
Dépôt Institutionnel de l'Université libre de Bruxelles /
Université libre de Bruxelles Institutional Repository
Thèse de doctorat/ PhD Thesis

Citation APA:

Van Volden, O. (2000). *Les membranes d'électrodialyse : propriétés physico-chimiques des membranes monofonctionnelles constituant les membranes bipolaires* (Unpublished doctoral dissertation). Université libre de Bruxelles, Faculté des sciences, Bruxelles.

Disponible à / Available at permalink : <https://dipot.ulb.ac.be/dspace/bitstream/2013/211783/1/e99ae066-5f5b-4f06-ba10-204e4bfdddc1.txt>

(English version below)

Cette thèse de doctorat a été numérisée par l'Université libre de Bruxelles. L'auteur qui s'opposerait à sa mise en ligne dans DI-fusion est invité à prendre contact avec l'Université (di-fusion@ulb.be).

Dans le cas où une version électronique native de la thèse existe, l'Université ne peut garantir que la présente version numérisée soit identique à la version électronique native, ni qu'elle soit la version officielle définitive de la thèse.

DI-fusion, le Dépôt Institutionnel de l'Université libre de Bruxelles, recueille la production scientifique de l'Université, mise à disposition en libre accès autant que possible. Les œuvres accessibles dans DI-fusion sont protégées par la législation belge relative aux droits d'auteur et aux droits voisins. Toute personne peut, sans avoir à demander l'autorisation de l'auteur ou de l'ayant-droit, à des fins d'usage privé ou à des fins d'illustration de l'enseignement ou de recherche scientifique, dans la mesure justifiée par le but non lucratif poursuivi, lire, télécharger ou reproduire sur papier ou sur tout autre support, les articles ou des fragments d'autres œuvres, disponibles dans DI-fusion, pour autant que :

- Le nom des auteurs, le titre et la référence bibliographique complète soient cités;
- L'identifiant unique attribué aux métadonnées dans DI-fusion (permalink) soit indiqué;
- Le contenu ne soit pas modifié.

L'œuvre ne peut être stockée dans une autre base de données dans le but d'y donner accès ; l'identifiant unique (permalink) indiqué ci-dessus doit toujours être utilisé pour donner accès à l'œuvre. Toute autre utilisation non mentionnée ci-dessus nécessite l'autorisation de l'auteur de l'œuvre ou de l'ayant droit.

----- English Version -----

This Ph.D. thesis has been digitized by Université libre de Bruxelles. The author who would disagree on its online availability in DI-fusion is invited to contact the University (di-fusion@ulb.be).

If a native electronic version of the thesis exists, the University can guarantee neither that the present digitized version is identical to the native electronic version, nor that it is the definitive official version of the thesis.

DI-fusion is the Institutional Repository of Université libre de Bruxelles; it collects the research output of the University, available on open access as much as possible. The works included in DI-fusion are protected by the Belgian legislation relating to authors' rights and neighbouring rights. Any user may, without prior permission from the authors or copyright owners, for private usage or for educational or scientific research purposes, to the extent justified by the non-profit activity, read, download or reproduce on paper or on any other media, the articles or fragments of other works, available in DI-fusion, provided:

- The authors, title and full bibliographic details are credited in any copy;
- The unique identifier (permalink) for the original metadata page in DI-fusion is indicated;
- The content is not changed in any way.

It is not permitted to store the work in another database in order to provide access to it; the unique identifier (permalink) indicated above must always be used to provide access to the work. Any other use not mentioned above requires the authors' or copyright owners' permission.

D 02895



Université Libre de Bruxelles

Faculté des Sciences

Olivier VAN VOLDEN

MEMBRANES D'ELECTRODIALYSE

Propriétés physico-chimiques
des membranes monofonctionnelles
constituant les membranes bipolaires

Thèse déposée en vue de l'obtention
du grade légal de docteur en sciences

2000

The logo of the Université Libre de Bruxelles (ULB) is displayed in a stylized, bold, sans-serif font. It is positioned in the upper left quadrant of the page, within the top-left rectangle created by a horizontal and vertical line.

