbée}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Surface spécifique corrigée ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Fibre creuse	6,6	0,3	3,04	8,7-12,1	18,8-26,3	10,1-14,2
Membrane plane	9,74	0,29	2,9	8,3-11,5	27,7-38,7	19,4-27,2

Les valeurs obtenues à partir des isothermes de gravimétrie de sorption d'eau sont comparables aux valeurs établies à partir des données du DVS (cf. Annexes III p. 184). La surface spécifique de la membrane est la plus élevée ce qui conforte les valeurs de porosité globale : 83% pour la membrane plane et 75% pour la fibre creuse.

La mise en évidence de la présence des pores et de leur contribution à la sorption d'eau conduit à se poser la question de leur taille et de leur distribution.

### III Etude de la mésoporosité

L'application de la méthode du t-plot <sup>[3]</sup> n'ayant pas permis de mettre en évidence de microporosité pour les 3 échantillons (pour l'azote et l'eau), nous avons concentré nos efforts sur l'étude de la mésoporosité. Le tableau V.4 présente les volumes mésoporeux déterminés pour chacun des échantillons par la méthode BJH <sup>[4]</sup> à partir des données obtenues par l'adsorption d'azote (cf. Chapitre Méthodes expérimentales III.2.5. p. 67).

Tableau V.4 : Volumes mésoporeux estimés par la méthode BJH

	Film	Fibre creuse	Membrane plane
Volume mésoporeux ( $\text{cm}^3 \text{ liquide} \cdot \text{g}^{-1}$ )	0,0004	0,074	0,026

Les volumes désorbés montrent que le film et la membrane ont peu de mésopores. L'absence de mésopores dans la membrane peut s'expliquer à la fois par la présence de pores de taille supérieure et par le fait que certains pores ne soient pas accessibles.

Les courbes de distributions volumiques des tailles de pores du film ne montrent aucune population particulière de pores (cf. Figure V.6).

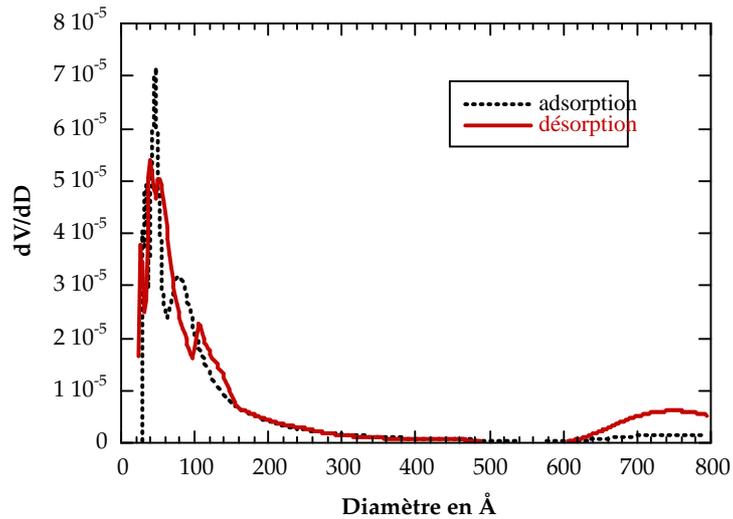


Figure V.6 : Distribution volumique de taille des pores du film

Seule la fibre creuse présente une large distribution de pores pour des diamètres compris entre 600 et 700 Å. L'accès de ces pores est limité par la présence de pores plus petits de diamètre 300 Å et visibles sur la branche d'adsorption (cf. Figure V.7).

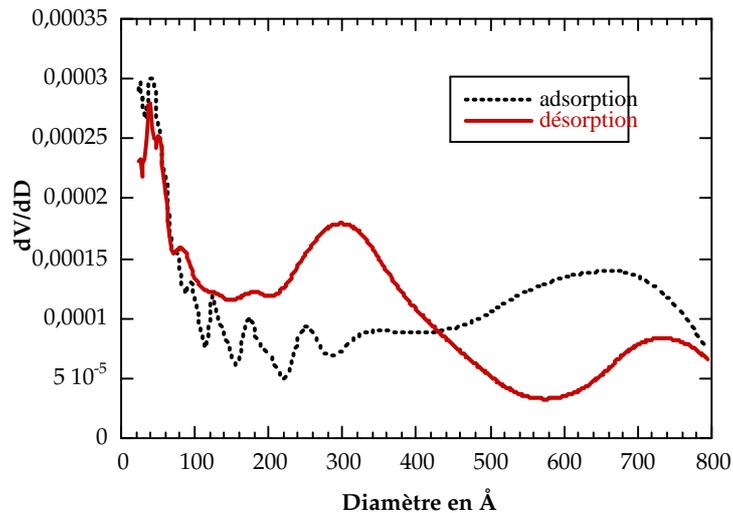


Figure V.7 : Distribution volumique de taille des mésopores de la fibre creuse

Cette méthode couplée à l'estimation des surfaces spécifiques et aux isothermes de sorption permet de donner une représentation schématique du transport de l'eau dans la fibre creuse et dans la membrane plane.

Pour cela, il est nécessaire de rappeler les hypothèses émises :

- Absorption dans les parois des pores
- Présence de pores occlus dans la membrane plane
- Accès de pores limités dans la fibre par des pores de plus petite taille

Une représentation sous la forme de pores « bouteille » permet de décrire les mésopores. La fibre creuse est composée d'un réseau de pores de ce type (vraisemblablement interconnectés) tandis que la membrane plane comporte à la fois des pores « bouteilles » et des pores occlus (cf. Figure V.8).

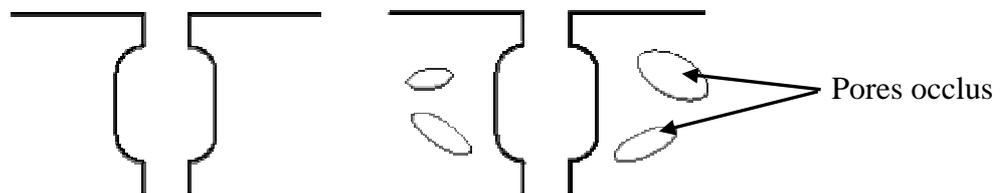
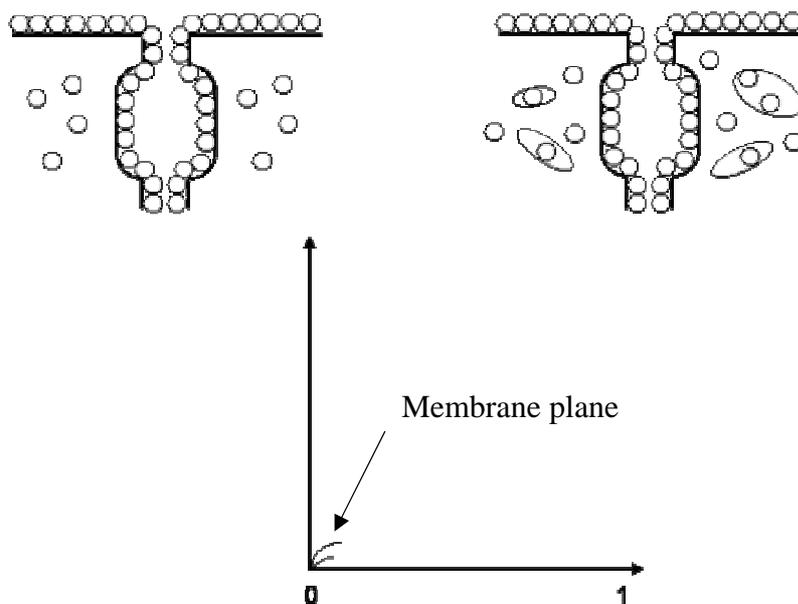


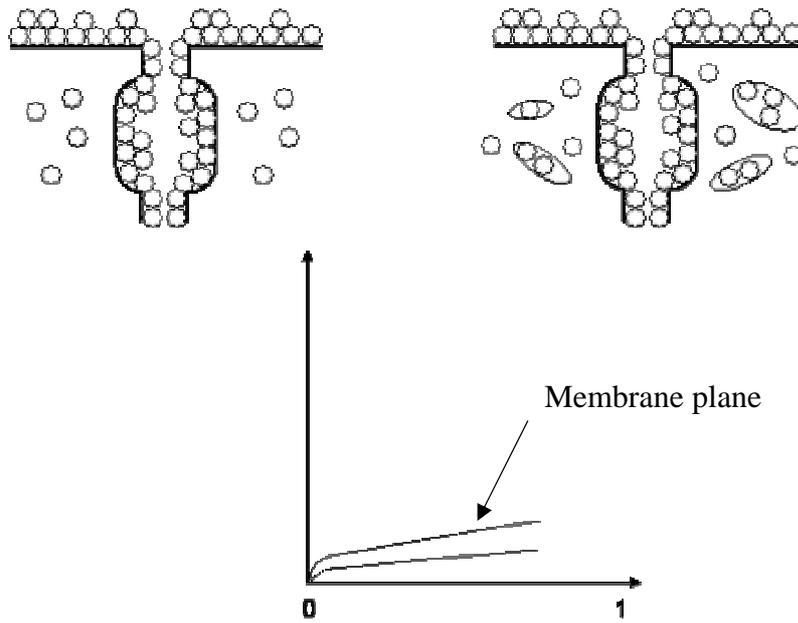
Figure V.8 : Représentation schématique des pores de la fibre creuse et de la membrane plane

Le mécanisme proposé se compose de 3 étapes correspondant à une zone précise de l'isotherme de sorption d'eau respectivement de la fibre creuse et de la membrane. Chaque étape est accompagnée simultanément de la dissolution des molécules d'eau adsorbées sur la surface de la fibre et de la membrane.

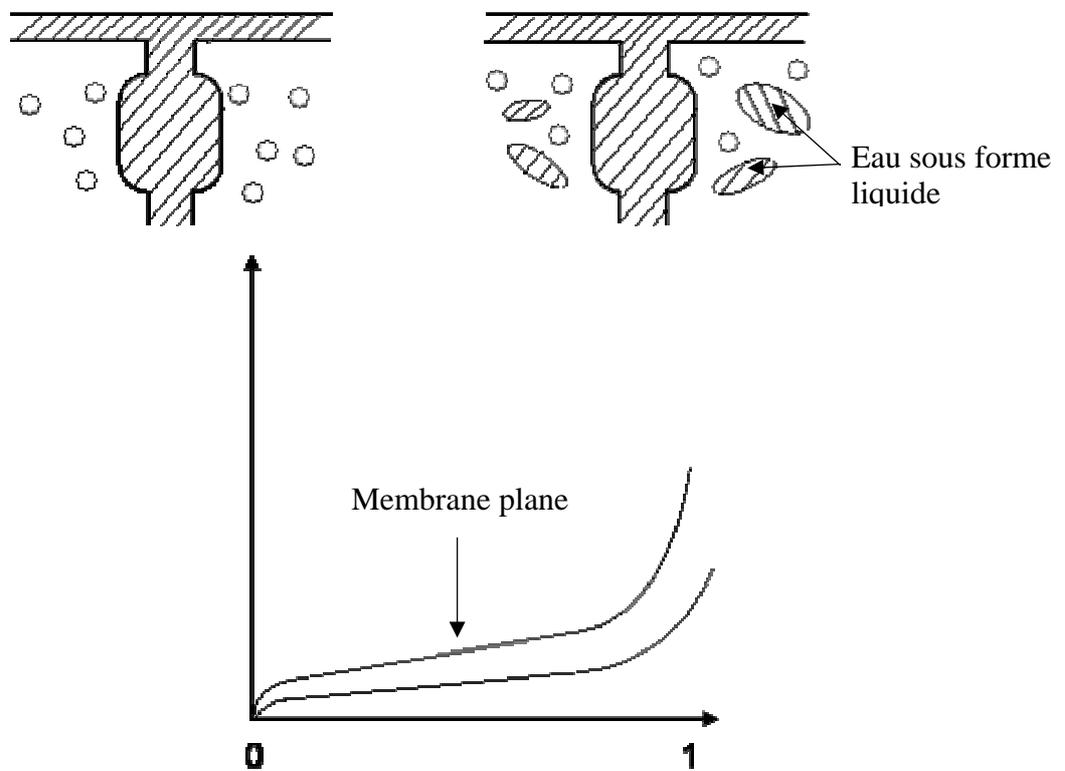
- Formation d'une monocouche à la surface du matériau et des mésopores



- Adsorption multicouche



- Saturation et condensation de l'eau dans les mésopores et les pores occlus



A partir de ce mécanisme, il serait souhaitable de proposer un modèle numérique permettant de décrire les isothermes de sorption et prédire l'hydrophilie de la fibre et de la membrane. Un tel modèle, n'est pas aisé à paramétrer et ne peut se résumer à un modèle analogue à celui proposé pour la sorption de l'eau dans les polymères (cf. Chapitre Sorption et diffusion de l'eau dans les polymères I.2.1. p. 102). La complexité d'interprétation réside dans le fait que le polymère matrice n'est pas complètement hydrophobe ce qui entraîne donc une contribution importante des parois entre pores. L'isotherme à modéliser se trouve à la frontière entre l'isotherme d'adsorption de gaz et l'isotherme d'absorption pure tels que nous l'avons évoqué au chapitre précédent. Pour ces deux cas de figures, de nombreux modèles numériques et physiques existent, le choix de l'un ou l'autre point de vue fera apparaître un terme correctif correspondant à la contribution des pores ou des murs de pores.

#### **IV Conclusion**

Au terme de cette étude comparative, nous voyons apparaître l'influence de divers facteurs sur le transport de l'eau dans les membranes :

- L'interaction polymère-eau qui, dans le cas étudié, s'exprime sous la forme d'un isotherme de sorption rectiligne.
- L'adsorption d'eau sous forme tout d'abord d'une couche monomoléculaire à la surface des pores. Cette composante, négligeable dans le cas d'échantillons denses de polysulfone, est responsable de la courbure négative des isothermes dans leur partie initiale. Elle devrait être liée à la surface spécifique.
- La concentration de l'eau dans les pores et la saturation de ces derniers. Cette composante devient importante aux activités élevées, typiquement  $a \geq 0,6$ . Elle apparaît probablement d'autant plus tôt que les pores sont plus petits (effet de confinement). C'est donc la distribution de taille des pores qui, ici, joue un rôle important.
- La connectivité du réseau de pores (au sens large) : existence de pores occlus, de pores à accès restreint du type « bouteille ». Ces caractéristiques vont éventuellement jouer un rôle important dans les phénomènes d'hystérésis du transport de l'eau par les membranes.

Nous pouvons désormais nous former une idée plus claire des causes éventuelles d'évolution des propriétés fonctionnelles au cours de leur saturation. En mettant à part le colmatage qui, pour l'essentiel, relève de domaines de compétence autres que le notre, les seules évolutions

---

que nous pouvons imaginer sont celles résultant de modifications du matériau constitutif de la membrane. Elles concerneraient : les propriétés de transport de l'eau dans ce matériau, les propriétés d'interface (mouillage/démouillage, adsorption) et les propriétés mécaniques du matériau, déterminant sa tenue sous l'effet des contraintes propres aux conditions d'utilisation.