Université Libre de Bruxelles

Faculté des Sciences

OLIVIER VAN VOLDEN

MEMBRANES D'ELECTRODIALYSE

Propriétés physico-chimiques
des membranes monofonctionnelles
constituant les membranes bipolaires

Thèse déposée en vue de l'obtention
du grade légal de docteur en sciences

2000

remerciements

Permettez-moi tout d'abord de remercier Mr le professeur H. Hurwitz de m'avoir accueilli dans son unité de recherche afin d'y réaliser ce travail et d'avoir ainsi contribué à développer des aptitudes professionnelles et personnelles dont une certaine perception des relations humaines.

Mes collègues au sein du LATEM m'ont apporté le soutien et les remises en question nécessaires à cet épanouissement. Merci à tous.

Ces années ont également été le lieu d'amitiés, de déchirements, de controverses, de compréhensions qui ont modifié ma vision du monde.

Les conflits culturels ont rapidement fait place à une découverte mutuelle que j'ai concrétisé par un voyage au Maroc où j'ai appris à regarder les démons de notre Société sous un éclairage nouveau.

Cette période restera marquée par mes voyages en Suisse au cours desquels j'ai pu apprécier l'amitié de Guenther, HansPeter et Catherine. La découverte de Monte Verita (Locarno) a pris, pour moi, une signification toute particulière avec son cortège de symboles culturels, politiques, sociaux, psychologiques et scientifiques.

Permettez-moi de remercier l'IRSIA, le FRIA, la fondation David et Alice Van Buuren et la fondation Louis Roland Schnek pour leur soutien financier.

Merci à Solvay s.a. et à la Société Royale de Chimie pour leur confiance.

- ✓ un crayon 4B
- ✓ une gomme qui ne gomme rien
- ✓ une feuille de papier glacé
- ✓ une idée



TABLE DES MATIERES

O INTRODUCTION	
I. Introduction	
1. Les enjeux de société associés aux techniques de séparation	1
2. L'homme et l'eau	3
3. Purification de l'eau : du sable aux polymères	5
4. La situation actuelle des ressources en eau	7
5. Références	10
II. Contexte de la recherche	11
III. Membranes et procédés	
1. Les techniques de séparation à membrane	13
2. Références	16
1 ELECTRODIALYSE	
I. Electrodialyse	
1. Introduction	17
2. Nature des membranes	21
3. Classement des membranes	25
4. Références	26
II. Concepts théorique généraux	
1. Définitions	27
2. Le potentiel de diffusion	28
3. Le potentiel de Donnan	31
4. Le nombre de transport	33
5. Références	34
III. Propriétés : courbes intensité-potentiométriques	
1. Membranes monofonctionnelles	35
2. Membranes bipolaires	37
3. Théorie de la dissociation de l'eau	38
5. Références	42
IV. Propriétés : mesures de conductivité	
1. Introduction	43
2. Techniques de mesures de conductivité	44
3. Références	46
2 MATERIEL ET METHODES	
I. Introduction	47
II. Techniques spectroscopiques	
1. Techniques à transmission	48
2. Spectroscopie d'émission Raman	50
3. Spectrophotomètres et échantillonnage	54
4. Références	60
III. Techniques calorimétriques	

1. Calorimétrie différentielle et techniques similaires	61
2. Thermogravimétrie	62
3. Références	62
IV. Techniques électrochimiques	
1. Mesures à courant nul	63
2. Mesures sous courants continus	65
3. Mesures sous courants alternatifs	69
4. Références	71
V. Réacteurs de synthèse	
1. Réacteurs	72
2. Autres traitements	74

3 SYNTHÈSE

I. Introduction	
1. Matériaux	75
2. Modification - fonctionnalisation - échange	76
3. En résumé	78
4. Références	79
II. Réactions de chlorosulfonation	
1. Chlorosulfonation aliphatique	80
2. Chlorosulfonation aromatique	81
3. Références	85
III. Chlorosulfonation des polymères	
1. Chlorosulfonation du polyéthylène	86
2. Chlorosulfonation du polystyrène	87
3. Références	89