En ce qui concerne les propriétés de transport et de surface, la théorie <sup>[5]</sup> nous apprend qu'elles devraient être essentiellement affectées par l'apparition ou la disparition de groupements polaires dans le matériau. De telles modifications pourraient être décisives dans le cas de polymères initialement apolaires (polyéthylène, polypropylène, etc...). Dans notre cas, cependant, la concentration initiale en sites polaires est non négligeable, il faudrait donc des variations relativement importantes du nombre de sites polaires pour que des effets notables se manifestent.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, seul un très petit nombre d'actes chimiques suffisent à faire basculer le comportement à la rupture du régime ductile/tenace au régime fragile. Typiquement, 0,02 mole de coupures de chaînes par kg pourrait suffire à fragiliser le polymère, ce qui est peu en regard des outils analytiques usuels (IR, RMN, etc...). C'est la raison pour laquelle, dans notre étude du vieillissement, une attention particulière sera portée aux phénomènes de fragilisation.

### Références bibliographiques

[1] : K. S. W. Sing, Pure and Applied Chemistry, 54, 2201, (1982).

[2] : Norme AFNOR NF X 11-621, (1975).

[3] : J. Hagymassy; S. Brunauer, R. S. Mikhail, J. Colloid Interf. Sci., 29, 485, (1969).

[4] : E. P. Barrett, L. G. Joyner; P. H. Halenda, J. Amer. Chem. Soc., 73, 373, (1951).

[5] : D.W. Van Krevelen "Properties of Polymers. Their correlation with chemical structure. Their numerical estimation and prediction from additive group contribution" Elsevier Amsterdam 3<sup>rd</sup> Ed, (1990).

---

## **Chapitre VI : Vieillesse en milieu chloré**

---



L'objectif de ce chapitre est de déterminer le mécanisme de dégradation de la fibre d'Aquasource. Pour cela, nous présenterons tout d'abord les vieillissements effectués sur cette fibre au Laboratoire de Génie Chimique (Toulouse, France) ainsi que les hypothèses que nous avons émises sur son mode de dégradation au contact de l'eau de Javel. Le deuxième temps sera consacré à l'étude du vieillissement du polysulfone, polymère majoritaire de la fibre d'Aquasource et d'un polymère de structure chimique proche, le polyethersulfone ; la finalité étant de confirmer les hypothèses émises sur la fibre et d'interpréter de manière plus ciblée le mécanisme de dégradation.

### **I Point de départ : vieillissement en milieu chloré réalisé au Laboratoire de Génie Chimique**

L'impulsion de notre campagne de vieillissement a été donnée essentiellement par la thèse de Sandrine Rouaix <sup>[1]</sup>. Menée conjointement au projet MemEau, cette thèse concernait le vieillissement de la membrane d'Aquasource au contact de solutions d'hypochlorite de sodium à différents pH et différentes concentrations.

Dans cette étude <sup>[1]</sup>, les différents pH et les temps d'immersion ont été choisis avec une volonté de se rapprocher au maximum des conditions sur site. En usine, les membranes subissent un rétrolavage durant 1 mn toutes les 30 mn à 1h, à une concentration en chlore libre total de l'ordre de 10 ppm au pH de l'eau. Chaque semaine, un choc au chlore à une concentration de 400 ppm de chlore libre total est effectué durant 15 à 30 mn à un pH proche de 12. La durée d'immersion a été choisie pour que le produit (concentration en chlore total × temps) soit corrélé avec les années d'utilisation sur site : la durée choisie de 128 jours d'immersion correspondrait à plus de 50 ans d'utilisation de la membrane en usine!

Les premiers essais réalisés par Sandrine Rouaix ont eu pour but de simuler les conditions de nettoyage de la fibre : les deux concentrations utilisées sont de 400 ppm pour des pH de 12 et 8. Cette concentration a été volontairement augmentée afin de faire subir à la fibre un vieillissement accéléré et voir plus clairement les phénomènes. D'après le diagramme décrit au chapitre Méthodes expérimentales, II.2, une concentration de chlore total de 400 ppm à un pH de 8 correspond à une concentration en HClO de 100 ppm à ce même pH (cf. Chapitre Méthodes expérimentales II.2 p. 61).

La deuxième série d'essais concerne le vieillissement au contact de solutions de concentration en HClO constante fixée à 100 ppm pour des pH de 5, 7, 10\* et une durée d'immersion de 16 jours. Ce temps correspond à 5 ans sur site, ce qui est la durée minimale fixée par Aquasource pour l'utilisation de la fibre. En complément de cette étude, Aquasource a mené des essais de vieillissement pour les concentrations de 100 ppm HClO à pH = 6,5 et 400 ppm de Cl total à pH = 11 ainsi que le pH = 1 en absence de HClO. Tous les vieillissements dont nous exploitons les résultats ont été réalisés à 25 °C.

Le tableau VI.1 résume l'ensemble des conditions de vieillissement réalisées.

Tableau VI.1 : Tableau récapitulatif des essais de vieillissement menés au LGC<sup>[1]</sup>

pH	1	5	6,5	7	8	9*	11	12
[HClO] (mg.l <sup>-1</sup> )	0	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	96	<b>100</b>	0,12	0,01
[ClO <sup>-</sup> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	0	0,3	10,01	31,6	304	3000	399,88	399,9
[Cl <sub>T</sub> ] (mg.l <sup>-1</sup> )	0	100,3	110,01	131,6	<b>400</b>	3100	<b>400</b>	<b>400</b>

\*NB: Ce pH, initialement égal à 10 dans la thèse de Sandrine Rouaix est rectifié en un pH de 9 après vérification des calculs

En gras sont représentées les concentrations en espèce introduite dans la solution de vieillissement. Les autres concentrations sont obtenues par addition ( $[Cl_T] = [HClO] + [ClO^-]$ ) ou par l'expression du pKa du couple (HClO/ ClO<sup>-</sup>) (cf. Chapitre Méthodes expérimentales II.2. p. 61). Pour uniformiser les concentrations, nous parlerons de ces bains en terme de concentration en chlore total [Cl<sub>T</sub>].

Les fibres vieilles ont fait l'objet de prélèvements réguliers accompagnés de tests de tractions afin de suivre leur fragilisation au cours de l'immersion.

### I.1 Interprétation des tests de traction uniaxiale

A partir des données de traction (tests réalisés sur fibres humides) de Sandrine Rouaix, nous avons tracé les couples de points (allongement à rupture ( $\epsilon_r$ ); contrainte à rupture ( $\sigma_r$ )) correspondant aux enveloppes de rupture pour chaque temps de vieillissement. La mesure sur la fibre non vieillie sert de référence, elle constitue l'essai pour un temps de contact nul (cf. Figure VI.1).

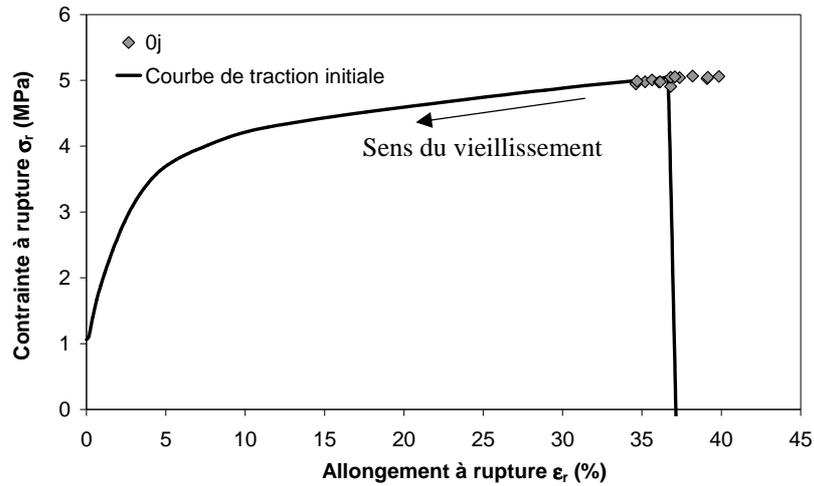


Figure VI.1 : Enveloppe de rupture pour la fibre d'Aquasource non vieillie

Il apparaît que les points ne sont pas distribués au hasard dans un rectangle de dispersion  $[\Delta\epsilon_r ; \Delta\sigma_r]$  mais qu'ils se situent le long d'une courbe superposable à la courbe de traction initiale  $\sigma_r = f(\epsilon_r)$ . La dispersion sur la loi de comportement est donc très faible, deux échantillons ne différant significativement que par les amorces de rupture (défauts de petite taille) rendant la rupture de plus en plus précoce.

Un essai d'immersion dans l'eau pendant 128 jours ne montre aucune dégradation notable de la fibre (les couples de points se superposent) tandis que pour les pH 5 et 7, les valeurs décroissent régulièrement et se placent le long de la courbe de traction initiale ce qui indique une dégradation progressive de la fibre (cf. Figure VI.2).

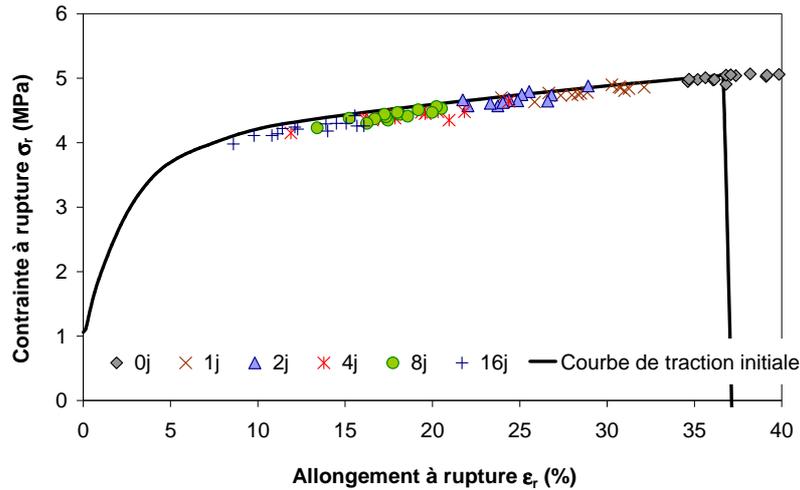


Figure VI.2 : Enveloppe de rupture de la fibre d'Aquasource vieillie dans une solution de 131,6 ppm de  $Cl_T$  à  $pH = 7$ .

Une dégradation nette et plus prononcée est observée pour les pH plus élevés (8 et 9). Au delà de 4 jours, les fibres deviennent très fragiles, les essais de traction n'ont pu être mis en œuvre au delà (cf. Figure VI.3).

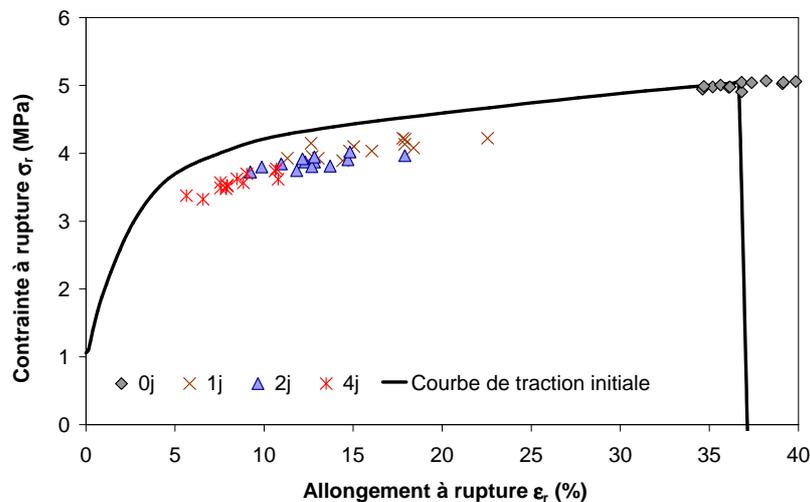


Figure VI.3 : Enveloppe de rupture de la fibre d'Aquasource vieillie dans une solution de 400 ppm de  $Cl_T$  à  $pH = 8$

Il est également possible de remarquer que pour des pH extrêmes, typiquement 1, 11 et 12, les couples de points se superposent ce qui indique un faible effet de ces solutions.

La définition des enveloppes de rupture a mis en évidence deux éléments importants. Tout d'abord les coordonnées à rupture ( $\epsilon_r$ ,  $\sigma_r$ ) suivent la courbe de traction de la fibre non vieillie ce qui renseigne sur la présence d'un seul mécanisme de dégradation.

De plus,  $\sigma_r$  varie peu au cours du vieillissement par rapport à  $\epsilon_r$ . C'est la raison pour laquelle nous avons choisi  $\epsilon_r$  comme traceur de la vitesse de dégradation. Cette vitesse est déterminée à partir de la pente à l'origine de la courbe  $\epsilon_r = f(t)$  pour chaque type de vieillissement (pour une concentration en chlore total et un pH donnés). La courbe issue du tracé de la vitesse de dégradation en fonction du pH, présente un maximum pour des pH compris entre 8 et 9 (cf. Figure VI.4).

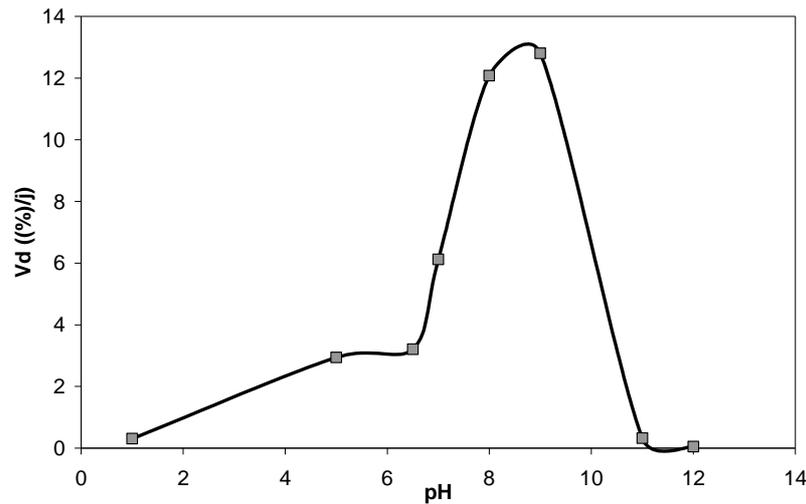


Figure VI.4 : Tracé de la vitesse de dégradation en fonction du pH

Il apparaît donc que la fibre se dégrade dans une zone proche du pKa du couple  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$ . Sachant que seule une espèce neutre peut pénétrer et diffuser dans une matrice polymère peu polaire, l'espèce considérée sera donc préférentiellement  $\text{HClO}$ .

Pour les pH 1, 11 et 12, la concentration en acide hypochloreux ( $\text{HClO}$ ) est faible voire nulle (pH 1), ce qui justifie l'observation d'une vitesse de dégradation faible. En effet, dans le cas des solutions basiques (11 et 12),  $\text{HClO}$  est totalement dissocié sous forme de  $\text{ClO}^-$ , ce qui inhibe son pouvoir d'oxydation.

Selon la figure VI.4, la vitesse de dégradation est maximale pour les pH 8 et 9. Pour ces pH, deux espèces sont présentes en proportion significative:  $\text{HClO}$  et  $\text{ClO}^-$ . La présence de  $\text{ClO}^-$  semble donc nécessaire pour permettre la dégradation de la fibre. Cette hypothèse est confirmée par la valeur faible de la vitesse de dégradation à pH = 5, pH pour lequel  $\text{ClO}^-$  est inexistant tandis que  $\text{HClO}$  est présent majoritairement.