4 MODIFICATION

greffage du styrène dans l'ETFE

I. Introduction	90
II. Etude par spectroscopie infrarouge à transmission	
1. Matrices en ETFE	92
2. Greffage du styrène	94
3. Greffage du divinylbenzène	95
4. Greffage du styrène et du divinylbenzène	96
5. Références	97
III. Etude par spectroscopie infrarouge de surface	
1. Matrices en ETFE	98
2. Greffage du styrène	100
3. Greffage du divinylbenzène	100
4. Greffage du styrène et du divinylbenzène	101
5. Interprétation	102
IV. Etude par spectroscopie d'émission Raman	
1. Matrices en ETFE	103

2. Solutions de styrène et divinylbenzène	104
3. Greffage du styrène	108
4. Greffage du divinylbenzène	109
5. Greffage du styrène et du divinylbenzène	110
6. Références	113
V. Cinétique de greffage étudiée par méthodes spectroscopiques	
1. Cinétique de greffage	114
2. Copolymérisation du styrène et du divinylbenzène	118
3. Modèle cinétique	119
4. Application du modèle	121
5. Références	121
VI. Discussion des modifications observées par spectroscopie	
1. Propriétés des films non greffés	122
2. Propriétés des monomères	124
3. Propriétés des matrices greffées	126
4. Références	131
5 FONCTIONNALISATION	
introduction de groupes précurseurs de sites ioniques	
I. Chlorosulfonation photochimique du polyéthylène	
1. Faits expérimentaux	132
2. Caractéristiques particulières de la chlorosulfonation de Reed	134
II. Chlorosulfonation chimique du polyéthylène	
1. Faits expérimentaux	137
2. Capacités d'échange	139
III. Chlorosulfonation de l'ETFE - g - styrène	
par l'acide chlorosulfonique	
1. Systèmes modèles	141
2. Faits expérimentaux	144
IV. Cinétique de chlorosulfonation du polyéthylène	
1. Chlorosulfonation photochimique	147
2. Chlorosulfonation chimique	149
V. Effets des étapes de rinçage	
1. Effet de l'éther	153
2. Effet du méthanol	155
VI. Discussion des chlorosulfonations du polyéthylène et	
de l'ETFE greffé styrène	
1. Identification spectroscopique de la chlorosulfonation	158
2. Chlorosulfonation du polyéthylène par voies photochimique	
et chimique	161
3. Chlorosulfonation de l'ETFE greffé styrène par voie chimique	167
4. Références	169

6 ECHANGE

génération de sites ioniques

I. Hydrolyse (MEC)

1. Faits expérimentaux sur le polyéthylène	170
2. Faits expérimentaux sur l'ETFE - g - styrène	172
3. Cinétique d'hydrolyse sur le polyéthylène	174
4. Cinétique d'hydrolyse sur l'ETFE - g - styrène	177
5. Caractéristiques particulières de l'hydrolyse sur polyéthylène	178
6. Effets du contre-ion sur le groupe sulfonate	180
7. Taux de gonflement dans les membranes cationiques	181
8. Références	184

II. Discussion des caractéristiques de l'hydrolyse

1. Mécanisme d'hydrolyse dans l'ETFE - g - styrène	185
2. Mécanisme d'hydrolyse dans le polyéthylène	187
3. Effets des contre-ions	189
4. Hydratation des membranes	192
5. Références	194

III. Amination et quaternisation (MEA)

1. Introduction	195
2. Amination du PE-SO ₂ Cl photochimique	196
3. Amination du PE-SO ₂ Cl chimique	199
4. Quaternisation	201
5. Capacités d'échange	203
6. Dégradation des échangeurs anioniques	203
7. Références	204

7 CARACTERISATION

I. Microscopie

1. Greffage du styrène - divinylbenzène sur l'ETFE	205
2. Chlorosulfonation de l'ETFE greffé	205
3. Chlorosulfonation du polyéthylène	208

II. Nombre de transport

209

III. Calorimétrie différentielle

1. Introduction et protocole	211
2. Matrices en ETFE	212
3. ETFE greffés	214
4. Polyéthylène	219
5. Thermogravimétrie	225
6. Références	226