L'interprétation des différents vieillissements nous oriente donc vers un mécanisme d'oxydation par HClO en présence de  $\text{ClO}^-$ . A partir de ces deux espèces, Holst <sup>[6]</sup> propose un mécanisme de génération des radicaux  $\text{ClO}^\bullet$  et  $\text{OH}^\bullet$  (cf. Chapitre Etude bibliographique III.1. p. 39.). Des mesures de potentiel d'oxydoréduction <sup>[1]</sup> montrent que le potentiel du couple  $\text{OH}^\bullet/\text{HClO}$  est plus fort que celui du couple  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$ . L'espèce réactive (oxydante) est donc, vraisemblablement,  $\text{OH}^\bullet$ . L'annihilation de cette réaction d'oxydation observée en présence d'un piège à radicaux <sup>[1]</sup> apporte une justification supplémentaire.

Des mesures de chromatographie d'exclusion stérique réalisées par Sandrine Rouaix <sup>[1]</sup> montrent une décroissance linéaire de la masse molaire du PSU en fonction du temps de vieillissement ce qui suggère la présence d'un mécanisme de dégradation par coupure de chaînes.

L'analyse infrarouge des échantillons issus de ces différents vieillissements apportera quelques éléments d'information sur le site de l'attaque radicalaire ( $\text{OH}^\bullet$ ) sur le monomère du PSU, attaque responsable de la rupture de chaîne.

## I.2 Analyse infrarouge de la fibre vieillie au LGC

Rappelons que le spectre infrarouge en ATR de la fibre vierge présente toutes les bandes propres au PSU, accompagnées d'une unique bande de forte intensité à  $1673\text{ cm}^{-1}$ , appartenant au PVP et correspondant à la vibration du groupement amide. Le PEG n'a pas pu être mis en évidence par cette méthode (cf. Chapitre Caractérisation initiale II.1.1. p. 81).

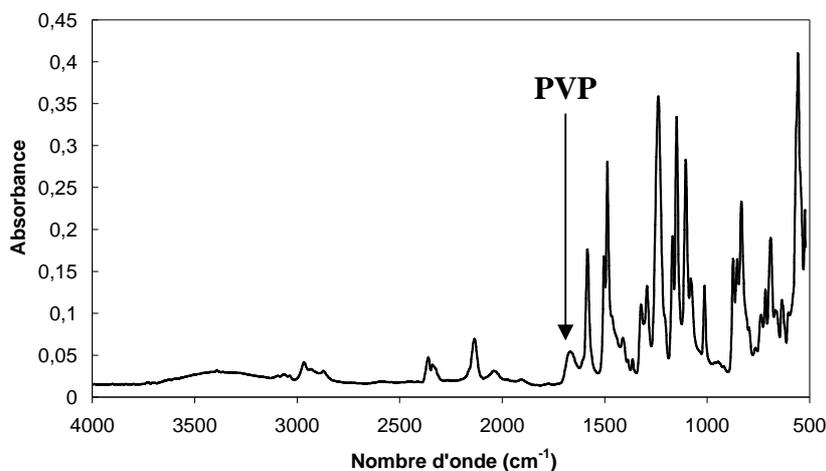


Figure VI.5 : Spectre infrarouge de la fibre d'Aquasource

L'analyse infrarouge en ATR (réalisée au LIM) de la fibre vieillie met en évidence trois zones d'apparition de pics : 3452-2852  $\text{cm}^{-1}$ ; 1700  $\text{cm}^{-1}$  et 938-1034  $\text{cm}^{-1}$ . Le tableau VI.2 donne la liste des différents pics apparus pour chaque type de vieillissement.

Tableau VI.2 : Tableau récapitulatif des bandes de valence apparues au cours des différents vieillissements subis par la fibre d'Aquasource

pH	Bandes apparues sur la surface interne de la fibre (peau) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bandes apparues sur la surface externe de la fibre (structure poreuse) ( $\text{cm}^{-1}$ )
5	3452 ; 2852 ; 1700 ; 962 ; 992 ; 628	3424 ; 1700 ; 995 ; 967 ; 617 ;
7	1700	1700 ; 964 ; 625
8	1770, 1700, 1034, 988, 970, 936 ;	3411, 1770 ; 1640 ; 1034, 988 ; 967 ; 936 ; 624
9	3292 ; 2917 ; 2852 ; 1700 ; 1638 ; 1034, 957	1700 ; 1034, 967 ; 625
12	Pas de bandes apparues	Pas de bandes apparues

Deux bandes se retrouvent dans la plupart des fibres vieilles : 1700  $\text{cm}^{-1}$  et 1034  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic à 1700  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribué à la vibration de valence d'un groupement carboxylique, ce qui correspondrait à l'ouverture du cycle du PVP <sup>[2, 3]</sup> (cf. Chapitre Etude bibliographique III.2.1.b p. 43). A ce stade de l'étude, nous n'avons pas de données concernant l'interprétation du pic à 1034  $\text{cm}^{-1}$ .

D'autres pics supplémentaires apparaissent, particuliers à chaque bain de vieillissement. Ils mettent en évidence la présence de sous-produits, variables en fonction de la concentration et du pH de la solution de vieillissement.

Pour le pH 8, la figure VI.6 met en évidence une modification plus importante du spectre, avec notamment :

- La disparition du pic correspondant à la vibration du groupement amide du PVP à 1673  $\text{cm}^{-1}$ ,
- L'apparition d'un pic de faible intensité à 1644  $\text{cm}^{-1}$
- L'apparition de trois pics intenses à 936  $\text{cm}^{-1}$ , 970  $\text{cm}^{-1}$ , et 990  $\text{cm}^{-1}$

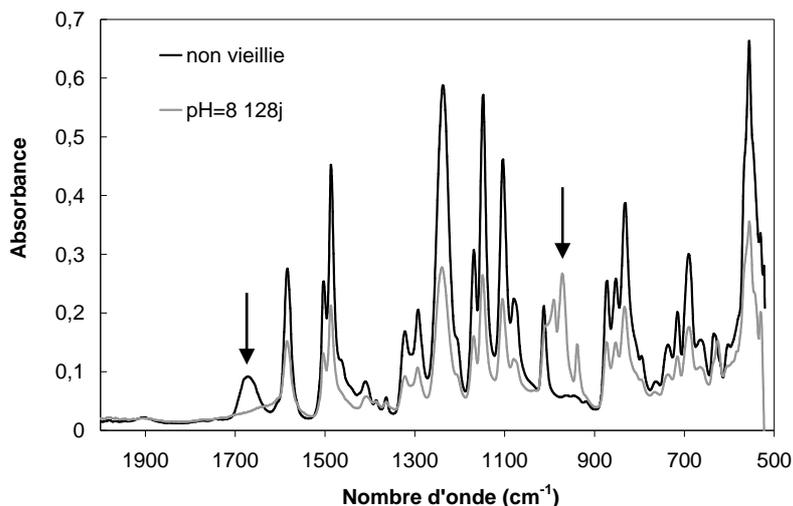


Figure VI.6 : Spectre infrarouge de la fibre d'Aquasource vieillie 128 jours dans une solution de 400 ppm de chlore total pour un pH de 8. Les flèches indiquent les zones de modification

Il est difficile d'attribuer les différentes bandes préférentiellement à l'un des trois polymères présent dans la fibre. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de faire vieillir les trois polymères, PSU, PVP et PEG séparément.

### I.3 Bilan de cette étude

Cette étude préliminaire a permis de rendre compte de la variété des comportements de la fibre en fonction des conditions de vieillissement. En fonction du pH, les espèces HClO et ClO<sup>-</sup> sont présentes en proportions différentes et jouent un rôle différent. Chaque bain de vieillissement est probablement le siège d'un mécanisme de dégradation qui lui est propre. Pour mener notre campagne de vieillissement, nous avons choisi la concentration permettant de rester proche des conditions en usine et d'observer la plus grande dégradation : 400 ppm de chlore total à pH = 8.

L'étude du vieillissement de la fibre est rendue complexe par la présence de 3 polymères, dont deux sont présents en tant qu'additifs. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier le polymère matrice, le polysulfone, sous forme de films minces denses et le polyethersulfone, dont la structure chimique pourrait renseigner sur les mécanismes en jeu.

Un deuxième temps sera consacré l'étude du vieillissement des additifs, polyéthylène glycol et polyvinylpyrrolidone dans les mêmes conditions, la finalité étant de déterminer la contribution des différents polymères à la dégradation de la fibre.

## II Vieillissement en milieu chloré des trois polymères constitutifs de la fibre d'Aquasource

### II.1 Identification du mécanisme de dégradation du PSU et du PES par coupures de chaînes

Les tests de traction réalisés sur le PSU et le PES vont permettre d'établir les enveloppes de rupture et de comparer le comportement du polymère prépondérant (PSU) à celui de la fibre. Les mesures de chromatographie d'exclusion stérique permettront d'aller plus loin et renseigneront sur le mécanisme responsable de la dégradation, ici les coupures de chaînes. Enfin, les analyses spectroscopiques mettront en évidence le ou les sites d'action de  $\text{OH}^\bullet$  sur le monomère de PSU.

#### II.1.1 Tests mécaniques sur le PSU

Nous avons procédé à des tests de traction sur des éprouvettes normalisées (ISO 6239) réalisées au poinçon. (cf. Chapitre Méthodes expérimentales V.3. p. 70). La courbe de traction initiale du PSU, caractéristique du comportement mécanique d'un polymère thermoplastique, présente certaines différences par rapport à celle de la fibre : elle se compose d'une zone de déformation élastique suivie d'une zone de déformation plastique précédant la rupture accompagnée d'un seuil de plasticité nettement marqué par un maximum de contrainte (cf. Figure VI.7).

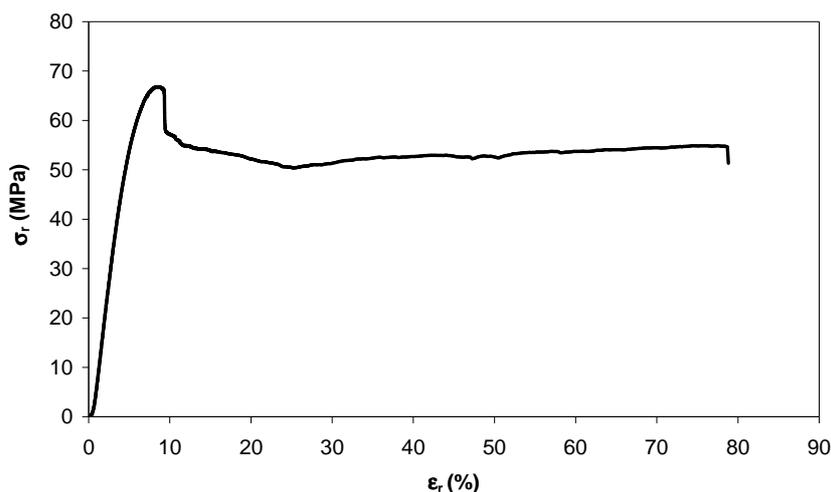


Figure VI.7 : Courbe de traction initiale du film de PSU

La différence de comportement est bien entendu liée à l'hétérogénéité de la déformation dans la fibre : sous l'effet d'une concentration locale de contraintes, le matériau se déforme localement d'autant plus que l'épaisseur de paroi est plus mince. La fibre n'est donc pas un simple échantillon de matériau, c'est une structure dont il faudrait analyser le comportement avec les outils expérimentaux et les concepts de la micromécanique.

Globalement, le vieillissement aura le même effet qualitatif sur le film de PSU que sur la fibre, à savoir essentiellement, une diminution d'allongement à la rupture traduisant une disparition progressive de la plasticité.

*a. Analyse mécanique des films de PSU vieillis*

Les coordonnées de la rupture ( $\epsilon_r$  ;  $\sigma_r$ ) se déplacent le long de la zone de déformation plastique vers la zone de déformation élastique. Passé le seuil de plasticité, le polymère perd ses propriétés ductiles. Il devient alors impossible de mettre en œuvre les essais de traction (cf Figure VI. 8)

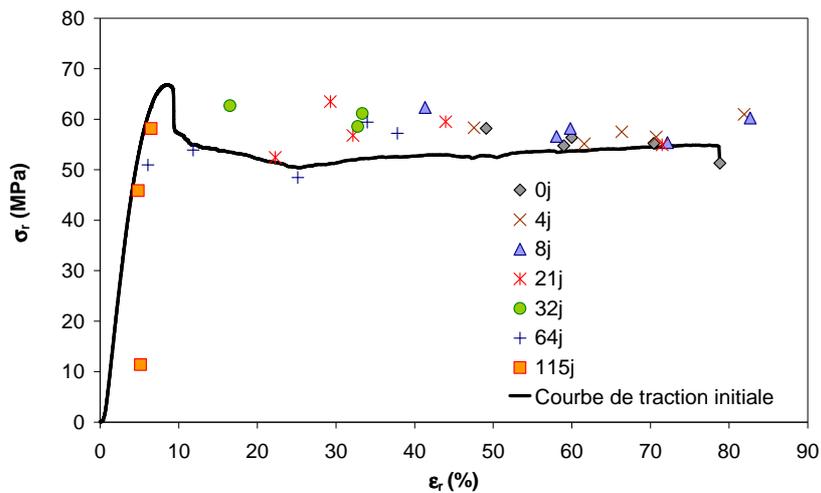


Figure VI.8 : Enveloppe de rupture du film de PSU

Les couples de points ( $\epsilon_r$ ,  $\sigma_r$ ) suivent la courbe de traction du film de PSU non vieilli ce qui indique que le polysulfone obéit à un mécanisme unique de dégradation, au même titre que la fibre.

*b. Calcul de la vitesse de dégradation*

Les enveloppes de rupture montrent que l'allongement à rupture est plus sensible au vieillissement que la contrainte à rupture. Dans ce cas,  $\epsilon_r$  peut être considéré comme le traceur de la dégradation mécanique du polysulfone.

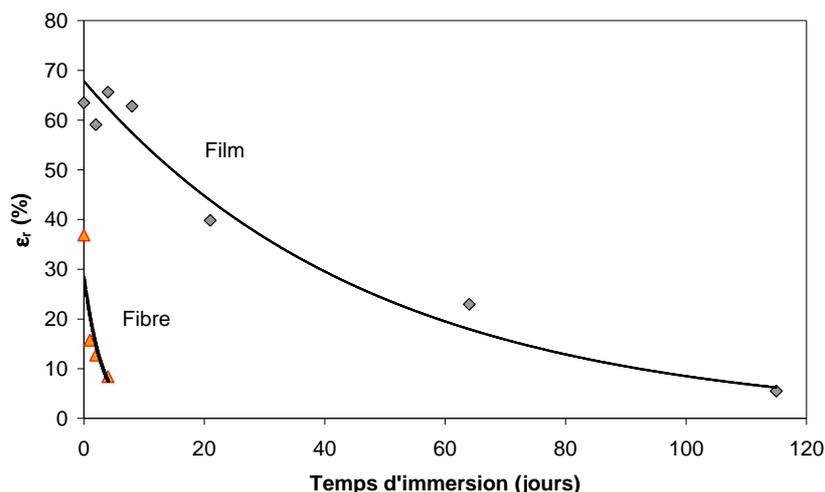


Figure VI.9 : Evolution de l'allongement à rupture en fonction du temps d'immersion pour une concentration de 400 ppm de chlore total à un pH de 8

La pente à l'origine des courbes présentées à la figure VI.9 peut être considérée, en première approche, comme représentative de la vitesse de dégradation du film et de la fibre. Dans le cas du film de PSU, la pente est de  $1,1 \text{ \%} \cdot \text{j}^{-1}$  tandis que celle de la fibre vaut  $12,1 \text{ \%} \cdot \text{j}^{-1}$ . La vitesse de dégradation est donc nettement plus élevée pour la fibre que pour le film.

A ce stade, il est légitime de se poser la question suivante : *Les pores ou les additifs sont-ils responsables de la chute des propriétés mécaniques de la fibre ? Le PSU est-il plus dégradé dans le cas de la fibre ?* Ces questions trouveront une réponse dans l'interprétation des mesures de chromatographie d'exclusion stérique.

**II.1.2 Mesures chromatographiques**

Les grandeurs relatives à la distribution des masses molaires ont été mesurées à l'aide d'une double détection : UV et réfractométrie (cf. Chapitre Méthodes expérimentales V.4. p. 70). La distribution des masses observée à la figure VI.10 concerne le PSU uniquement dont les oligomères (issus de la polymérisation du PSU) apparaissent pour des temps d'élution plus longs.

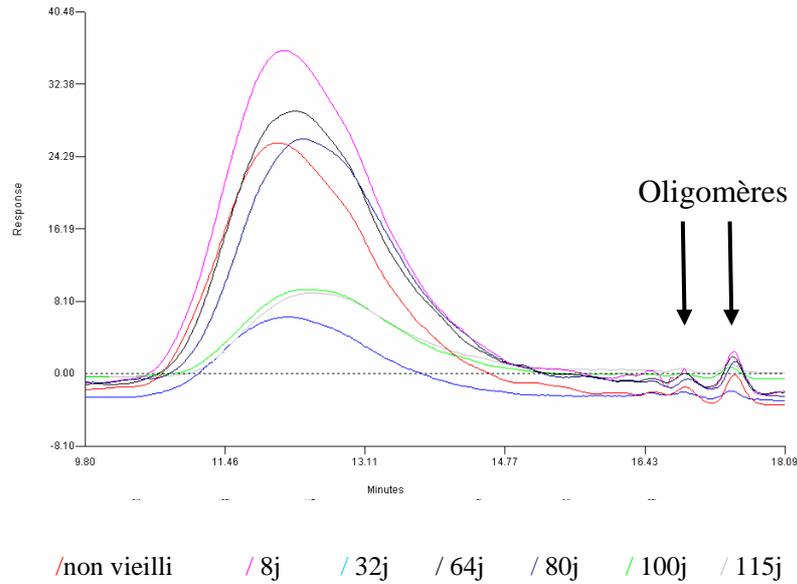


Figure VI.10 : Distribution des masses du PSU au cours du vieillissement

Nous utiliserons uniquement la distribution de masse molaire en poids ( $M_w$ ) du PSU afin de nous affranchir de la polymolécularité. La figure VI.11 montre que les évolutions des  $M_w$  pour le film et la fibre de PSU sont proches. Les additifs ne jouent donc pas un rôle décisif sur la dégradation du polymère matrice.

L'indice de polymolécularité, proche de 2 et variant peu au cours du vieillissement (cf. Annexes IV p. 184) permet de conclure que la dégradation s'opère par coupures statistiques des chaînes dans tous les cas.

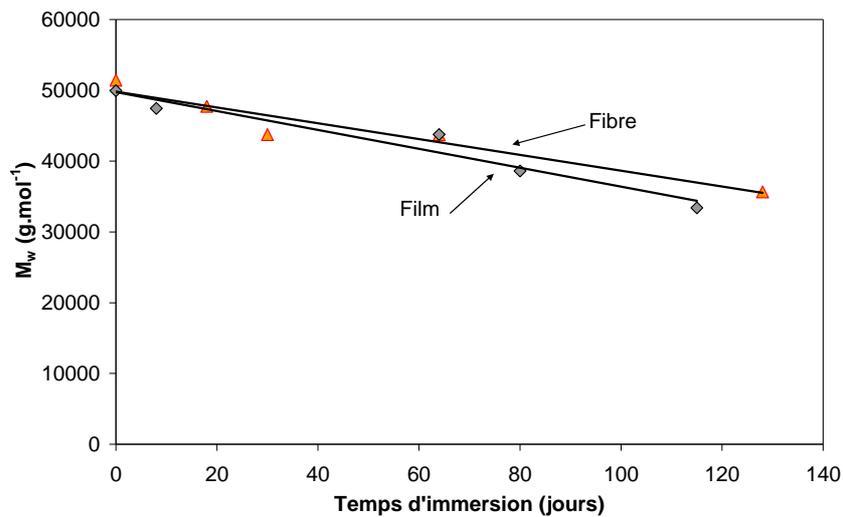


Figure VI.11 : Evolution de  $M_w$  en fonction du temps d'immersion pour le film de PSU et la fibre d'Aquasource

Ces coupures de chaînes peuvent être quantifiées par la relation donnée par Saito <sup>[4]</sup>:

$$\frac{s}{2} = \frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w_0}} \quad (\text{VI.1})$$

où  $s$  est le nombre de coupures de chaînes par unité de masse

La figure VI.12 montre que le nombre de coupures de chaîne  $s$  augmente de manière linéaire en fonction du temps d'immersion. Cette évolution, comparable pour les deux échantillons, ne rend pas compte de l'évolution du comportement mécanique de la fibre d'Aquasource. Il apparaît clairement que la présence des pores contribue à la fragilisation de la membrane, malgré le faible taux de conversion du PSU ( $s = 0,017 \text{ mol.kg}^{-1}$  après 128 jours d'immersion).

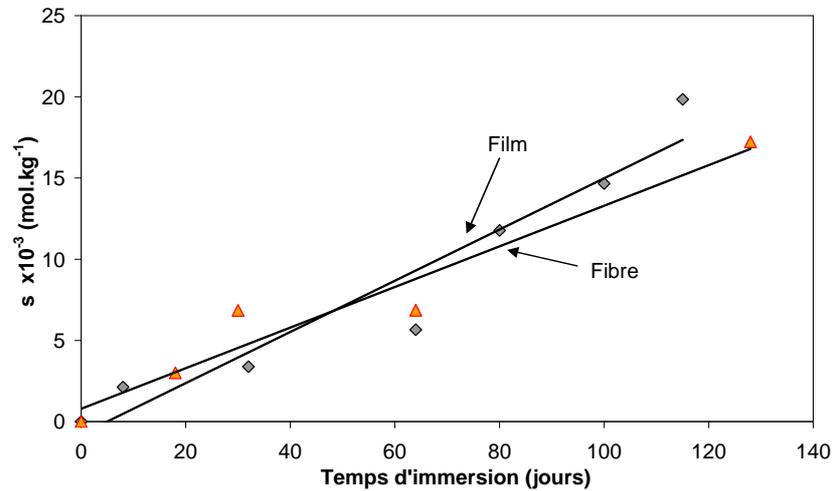


Figure VI.12 : Evolution du nombre de coupures de chaînes en fonction du temps d'immersion pour le film de PSU et la fibre d'Aquasource

En portant la déformation à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne en nombre ( $M_n \approx M_w / 2$ ), il est possible de mettre en évidence l'existence d'une masse molaire critique  $M_c$  correspondant au passage d'un régime ductile (avec déformation plastique importante) à un régime fragile (rupture dans le domaine élastique) (cf. Figure VI.13).

Il est alors aisé de comprendre pourquoi la fragilisation se manifeste à une aussi faible conversion du processus de dégradation : la masse molaire initiale est proche de  $M_c$ . Un petit nombre de coupures de chaînes suffit alors à entraîner une chute catastrophique de l'allongement à la rupture (et de la ténacité en général). Cette situation n'est pas propre au PSU, elle est relativement générale : les producteurs sont obligés de limiter la masse

moléculaire des polymères pour avoir des propriétés rhéologiques acceptables dans les procédés de mise en œuvre.

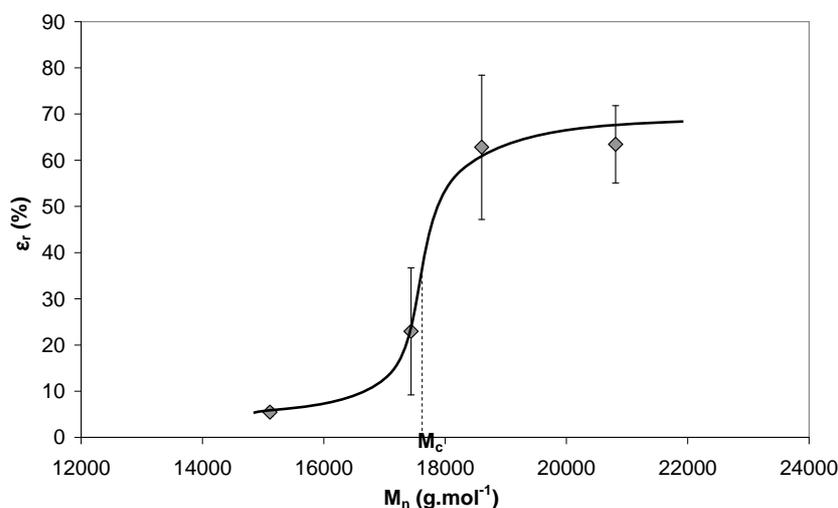


Figure VI.13 : Evolution de la déformation à rupture en fonction de la masse molaire moyenne en nombre du film de PSU

Dans le cas d'un polymère amorphe, il est admis généralement que le mécanisme de fragilisation est lié à la destruction du réseau d'enchevêtrements des chaînes, lequel est caractérisé par la longueur moyenne de la chaîne entre deux nœuds d'enchevêtrements, représentée par la masse molaire  $M_e$  (facilement reliée au module à l'état caoutchoutique :  $G = RT\rho/M_e$ ). Dans le cas du PSU :  $M_e = 2,25 \text{ kg.mol}^{-1}$  [5].

Certains auteurs ont été tentés de proposer un critère de fragilisation qui serait simplement une valeur donnée du rapport  $M_w/M_e$  ou  $M_n/M_e$ . Par exemple :  $2 < M_n/M_e < 5$ .

Ici  $M_n/M_e \sim 8$ , ce qui pourrait conduire à réviser ce type de règle. Quoiqu'il en soit, nous n'avons pas d'autre alternative que de supposer que la fragilisation du PSU résulte de la destruction du réseau d'enchevêtrements par un processus de coupures de chaînes.

## II.2 Cas du polyethersulfone

Le polysulfone (PES) présente le même comportement (cf. Figure VI.14) : une fragilisation sans modification de la courbe contrainte-déformation. Il est donc lui aussi le siège d'un phénomène de vieillissement par coupures statistiques. Cependant, le phénomène de fragilisation est plus lent que pour le PSU, la pente initiale de la courbe  $\epsilon_r = f(t)$  étant de l'ordre de  $0,2 \text{ \%}.j^{-1}$  contre plus de 5 fois plus pour le PSU.

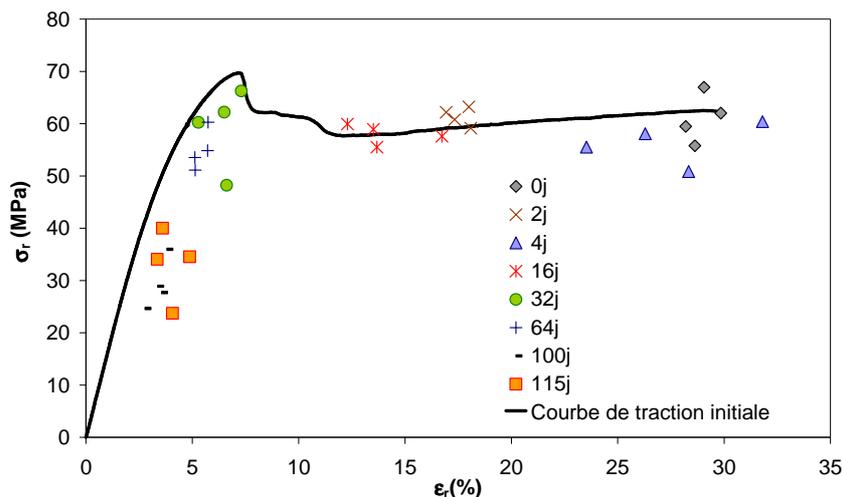


Figure VI.14 : Enveloppe de rupture du film de PES

Les mesures chromatographiques ayant permis de déterminer les masses molaires moyennes du PES (cf. Annexes IV. p. 184), nous avons calculé le nombre de coupures de chaînes après un vieillissement de 115 jours. Bien que ne disposant que de peu de points, nous pouvons conclure sans ambiguïté que le PES est nettement moins réactif que le PSU (cf. Figure VI.15).

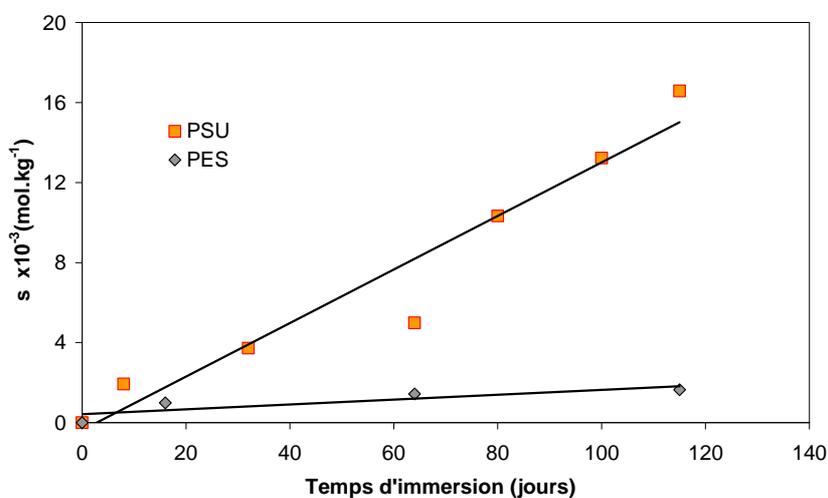


Figure VI.15 : Evolution du nombre de coupures de chaînes en fonction du temps d'immersion pour le PSU et le PES

Une masse critique, de l'ordre de  $66 \text{ kg.mol}^{-1}$ , a également été mise en évidence pour le PES.

En admettant que pour ces deux polymères, les ponts entre les groupements aromatiques sont les sites de coupures, il apparaît que le PSU et le PES ont en commun deux types de ponts : l'éther et la sulfone. Notons que les deux polymères contiennent approximativement le même

nombre d'éthers et que le PES contient presque deux fois plus de sulfone que le PSU (cf Figure VI.16).