IV Conductivité	
1.Introduction	227
2.Conditions expérimentales	227
3.Circuits équivalents	231
4.Membranes en polyéthylène synthétisées par voie photochimique	234
5.Membranes en polyéthylène synthétisées par voie photochimique	235
6.Membranes en ETFE greffées styrène	235
7.Références	237
V.Courbes intentiopotentiométriques	
1.Techniques de mesures	238
2.Membranes cationiques	243
8 DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION	
I.Discussion générale	246
1.Caractérisation	247
2.Synthèse	247
3.Hydrolyse	250
II.Conclusion	251
A ANNEXES	
1.Tables spectroscopiques	a
2.Spectres de références	f
2.Définitions IUPAC	i

RESUME

Les procédés d'électrodialyse à membranes monofonctionnelles et bipolaires constituent des techniques indispensables à l'économie d'eau et à la production d'eau potable. Des études fondamentales et appliquées portant sur ces électromembranes sont nécessaires afin d'améliorer leur rentabilité. Les membranes bipolaires (MBP) sont constituées d'une membrane échangeur cationique conjointe à une membrane échangeur anionique. Ces membranes bipolaires dissocient l'eau en présence d'un catalyseur efficace. La théorie de la dissociation de l'eau dans les membranes bipolaires montre que ce sont essentiellement les propriétés physico-chimiques des deux membranes monofonctionnelles qui déterminent le comportement global du fonctionnement des MBP. Dans ce cadre, notre travail s'est attaché à caractériser au plan de la structure moléculaire et des propriétés physico-chimiques plusieurs membranes monofonctionnelles obtenues selon des procédés contrôlés de fabrication. Nous avons traité en parallèle la synthèse des membranes échangeurs d'anions (MEA) et de cations (MEC) réalisées sur deux matrices de nature différente, le polyéthylène haute densité (PEHD) et le éthylène-tétrafluoroéthylène (ETFE). Nous avons adopté une approche qui repose sur l'adjonction de plusieurs techniques spectroscopiques (infrarouge à transmission, de surface et émission Raman) et de techniques classiques (conductimétrie, courbes intentiopotentiométriques, taux de gonflement, calorimétrie différentielle à balayage). A ce titre, le recours à la spectroscopie d'émission constitue un volet original de ce travail.

Par cette approche, nous avons entrepris une étude systématique des mécanismes de greffage du styrène dans l'ETFE, des propriétés des voies de chlorosulfonation appliquées aux matrices PEHD et ETFE greffé styrène et des caractéristiques de l'hydrolyse des sites chlorosulfonés. Nous avons montré l'influence considérable de la matrice et du choix des voies de synthèse lorsqu'il s'agit d'atteindre les comportements électrochimiques souhaités des membranes échangeurs d'ions. Les caractéristiques des membranes sont tributaires de l'état de surface, du taux de gonflement, de la nature et de la distribution des sites. Les différences chimiques entre les matrices et entre les mécanismes réactionnels intervenant au cours des étapes de greffage et de chlorosulfonation affectent considérablement les propriétés des membranes en particulier en ce qui concerne l'allure des spectres d'impédance à courant nul. Le travail a permis une description cohérente du mécanisme d'hydrolyse en relation avec les propriétés physico-chimiques de l'ETFE et du PEHD qui repose sur des structures par ponts hydrogènes.

ELECTRODIALYSE

I. ELECTRODIALYSE

1. Introduction
2. Nature des membranes
3. Classement des membranes
4. Références

II. CONCEPTS THEORIQUES GENERAUX

1. Définitions
2. Le potentiel de diffusion
3. Le potentiel de Donnan
4. Le nombre de transport
5. Références

III. COURBES INTENTIOPOTENTIOMETRIQUES

1. Membranes monofonctionnelles
2. Membranes bipolaires
3. Théorie de la dissociation de l'eau dans les membranes bipolaires
4. Références

IV. CONDUCTIVITÉ DES MEMBRANES

1. Introduction
2. Techniques de mesures appliquées aux membranes
3. Références



INTRODUCTION

I. INTRODUCTION

1. Les enjeux de sociétés associés aux techniques de séparation
2. L'homme et l'eau
3. Purification de l'eau : du sable aux polymères
4. La situation actuelle des ressources en eau
5. Références

II. CONTEXTE DE LA RECHERCHE

III. MEMBRANES ET PROCÉDES

1. Les techniques de séparation à membranes
2. Références

I. INTRODUCTION

1. Les enjeux de société associés aux techniques de séparation

"Vue de loin, la planète Terre séduit par son agréable couleur bleue, tachetée du blanc cotonneux des nuages, et par l'impression de richesse et d'opulence qu'elle dégage..."