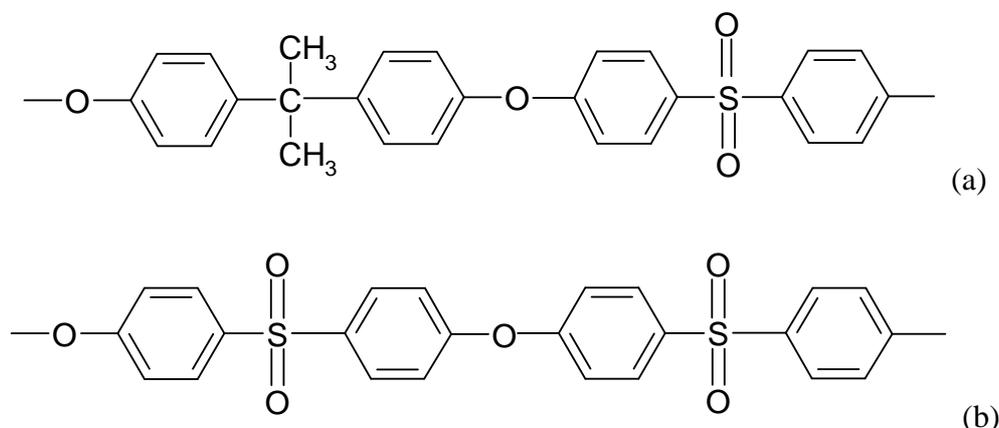


Figure VI.16 : Structure chimique du PSU (a) et du PES (b) (2 motifs monomères)

Une méthode grossière pourrait permettre d'évaluer, en première approche, l'importance relative des différents ponts dans les coupures de chaînes : elle partirait de l'hypothèse que la vitesse de coupure est une fonction linéaire des nombres de ponts dans une unité structurale comparable (par exemple : le motif monomère du PSU et le motif dimère du PES en négligeant, en première approximation, la différence de masse entre l'isopropylidène et la sulfone). Il y aurait alors :

$$r_{\text{PSU}} = 2r_o + r_i + r_s \quad (\text{VI.2})$$

$$r_{\text{PES}} = 2r_o + 2r_s \quad (\text{VI.3})$$

où  $r_i$ ,  $r_o$  et  $r_s$  sont les contributions respectives de l'éther, de l'isopropylidène et de la sulfone.

Il apparaît que :

$$r_{\text{PSU}} - r_{\text{PES}} = r_i - r_s \quad (\text{VI.4})$$

$$\frac{r_{\text{PES}}}{2} = r_o + r_s \quad (\text{VI.5})$$

D'après la figure VI.15 :  $r_{\text{PSU}} \sim 0,017 \text{ mol.kg}^{-1}$

$$r_{\text{PES}} \sim 0,002 \text{ mol.kg}^{-1}$$

Soit :  $r_i - r_s \sim 0,015 \text{ mol.kg}^{-1}$  et  $r_o + r_s \sim 0,001 \text{ mol.kg}^{-1}$

Finalement :  $r_i \geq 0,014 \text{ mol.kg}^{-1}$  et  $r_o$  et  $r_s < 0,001 \text{ mol.kg}^{-1}$

En résumé, si cette méthode (très grossière) avait un sens, elle nous montrerait que l'isopropylidène est d'assez loin le point le plus faible du polysulfone, ce qui n'est pas aberrant lorsque l'on connaît la réactivité particulière des groupements aliphatiques vis-à-vis des radicaux libres. Dans le paragraphe suivant, nous allons tenter de recouper cette évaluation par des analyses spectrométriques.

### **II.3 Détermination du site d'attaque du monomère de PSU**

#### ***II.3.1 Vieillissement du polymère matrice : PSU***

Compte-tenu de la structure chimique du monomère de PSU, trois sites d'attaque de  $\text{OH}^\bullet$  peuvent être envisagés : respectivement les groupements isopropylidène, sulfone et éther. Pour trancher en faveur de l'un des sites, nous allons confronter les résultats obtenus en infrarouge et RMN sur les différents échantillons vieillis. Nous tiendrons compte également des résultats obtenus lors d'une campagne de vieillissement réalisée pour une concentration de 4000 ppm de chlore total à  $\text{pH} = 8$ . Cette campagne de vieillissement a pour but d'amplifier les phénomènes observés à 400 ppm et conforter les hypothèses émises à cette concentration.

Afin de rendre compte le plus clairement possible des modifications structurales survenues dans les différents échantillons étudiés, nous avons dressé un tableau des différents pics apparus sur les spectres IR et RMN  $^1\text{H}$  pour les deux vieillissements considérés.

Tableau VI.3 : Tableau récapitulatif des pics apparus sur les spectres RMN et infrarouge du PSU, PES, PVP PEG et la fibre d'Aquasource pour les vieillissements à 400 et 4000 ppm

Echantillon	400 ppm [Cl <sub>T</sub> ] à pH = 8		4000 ppm [Cl <sub>T</sub> ] à pH = 8	
	Pics observés en IR (cm <sup>-1</sup> )	Déplacements chimiques observés en RMN <sup>1</sup> H (ppm)	Pics observés en IR (cm <sup>-1</sup> )	Déplacements chimiques observés en RMN <sup>1</sup> H (ppm)
PSU (Film)	Pas de pics observés	3,81 → groupement CH <sub>2</sub> -O  5,69 ; 5,76 → groupement C=CH <sub>2</sub>	1034 → groupement arylsulfonate  1055 → groupement C-O	5,69 ; 5,76  → groupement C=CH <sub>2</sub>
PES (Film)	Pas de pics observés	2 massifs à 6,95 et 7,78 → modification des H aromatiques	1034 → groupement arylsulfonate	2 massifs plus importants à 6,95 et 7,78 → modification proportionnelle des H aromatiques
PVP	Pas de pics observés		3413 ; 1770 → ?  1700 → groupements carboxyliques  990 ; 970 → groupements éthyléniques	
PEG	1740 → oxydation du PEG	3,60 → dégradation du PEG  9,66 → groupements aldéhydiques		
Fibre d'Aquasource	1644 → groupement vinyle  1055 → groupement C-O  1034 → groupement arylsulfonate  990, 970 → groupements éthyléniques  938 → ?	3,60 → dégradation du PEG  3,81 → groupement CH <sub>2</sub> -O	1644 → groupement vinyle  1034 → groupement arylsulfonate  1055 → groupement C-O  990, 970 → groupements éthyléniques  938 → ?	5,69 ; 5,76  → groupement C=CH <sub>2</sub>

En ce qui concerne le vieillissement à 400 ppm, un seul pic (3,81 ppm) est commun au film de PSU et à la fibre d'Aquasource. Ce pic se trouve dans la zone des groupements CH<sub>2</sub>-O et suggère donc la formation d'un alcool primaire. Le seul site possible est le groupement isopropylidène. La présence de ce groupement est confirmée en infrarouge avec l'apparition d'un pic à 1055 cm<sup>-1</sup> témoignant de la création d'une liaison C-O dans le film et la fibre de PSU (cf. Figure IV.17).

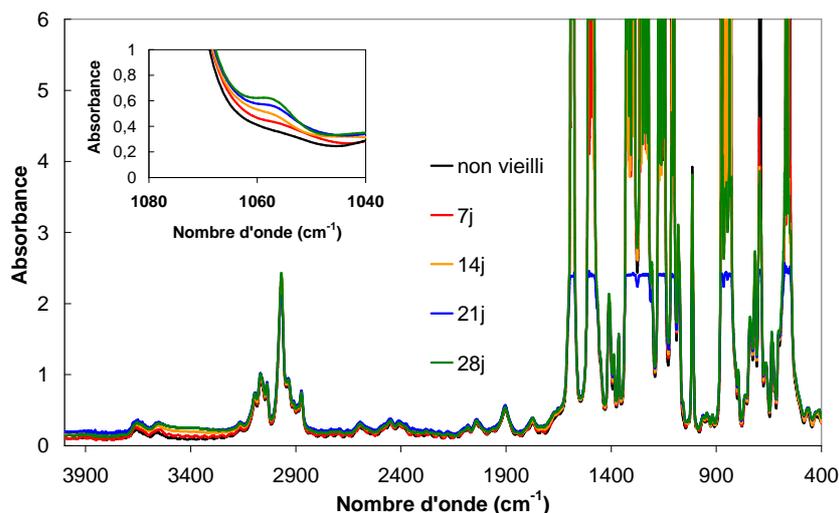


Figure VI.17 Spectre infrarouge en transmission du film de PSU pour différents temps de vieillissement à 4000 ppm

De même, les pics à 5,69 et 5,76 ppm se retrouvent uniquement dans les échantillons contenant du PSU (Film et Fibre) (cf. Figure VI.18). Ils correspondent au déplacement chimique de groupements éthyléniques. Cette interprétation se corrèle avec l'analyse infrarouge de la fibre d'Aquasource. En effet, la présence d'un pic à 1644 cm<sup>-1</sup> (cf. Tableau VI.3) suggère la présence d'un groupement vinylidène terminal. Un tel groupement n'a pu être observé sur le spectre RMN proton de la fibre d'Aquasource à 400 ppm. En effet, les coupures de chaîne sont peu nombreuses : 0,017 mol.kg<sup>-1</sup>. Le rapport signal/bruit n'est donc pas favorable pour l'observation de tels pics.

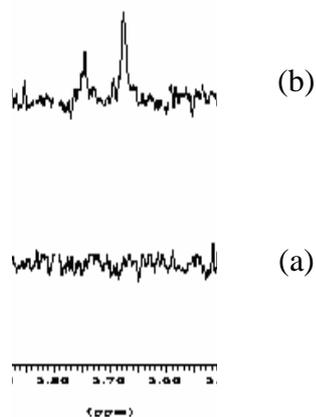
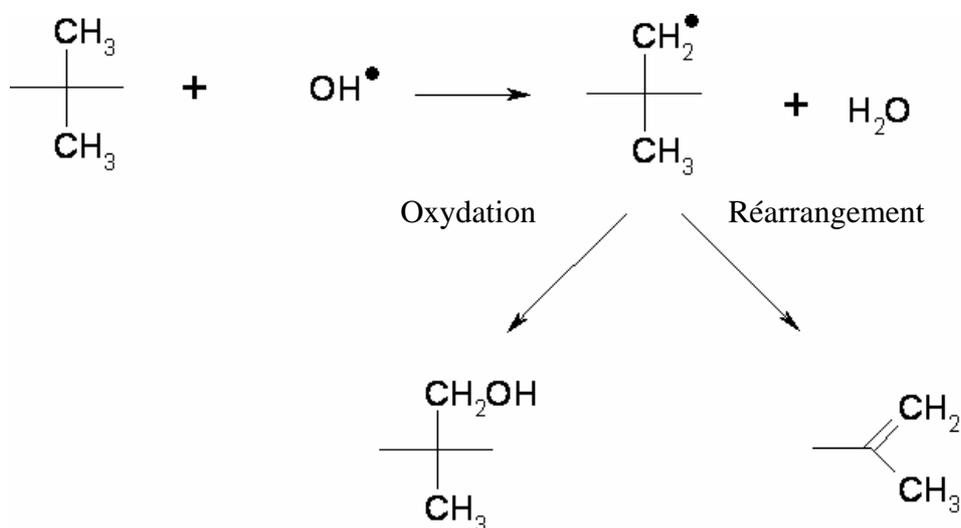


Figure VI.18 : Spectre RMN du film de PSU neuf (a) et vieilli 115 jours (b) (agrandissement de la zone des protons éthyléniques)

L'hypothèse de formation d'un groupement vinyle par attaque de l'isopropylidène est renforcée par l'absence de pic dans cette zone pour le PES dont la structure ne contient pas de groupements isopropylidènes.

La formation d'un vinylidène ne peut résulter que d'une attaque de l'isopropylidène, vraisemblablement par arrachement d'un hydrogène sur un méthyle, et ne peut se produire sans coupure de chaînes. Le mécanisme serait donc le suivant :



Equation VI.1 : Mécanisme d'attaque du groupement isopropylidène par  $\text{OH}^\bullet$

Ce mécanisme peut expliquer également la formation de l'alcool primaire observé en RMN, par oxydation du radical primaire.

Le spectre RMN proton du PES met en évidence un changement d'environnement des protons aromatiques (cf. Figure IV.19). En ne considérant que le vieillissement à 400 ppm, il serait possible de conclure que cette modification peut provenir du groupement sulfone, du groupement éther ou même des deux.

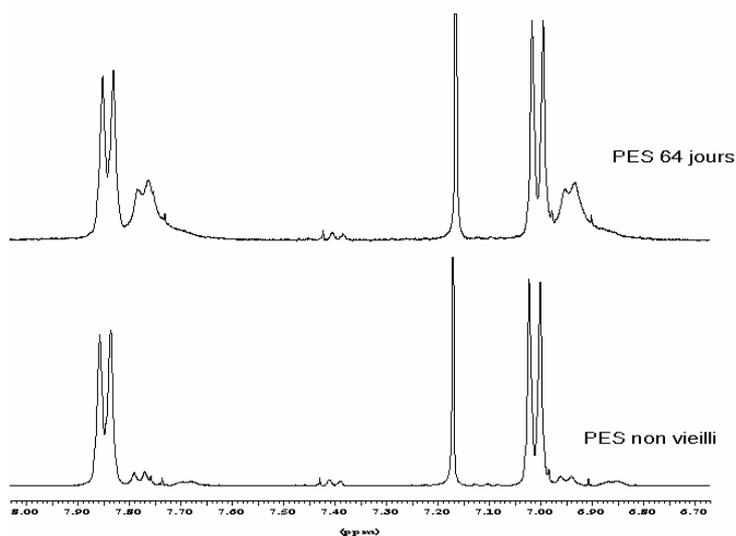


Figure VI.19 Spectres RMN du PES neuf et vieilli (agrandissement de la zone des protons aromatiques)

Les résultats des essais à 4000 ppm permettent de choisir l'un des trois mécanismes. En effet pour ce vieillissement, les massifs à 6,95 et 7,28 ppm sont d'intensité plus faibles mais restent néanmoins proportionnels à l'aire des massifs estimée à 400 ppm (cf. Figure IV.20). L'explication la plus probable est en faveur d'une coupure de chaîne au niveau d'un seul groupement. Compte-tenu de la présence du pic à  $1034\text{ cm}^{-1}$  indiquant la présence d'un groupement sulfonate, nous pouvons conclure qu'un deuxième mécanisme de coupure de chaîne se produit au niveau du groupement sulfone, probablement par oxydation radicalaire.

Très peu de données sont disponibles dans la littérature sur ce sujet. Nous poursuivons néanmoins nos investigations pour la détermination de ce mécanisme.

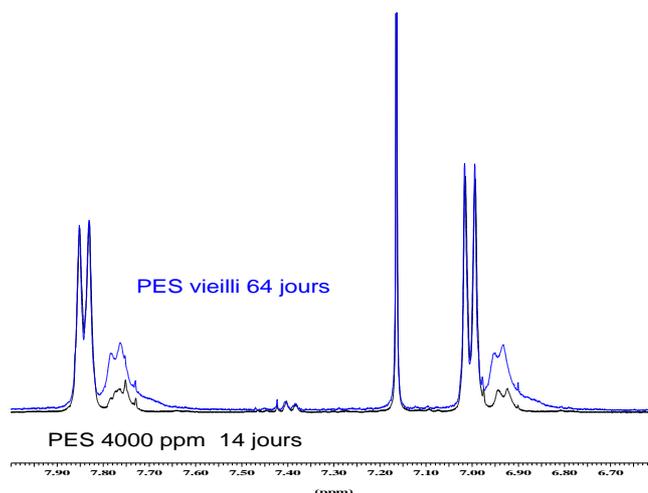


Figure VI.20 : Spectres RMN du PES vieilli 64 jours (400 ppm) et 14 jours (4000 ppm) (agrandissement de la zone des protons aromatiques)

Les analyses infrarouge et RMN  $^1\text{H}$  ont mis en évidence la présence de deux mécanismes de rupture de chaînes du PSU, identiques dans le film et la fibre et ont également permis de proposer un schéma réactionnel pour chacun d'eux. Cependant, le spectre infrarouge de la fibre vieillie n'est pas complètement élucidé. L'étude du vieillissement des additifs PVP et PEG apportera quelques éléments de réponse.

### II.3.2 Vieillissement des additifs contenus dans la fibre

#### a. Vieillissement du PVP

Seul le vieillissement à 4000 ppm conduit à une dégradation notable du PVP, matérialisée par l'apparition sur le spectre infrarouge des pics suivants : 3413, 1770, 985 et 970  $\text{cm}^{-1}$ . Deux de ces pics (985, 970  $\text{cm}^{-1}$ ) ont été relevés précédemment sur le spectre de la fibre d'Aquasource (cf. Figure VI.21) et confirmés sur cette fibre vieillie à 4000 ppm. Ils correspondent à la vibration de déformation de groupements éthyléniques suggérant la formation d'alcènes au sein du PVP. Cette observation est corrélée avec le mécanisme proposé par Roesink conduisant à la rupture des chaînes principales du PVP et entraînant la formation de groupements vinyliques terminaux (cf. Chapitre Etude Bibliographique, III.2.1.b.p. 44)

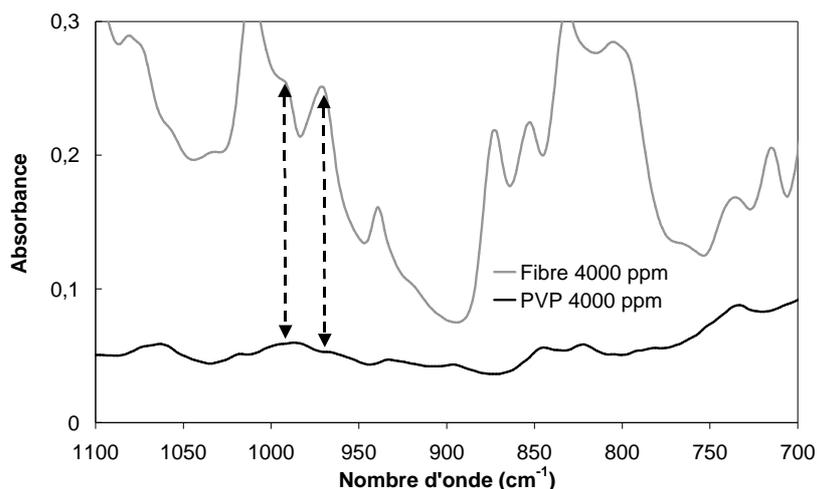


Figure VI.21 : Comparaison des spectres IR-ATR du PVP vieilli (poudre) et de la fibre d'Aquasource

Les deux autres pics peuvent s'interpréter de la façon suivante :

- $3413\text{ cm}^{-1}$  : vibration de valence de la liaison N-H
- $1769\text{ cm}^{-1}$  : vibration de valence d'une liaison C=O

Ces deux bandes d'absorption suggèrent la présence d'un composé de type lactone ou lactame. De plus, la disparition d'un pic à  $1270\text{ cm}^{-1}$  rend compte du passage d'une amine trisubstituée à une amine disubstituée ce qui renforce les observations précédentes. Cependant, aucun spectre RMN n'a pu confirmer ces hypothèses, probablement à cause du faible taux de conversion.

#### *b. Vieillissement du PEG*

Le spectre du PEG immergé dans une solution à 400 ppm de chlore total à pH = 8 présente un unique pic pour un nombre d'onde de  $1740\text{ cm}^{-1}$  (cf. Figure VI.22). Ce pic pourrait correspondre à la formation d'un groupement aldéhydique terminal conformément au mécanisme proposé par Fukatsu et Kokot<sup>[7]</sup>.

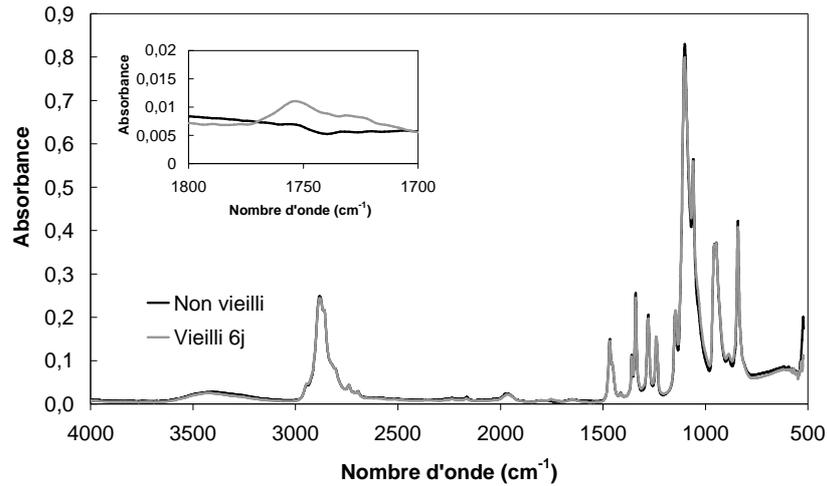


Figure VI.22 : Comparaison des spectres IR-ATR du PEG neuf et vieilli (poudre)

Cet aldéhyde est confirmé par RMN du proton avec la présence d'un pic à 9,66 ppm (cf. Figure VI.23).

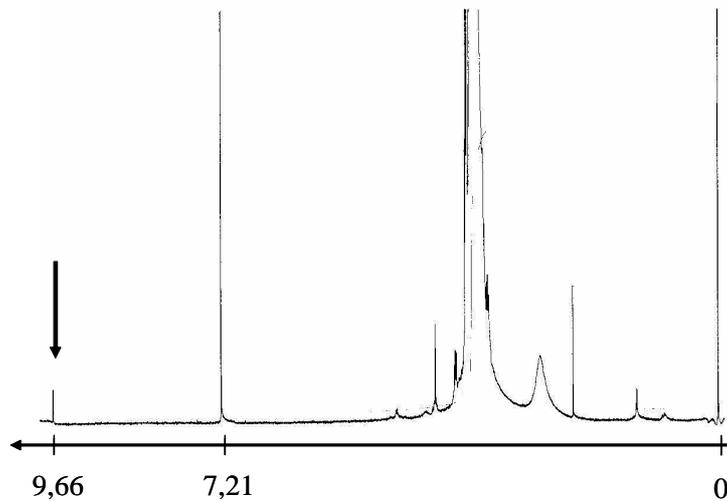


Figure VI.23 : Spectre RMN proton du PEG vieilli

L'étude du vieillissement du PEG n'a pas permis d'expliquer les pics observés sur la fibre d'Aquasource vieillie ( $938\text{ cm}^{-1}$ ).

#### II.4 Estimation de la durée de vie du PSU

Il a été démontré précédemment que le nombre de coupures de chaîne variait de manière linéaire avec le temps d'immersion, ce qui laisse suggérer une cinétique de dégradation d'ordre apparent 0.

La cinétique chimique nous permet d'écrire :

$$\frac{ds}{dt} = K \quad (\text{VI.6})$$

Où  $s$  est le nombre de coupures de chaînes et  $K$  une constante déterminée par les mesures chromatographiques

En intégrant l'expression VI.6 sur l'intervalle  $[0 ; t_F]$ , il est possible de définir le temps à la fragilisation ou temps de fin de vie  $t_F$  par :

$$t_F = \frac{s_F}{K} \quad \text{avec} \quad s_F = \left( \frac{1}{M_c} - \frac{1}{M_0} \right) \quad (\text{VI.7})$$

Où  $M_c$  est la masse critique du PSU ou du PES

D'où numériquement :  $t_F$  (PES) = 91 jours

$t_F$  (PSU) = 65 jours

Il paraît important de préciser que ce temps de fin de vie est défini uniquement pour les conditions de vieillissement utilisées, c'est-à-dire 400 ppm de chlore total à un pH de 8. Cette durée de vie est en accord avec les observations que nous avons faites précédemment concernant la réactivité des groupements isopropylidène et sulfone (cf. II.2 p.156).

A ce stade, il serait tentant de prédire sur cette même base une durée de vie pour la fibre d'Aquasource. Pour une telle structure poreuse, le comportement mécanique à la rupture est complexe et non encore établi. Il serait alors risqué de proposer une expression de  $t_F$  analogue à celle proposée pour les films denses de polymère. Il appartient désormais aux mécaniciens de choisir un critère de fin de vie pertinent pour une ce type de structure.

## II.5 Bilan de l'étude

Les investigations mécaniques, chromatographiques et spectroscopiques ont permis de rendre compte du vieillissement de la fibre d'Aquasource. Le vieillissement observé engendre une fragilisation de la fibre ce qui peut avoir de graves conséquences sur ses propriétés de

filtration. D'autre part, l'interaction chimique fibre-eau de Javel peut entraîner a posteriori une modification de l'affinité de la membrane pour l'eau.

### III Conséquence du vieillissement sur la sorption d'eau

Pour cette étude, seuls le film de PSU et la fibre « modèle » contenant uniquement du PSU ont été comparés en sorption, à l'état initial et après un temps d'immersion prolongé.

#### III.1 Sorption du film de PSU

Après 100 jours d'immersion, l'isotherme de sorption du film de PSU (cf. Figure VI.24) présente une nette différence par rapport à l'isotherme initial.

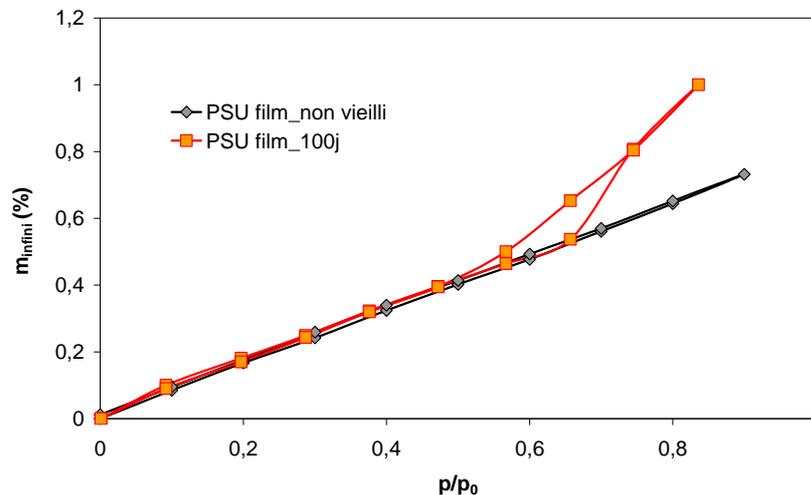


Figure VI.24 : Isothermes de sorption du film de PSU à l'état neuf et après 100 jours d'immersion dans une solution de 400 ppm de chlore total à pH = 8

L'isotherme du PSU vieilli peut être divisé en deux zones : une droite affine pour les activités faibles et moyennes et une concavité positive pour les fortes activités. Les deux isothermes du PSU sont superposables jusqu'à une activité de 0,65 environ.

La divergence observée pour les fortes activités se traduit par la quantité d'eau à l'équilibre : 1 % pour le film vieilli contre 0,78 % pour le film neuf.

La description de l'isotherme par le modèle proposé précédemment (cf. Chapitre Sorption et diffusion de l'eau dans les polymères I.2.1. p. 102), montre que les  $\alpha$  sont proches (c'est-à-dire que l'hydrophilie du polymère ne varie pas avec le vieillissement), les  $\beta$ ,  $n$  et  $l_s$  montrent

la présence d'agrégats uniquement dans le PSU vieilli (cf. Tableau VI.4) . Sous l'effet du vieillissement, il y a donc formation d'agrégats d'eau au sein de polymère.

Tableau VI.4 : Paramètres du modèle pour le film de PSU neuf et après 100 jours de vieillissement

Echantillon	$\alpha$ ( $\times 10^{-4}$ )	$\beta$ ( $\times 10^{-4}$ )	n	$R^2(\beta; n)$	$V_{\text{expérimental}}$ ( $\times 10^{-4}$ )	$V_{\text{modèle}}$ ( $\times 10^{-4}$ )	$V_s$ ( $\times 10^{-4}$ )	$l_s$ ( $\times 10^{-4}$ )
Film neuf	106	1	0	-	89	89	107	1
Film vieilli 100 jours	104	145	7,3	0,9999	122	126	249	4,5

Un isotherme de sorption d'azote réalisé par le laboratoire Environnement et Minéralurgie (Nancy, France) accompagné d'un traitement BET des données ne révèle pas de surface spécifique détectable comme dans le cas du film non vieilli. Il est alors possible de conclure que l'agrégation des molécules se fait sur des défauts engendrés par les ruptures de chaînes du polymère et non pas au sein de microvides induits par le vieillissement.

### III.2 Sorption d'eau dans la fibre « modèle » PSU

L'isotherme de sorption de la fibre vieillée montre également une différence pour les fortes activités (cf. Figure VI.24). Après un début superposable à la fibre non vieillée, la courbe de la fibre vieillée présente une partie curviligne plus prononcée conduisant à une quantité d'eau à l'équilibre plus élevée : respectivement 1,9 % et 2,3 % pour la fibre neuve et vieillée.

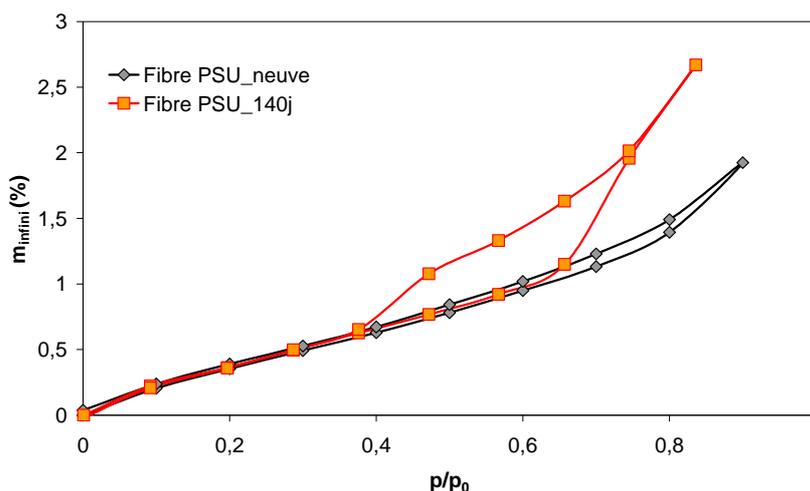


Figure VI.25 : Isothermes de sorption de la fibre contenant uniquement du PSU à l'état neuf et après 140 jours d'immersion dans une solution de 400 ppm de chlore total à pH = 8

D'autre part, il est à noter que la partie curviligne s'amorce plus tôt dans le cas de la fibre vieillie, ce qui correspond, selon le mécanisme proposé au chapitre précédent (Chapitre Sorption de l'eau dans les membranes, III p. 135) à un remplissage des pores se produisant plus tôt. Cela suggère que la taille des pores est plus faible après immersion. Le traitement BJH des données de sorption d'azote (LEM, Nancy, France) met en évidence un volume mésoporeux plus important pour la fibre vieillie ainsi qu'une courbe de distribution de pores variant peu par rapport à la fibre non vieillie. Ces résultats montrent qu'il y a création de porosité dans la fibre au cours du vieillissement. En effet, les défauts structuraux à l'origine de l'agrégation d'eau dans le film vieilli sont concentrés dans la paroi des pores de la fibre, de faible épaisseur que le film de PSU. Au-delà d'une certaine taille, cette concentration de défauts peut générer une porosité dans les murs des pores.