En débutant ainsi son article [1], Ignacio Ramonet nous confronte au paradoxe du paradis tellement recherché et à notre ignorance à le gérer. *"A l'échelle de la planète", écrit-il, "ce sont plus de deux milliards de tonnes de déchets industriels solides et près de 350 millions de tonnes de détritux dangereux... qui sont engendrés chaque année..."* Ces chiffres laissent un goût amer, d'autant qu'ils sont essentiellement le fruit de la vie menée dans les sociétés industrialisées.

Qui plus est, une denrée indispensable, l'eau, subit la pollution engendrée par l'agriculture, l'industrie et le non-traitement des eaux usées. Ce n'est pas le seul problème qui concerne l'eau : *"Entre 1960 et 2025, la ressource en eau par personne sera passée de 3430 mètres cubes à 667. Le seuil d'alerte est fixé à 2000 mètres cubes..."* [1]. Ce seuil représente la quantité nécessaire et indispensable à la vie et à l'hygiène de tout habitant.

Le principal enjeu est l'accès à l'eau [2]. Considérée comme un bien acquis dans notre société occidentale, elle n'en demeure pas moins un bien inaccessible pour une grande partie de la population de la Terre. Sommes-nous vraiment à l'abri de la pénurie ou d'une chute de la qualité de l'eau?

"...En fait, l'eau douce ne représente que 3% des eaux du globe. Si on exclut celle immobilisée dans les glaciers, les calottes polaires et les aquifères profonds, il reste à la disposition de tous les êtres vivants le 1% des eaux douces accessibles des lacs, de l'atmosphère, des fleuves et des rivières. ... un homme sur cinq est privé d'eau potable saine et la moitié de l'humanité ne dispose pas d'un réseau d'assainissement adéquat... Si la population du globe a été multipliée par trois au cours de ce siècle, la demande en eau douce, elle, a été multipliée par sept, et la surface des terres irriguées par six..." [3].

"La rareté croissante de l'eau douce est actuellement un obstacle majeur à la production alimentaire, à la santé des écosystèmes, à la stabilité sociale et à la paix entre les nations..." Et les exemples illustrant cette source de conflits ouverts ou potentiels ne manquent pas : *"Israël et ses voisins arabes sont toujours aux prises à cause des eaux du Jourdain, du Litani et du château d'eau du Golan. Le plus grand réseau d'irrigation du monde se trouve au Pakistan et dépend de l'Indus, dont le bassin se situe en Inde..., les Etats Fédérés, aux Etats-Unis et en Inde, s'opposent sur la répartition*

des ressources en eau... La pénurie d'eau pourrait donc engendrer des modifications structurelles géographiques des Etats. [4]

Dans une économie de marché à l'échelle planétaire, deux définitions sociales de l'eau s'opposent :

1. *Cette ressource rare, essentielle à la vie, doit être considérée comme un trésor naturel faisant partie de l'héritage commun de l'humanité.*
[Frederico Mayor, directeur général de l'UNESCO, Water and civilization, Actes du 1^{er} Forum mondial de l'eau, Elsevier Science, Oxford, 1997]
2. *Il faut une approche plus orientée vers le marché pour gérer les fournitures d'eau, et l'eau doit être une marchandise dont le prix est fixé par l'offre et la demande.*
[Paul Lewis, UN report warns of problems over dwindling water supplies, The New York Times, 20 janvier 1997 & Leyla Boulton, "Developing world needs help from water companies", Financial Times, Londres 17 avril 1997]

Les besoins en eau des pays peu équipés en dispositifs de distribution d'eau potable conduisent ces nations à utiliser une partie de leurs ressources énergétiques importées (pétrole) à faire bouillir l'eau. La disponibilité d'eau "propre" est dès lors directement liée à la valeur du pétrole. Ainsi, en 1990, l'épidémie de choléra qui s'est propagée du Pérou à toute l'Amérique du Sud résulte d'une augmentation du prix du pétrole domestique.