#### **IV Conclusion**

Ce chapitre rend compte de manière détaillée de la dégradation de la fibre en présence d'eau de Javel. Les investigations réalisées montrent que chacun des polymères constitutifs de la fibre se dégrade indépendamment. D'autre part, la chute brutale des propriétés mécaniques de la membrane s'explique en partie par la fragilisation des murs des pores. L'étude conjointe du PSU et du PES a permis de mettre en évidence la présence de deux mécanismes de dégradation de la fibre, par coupure de chaînes du PSU et du PES. L'attaque radicalaire de  $\text{OH}^\bullet$  se produit sur les groupements isopropylidène et sulfone du monomère de PSU. Ces réactions donnent respectivement la formation de groupements vinylidènes et sulfonates terminaux. Une durée de vie a pu être estimée dans le cas des polymères denses (dans les conditions de vieillissement utilisées), tandis que pour la fibre, celle-ci relève du domaine de la micromécanique.

Les ruptures de chaînes du PSU jouent un rôle important sur l'hydrophilie du polymère et de la membrane. Dans les deux cas, la quantité d'eau à l'équilibre augmente au cours du vieillissement ce qui résulte de la formation de défauts au sein du polymère et par conséquent au sein des murs des pores.

### Références bibliographiques

- [1] : S. Rouaix, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, (2005).
- [2] : I. M. Wienk, E. E. B. Meuleman, Z. Borneman, Th. Van Den Boomgaard, C. A. Smolders, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 33, 49, (1995).
- [3] : H. D. W. Roesink, Thèse de doctorat, Université de Twente, Pays-Bas, (1989).
- [4] : O. Saito in *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, M. Dole (Ed), Academic Press, New York, 1, 223, (1972).
- [5] : S. Wu, *J. Polym. Sci., PartB: Polymer Physics* , 27, 723, (1989).
- [6] : G. Holst, *ChemRvs*, 54, 169, (1954).
- [7] : K. Fukatsu, S. Kokot, *Polym. Deg. Stab.*, 72, 353, (2001).



---

## **Conclusion Générale**

---



La caractérisation de la fibre d'Aquasource a conduit à une exploration du matériau à différentes échelles : fibre, pores et parois des pores. Au cours du fonctionnement industriel de la fibre, chacun de ces éléments est en contact avec deux solutions : l'eau lors de la filtration et l'eau de Javel lors de la désinfection. Deux interactions principales ont été mises en évidence : une interaction physique membrane-eau et une interaction chimique membrane-eau de Javel.

L'interaction physique, décrite en terme d'affinité de l'eau pour les membranes, a été abordée en deux étapes : du point de vue des pores et de celui des murs des pores. L'étude du mécanisme de sorption dans les murs des pores a conduit à une étude générale de l'interaction polymère-eau pour les polymères modérément hydrophiles tels que le polysulfone. L'étude des isothermes de sorption de ces polymères a permis de dégager plusieurs relations structure-propriétés:

- Pour les faibles activités, la chaleur de dissolution  $H_s$  augmente avec la densité d'énergie cohésive  $d_{coh}$  de manière pseudo exponentielle et diminue avec la concentration en groupements polaires dans une série structurale contenant un seul type de groupement hydrophile. L'avancée proposée par rapport aux interprétations existantes (notion d'accessibilité des sites) réside essentiellement dans l'hypothèse qu'un site est composé non pas d'un seul groupement polaire mais de deux. Le nombre de sites dépend alors de la distribution spatiale des plus proches voisins de paires de groupements polaires.
- Pour les activités élevées, un autre processus se distingue pour les polymères qui ne suivent pas la loi de Henry et présentent une concavité positive. Un modèle simplifié a été proposé pour décrire ces isothermes, applicable dans le cas de polymères vitreux contrairement de la loi de Flory-Huggins. Cet écart à la loi de Henry, attribué à la formation d'agrégats d'eau est décrit de manière satisfaisante par la relation de Zimm-Lundberg. Cette loi permet de distinguer deux types de sites : les sites liés à une seule molécule d'eau (Henry) ou à  $n$  molécules d'eau (Agrégation).
- Il a été également démontré que le coefficient de diffusion  $D$  ne peut être arrhenien comme dans le cas de polymères très hydrophiles. Dans notre cas (polymères peu ou modérément hydrophiles), seul le produit  $Dm$  suit la loi d'Arrhenius. Les sites polaires jouent

le rôle de piège pour la molécule d'eau. La cinétique de diffusion de l'eau est alors conditionnée par la dissociation du complexe polymère-eau.

La sorption de l'eau dans les pores a fait l'objet d'une étude comparative d'un film dense et de deux membranes de porosités différentes, tous trois constitués de polysulfone. Les isothermes de sorption d'eau et d'azote couplés à un traitement mathématique des données ont montré que la sorption d'eau d'une membrane poreuse est le siège de deux phénomènes simultanés : sorption-diffusion dans les murs des pores et adsorption-saturation des pores. La mésoporosité renseigne sur la géométrie des pores mais nécessite d'être complétée par une étude de la distribution spatiale des pores pour une bonne description du réseau poreux afin d'envisager en dernier lieu le transport de l'eau au sein d'un tel matériau.

L'étude de l'interaction chimique membrane-eau de Javel met en évidence la dégradation de chacun des polymères contenus dans la fibre (PSU, PEG et PVP). La présence des additifs (PVP et PEG) et du réseau de pores n'a pas d'action aggravante sur la dégradation du PSU mais altère les propriétés mécaniques de la fibre. Les analyses spectroscopiques menées conjointement sur le PSU, le PES et la fibre d'Aquasource renseignent sur la présence d'un mécanisme commun de dégradation oxydante du polymère majoritaire PSU par rupture de chaînes. Cette rupture, générée par l'action du radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$ , se produit sur deux sites du monomère de PSU : les groupements isopropylidène et sulfone.

Une considération importante s'est dégagée de cette étude : le comportement mécanique de la fibre est très spécifique et nécessite une étude à elle seule. Le critère de fin de vie,  $M_c$ , déterminé pour les polymères denses ne peut être transposé à une structure poreuse telle que la fibre. Il appartiendra donc aux mécaniciens d'en proposer un intégrant la taille des pores et leur distribution géométrique dans la fibre

---

# **Annexes**

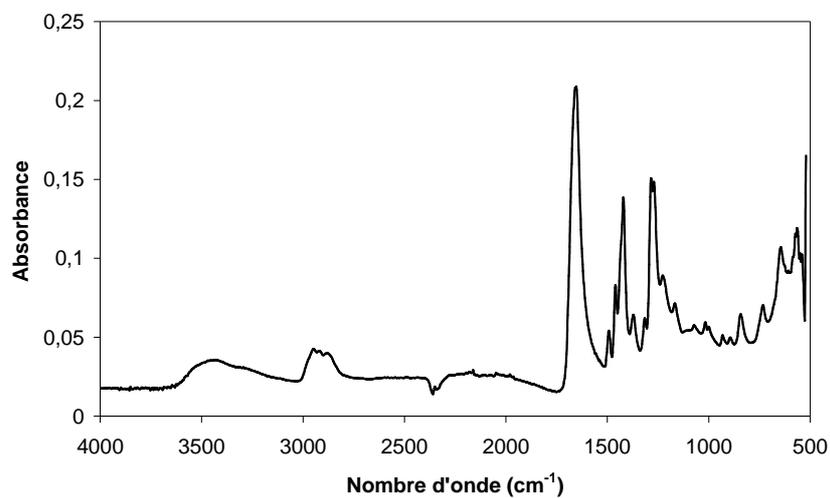
---



## I Caractérisation initiale

### I.1 L'agent hydrophile : le polyvinylpyrrolidone

#### I.1.1 Spectre infrarouge en ATR



#### I.1.2 Spectres RMN

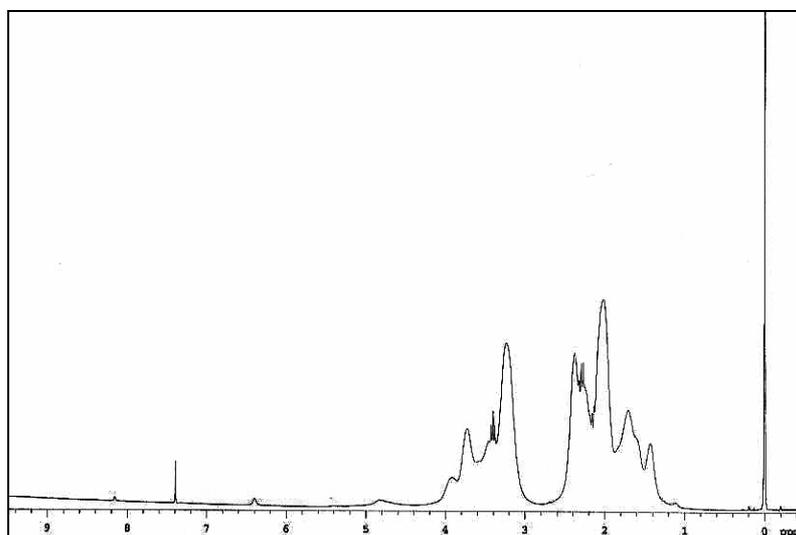


Figure Annexes.1 : Spectre RMN <sup>1</sup>H du polyvinylpyrrolidone

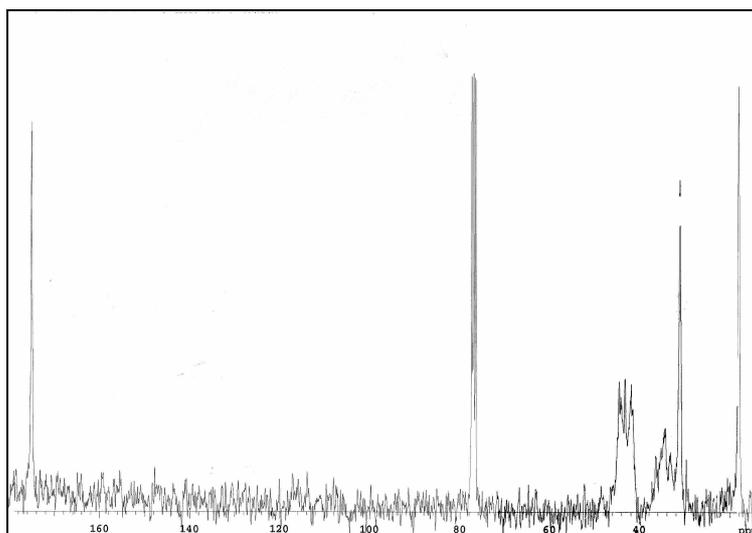


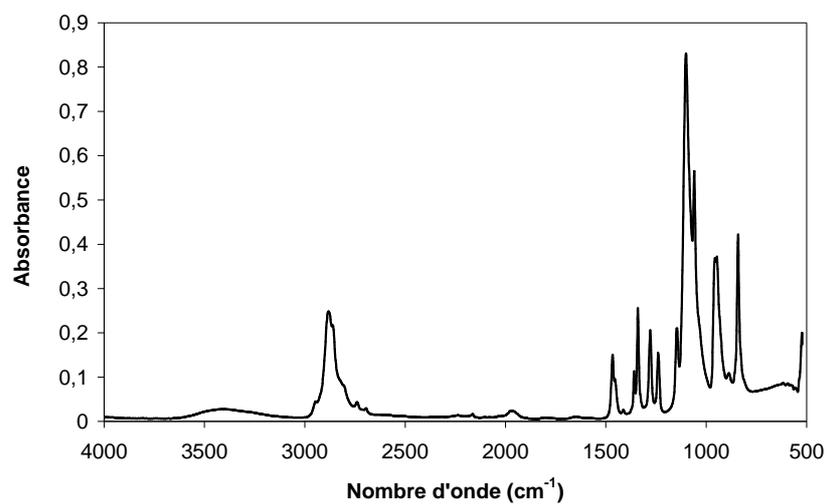
Figure Annexes.2 : Spectre RMN <sup>13</sup>C du polyvinylpyrrolidone

### ***I.1.3 Caractéristiques thermiques***

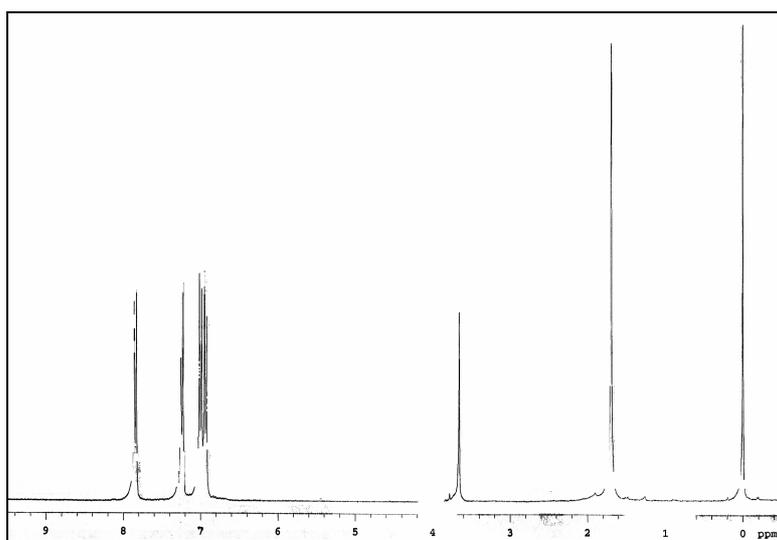
$T_g = 157,9 \text{ } ^\circ\text{C}$

## **I.2 L'agent porogène : le polyéthylène glycol**

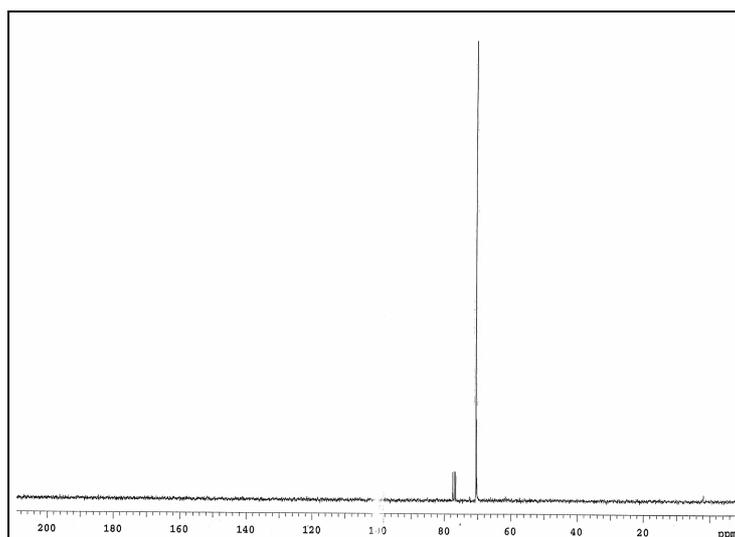
### ***I.2.1 Spectre infrarouge en ATR***



***I.2.2 Spectres RMN***



*Figure Annexes.3 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du polyéthylène glycol*



*Figure Annexes.4 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du polyéthylène glycol*

***I.2.3 Caractéristiques thermiques***

$T_g = 52,5 \text{ }^\circ\text{C}$

### I.3 Les fibres modèles

#### I.3.1 Fibre PSU+PVP

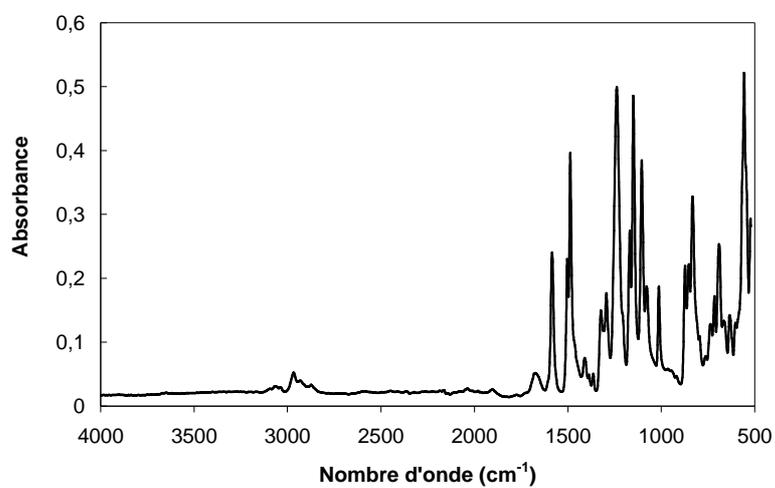
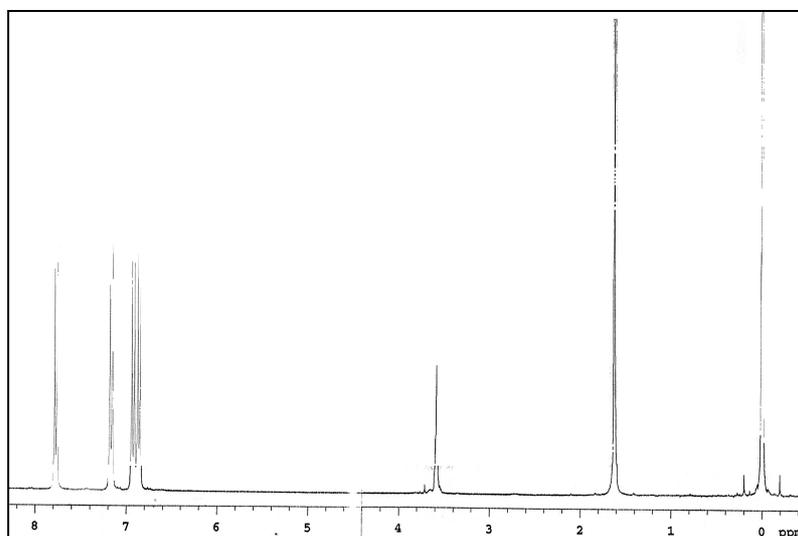


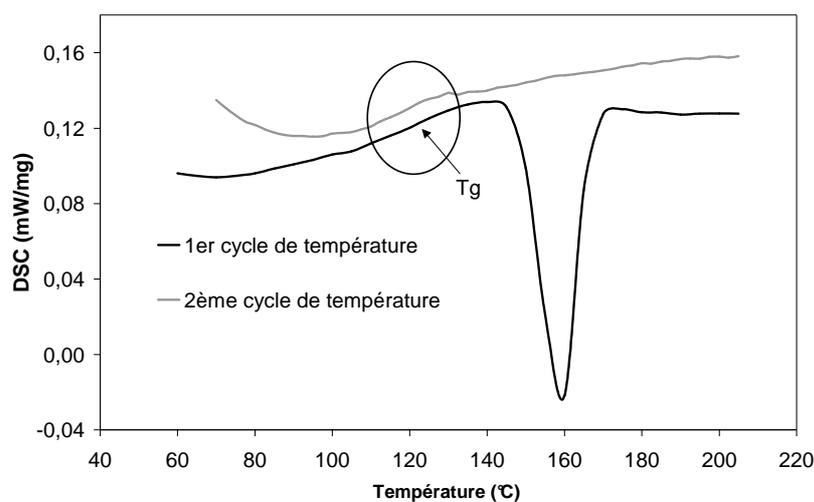
Figure Annexes.5 : Spectres infrarouge en ATR de la fibre modèle PSU+PVP

#### I.3.2 Fibre PSU+PEG

##### a. Spectre RMN <sup>1</sup>H



*b. Analyse enthalpique différentielle*



## II Sorption et diffusion de l'eau dans les polymères

### II.1 Sorption et chaleur de sorption

Tableau Annexes.1 : Valeurs de  $C_s$  à 50, 60 et 70 °C pour les différents polymères étudiés

Polymère	$C_s \times 10^{-3} (\text{mol.cm}^{-3})$ (50°C)	$C_s \times 10^{-3} (\text{mol.cm}^{-3})$ (60°C)	$C_s \times 10^{-3} (\text{mol.cm}^{-3})$ (70°C)
PA6	4,57	4,01	3,58
PPSU	0,79	0,76	0,75
PA11	0,88	0,93	0,95
PES	1,49	1,42	1,32
PSU	0,51	0,53	0,53
PET	0,74	0,74	0,73

## II.2 Diffusivité

Tableau Annexes.2 : Valeurs de  $D$  à 50, 60 et 70 °C pour les différents polymères étudiés

Polymère	$D \times 10^{-12} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ (50°C)	$D \times 10^{-12} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ (60°C)	$D \times 10^{-12} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ (70°C)
PA11	3,97	14,56	27,75
PA6	4,74	9,56	24,82
PC	17,07	26,66	68,10
PEI	6,75	8,52	15,79
PES	20,10	29,90	318,44
PET amorphe	12,59	8,13	49,41
PLA	14,97	23,21	60,34
PPSU	24,14	25,50	39,30
PS	78,81	4971,78	290,07
PS oxydé	262,07	68,76	207,34
PSU	32,61	35,00	40,97

## III Sorption de l'eau dans les membranes

### III.1 Etude comparative du comportement en sorption

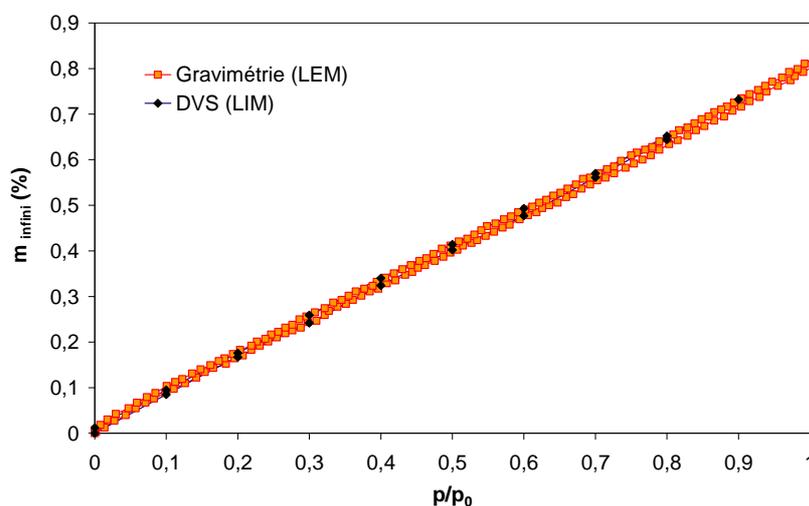


Figure Annexes.6 : Comparaison des isothermes de sorption/désorption du film de PSU par gravimétrie d'absorption d'eau (LEM) et par DVS

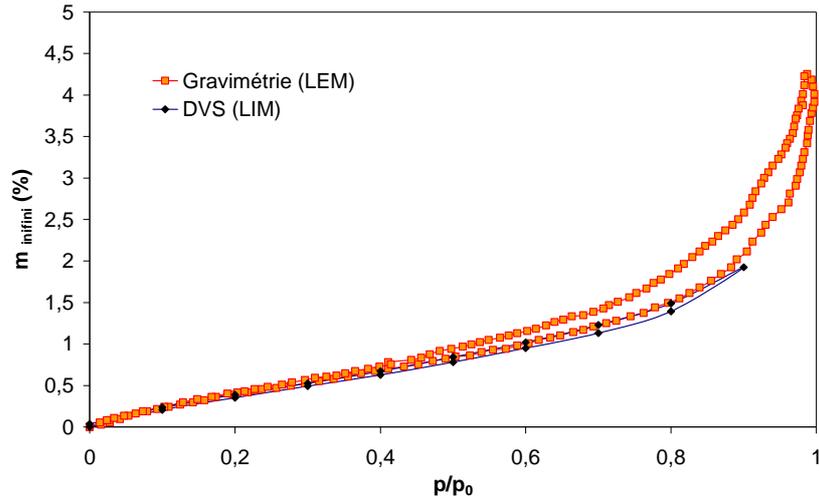


Figure Annexes.7 : Comparaison des isothermes de sorption/désorption de la fibre creuse de PSU par gravimétrie d'absorption d'eau (LEM) et par DVS

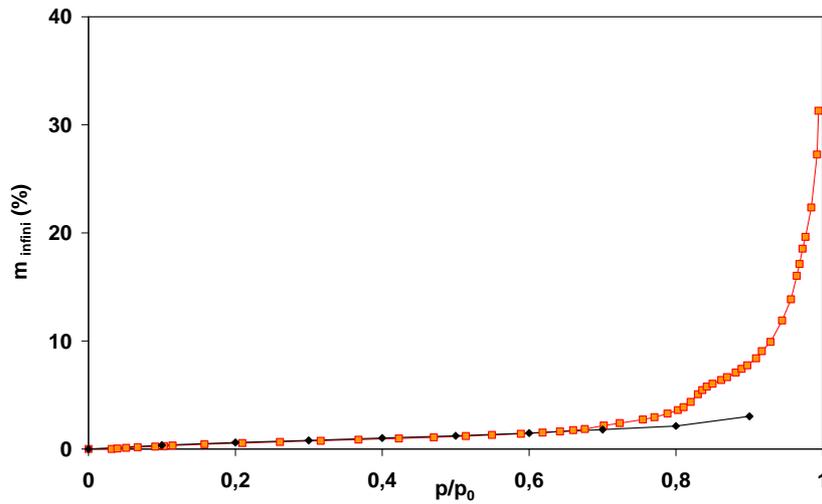


Figure Annexes.8 : Comparaison des isothermes de sorption/désorption de la membrane plane de PSU par gravimétrie d'absorption d'eau (LEM) et par DVS

## IV Ajustement des surfaces spécifiques par le méthode BET

Tableau Annexes.3 : Paramètres nécessaires pour la correction des surfaces spécifiques de la fibre creuse et de la membrane plane à partir des données de DVS

Echantillon	$V_m$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$p/p_0$	$V_{\text{absorbé par le PSU}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{absorbée}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Surface spécifique corrigée ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Fibre creuse	7,75	0,38	3,81	10,9	21,9	11,0
Membrane plane	9,52	0,25	2,6	7,4	26,9	19,5

## V Vieillissement en milieu chloré

Tableau Annexes.4 : Grandeurs de distributions des masses du PSU

Temps d'immersion	$M_n$ ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ de PSU)	$M_w$ ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ de PSU)	Indice de polymolécularité
0	20810	49944	2,40
8	18604	47440	2,55
32	20022	46050	2,30
64	17438	43770	2,51
80	16017	38602	2,41
100	16616	36554	2,20
115	15111	33395	2,21

Tableau Annexes.5 : Grandeurs de distributions des masses du PES

Temps d'immersion	$M_n$ ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ de PES)	$M_w$ ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ de PES)	Indice de polymolécularité
0	26675	70421	2,41
16	25303	68064	2,49
64	25394	67040	2,45
115	26005	66573	2,56



# CARACTERISATION ET VIEILLISSEMENT D'UNE MEMBRANE D'ULTRAFILTRATION D'EAU

## RESUME

Sur site, les membranes d'ultrafiltration d'eau sont soumises à des sollicitations mécaniques et chimiques lors de leur désinfection. Ces sollicitations conduisent à un vieillissement précoce de la membrane pouvant aller jusqu'à la rupture mécanique et générer une baisse de la qualité de l'eau ultrafiltrée. Le but de cette étude est d'examiner le comportement à long terme d'une fibre creuse d'ultrafiltration au contact d'une solution d'eau de Javel.

Après une caractérisation initiale de la fibre et de son constituant majoritaire, le polysulfone, nous avons étudié les interactions physiques de cette membrane avec l'eau. Le comportement en sorption de cette fibre asymétrique doit être considéré comme un mécanisme dual constitué de deux phénomènes simultanés : remplissage des pores et absorption-diffusion de l'eau dans les parois des pores. Le vieillissement chimique, engendré par la désinfection des fibres, est susceptible de modifier les propriétés d'interaction et de transport de l'eau dans les parois et ainsi affecter les propriétés d'utilisation des membranes. Il nous a donc paru nécessaire de bien comprendre ces phénomènes, et ce par le biais des relations structure-propriétés.

L'étude de l'interaction chimique membrane-eau de Javel, a permis, quant à elle, de mettre en évidence une dégradation du PSU en immersion, réfutant sa stabilité chimique reconnue. Cette dégradation, à l'origine de la fragilisation de la membrane, se produit par coupure de la chaîne principale du PSU (mise en évidence par chromatographie d'exclusion stérique) sous l'action du radical  $\text{OH}^\bullet$  formé au sein de la solution de Javel. Ces ruptures se produisent au niveau des groupements isopropylidènes et sulfones et forment respectivement des groupements vinylidènes et sulfonates terminaux. Les investigations analytiques (IR et RMN  $^1\text{H}$ ) montrent que la dégradation des additifs contenus dans la fibre (agents hydrophile et porogène) se produit indépendamment sans interférer avec le vieillissement du PSU, mais altère néanmoins le comportement de la fibre. La durée de vie de la fibre dépend non seulement de la concentration en chlore total de la solution de lavage mais également de son pH qui conditionne la formation en proportion significative des espèces  $\text{HClO}$  (acide hypochloreux) et  $\text{ClO}^-$  (ion hypochlorite), indispensables pour la formation des radicaux hydroxyles.

**Mots-clés :** *Membrane, Polysulfone, Hydrophilie, Relations structure-propriétés, Acide hypochloreux, dégradation radicalaire.*

# CHARACTERISATION AND AGEING OF A WATER ULTRAFILTRATION MEMBRANE

## ABSTRACT:

During disinfections, water ultrafiltration membranes are mechanically and chemically stressed. These stresses lead to an early membrane ageing implying a drop of the quality of ultrafiltered water. The aim of this study is to examine the long term behaviour of an ultrafiltration polysulfone hollow fibre in contact with bleach.

After the initial characterisation of the fibre and its main component (polysulfone), we broached water-membrane physical interaction. The sorption behaviour of this asymmetric membrane could be interpreted within a dual mechanism constituted of two simultaneous phenomena: pore filling and water absorption-diffusion in the pore walls. As chemical ageing could induce large modifications on membranes interaction and transport properties, we studied these phenomena via structure-properties relationships.

The bleach-membrane chemical interaction shows a degradation of the polysulfone, in spite its well-known chemical stability. The degradation, which generates an embrittlement of the fibre, occurs by chains scission (determined by Size Exclusion Chromatography) with the hydroxyl radical  $\text{OH}^\bullet$  formed in the bleach solution. These chain scissions take place on the isopropylidene and sulfone groups to form final vinylidene and sulfonate groups respectively. Analytic investigations (IR and proton NMR) show that the degradation of additives happens separately without interfering on the ageing of the PSU but alters the behaviour of the fibre. The lifetime of the fibre depends on the total chlorine concentration of the ageing solution but also on its pH which drives the formation of hypochlorous acid and hypochlorite ion in great proportion, essential condition for the formation of hydroxyl radicals.

**Keywords:** *Membrane, Polysulfone, Hydrophilicity, structure-properties relationships, hypochlorous acid, radical degradation.*