Cependant, des solutions existent et sont déjà mises en œuvre dans le monde. *"Les ressources disponibles pourraient cependant être utilisées beaucoup plus efficacement par réduction de la contamination et de l'évaporation dans les réservoirs, par le recyclage, l'entretien des réseaux, la lutte contre le gaspillage, la culture de variétés moins exigeantes en eau ou plus tolérantes au sel."* Le dessalement de l'eau de mer n'est possible, pour le moment, que dans certains pays (où l'énergie est très bon marché). Mohamed Sid-Ahmed constate [5] *"il est ridicule que nous soyons encore incapables de séparer à bas prix le sel de l'eau de mer"*, ce qui se justifie puisque *"Certes séparer le sel de l'eau ne pose pas de problème. Ce qui est difficile, c'est, après les avoir séparés, de retenir l'eau et non le sel"*.

L'Agenda 21 de la conférence de Rio de 1992 et la session spéciale de l'ONU consacrée à l'eau en 1997 recommandent que *"l'évaluation de l'eau se fasse dans le contexte des implications sociales et économiques de la ressource"*, cette évaluation devant *"refléter la satisfaction des besoins de base"*. De plus, recommandation est faite d'accorder *"la priorité absolue aux graves problèmes d'eau douce auxquels sont confrontées de nombreuses régions du globe... à des modes de production agricole et industrielle plus évolués et plus économes en eau... à initier une approche stratégique pour la mise en œuvre de tous les aspects de l'usage durable de l'eau douce pour les buts sociaux et économiques."*

L'eau source de conflits [5] peut accélérer la prise de conscience qui devrait amener à réaliser un projet écologico-politique révolutionnaire, digne du XXI^{ème} siècle... substituant l'abondance à la

pénurie". En effet, "Selon des experts du ministère égyptien de l'électricité, trois rangées de miroirs concaves s'étendant de Casablanca (Maroc) à Rafah (confins du Sinaï) pourraient capter quatre fois l'énergie électrique actuellement consommée en Europe. La majeure partie de cette énergie pourrait être consacrée au dessalement de l'eau de mer".

Enfin, cette description éco-géopolitique de l'eau dans le monde ne serait complète sans le Manifeste de l'eau, pour un contrat mondial, rédigé par Ricardo Petrella.[6]

2.L'homme et l'eau

Les méthodes de séparation [7] se présentent plus comme des techniques que comme une science. Pendant près de 20 siècles, les relations entre sciences et techniques sont très fragmentaires. Peu d'exemples existent pour lesquels la découverte scientifique a conduit au développement d'une technique. Ce n'est qu'à partir du XIX^{ème} siècle, que les échanges entre sciences et techniques commencent à augmenter. Le développement de l'industrie chimique en est le plus bel exemple puisqu'elle résulte des découvertes des organiciens du début du XIX^{ème} siècle. Dès le début du XX^{ème} siècle, la recherche scientifique au pouvoir créateur devient à son tour principale initiatrice. Toutefois, dans tous les cas, les inventions n'auraient pas pu être exploitées aussi rapidement et aussi efficacement sans les ressources scientifiques. Ainsi l'approvisionnement en eau et sa qualité n'ont cessé d'évoluer de l'époque Antique à nos jours. (Tab. 1)

époque	50 av. JC	1000 ap. JC	1830	1935
Rome	750	1100	950	550

Tab. 1 Approvisionnement en eau publique / litre par tête et par jour

Les sources d'eau [8] de l'Antiquité sont les puits, les sources naturelles, les rivières et l'eau de pluie. Cette dernière posséda la meilleure réputation de qualité et fut utilisée dans les boissons, le nettoyage et la fabrication de colorants. L'eau fut conservée dans des trous d'eau de pluie, des cavernes, des citernes et des bassins. Un vaste réseau (en zone urbaine) de tuyaux et de réservoirs assura la distribution de l'eau. Les tuyaux furent réalisés préférentiellement en bois ou en pierre. Le réseau secondaire utilise la terre cuite, le plomb, le bronze ou l'argent selon le degré de richesse des habitations desservies. La force motrice qui préside à la distribution est la gravité.

La distribution de l'eau [8] va bénéficier de développement technique majeur tel que le siphon (dû à Heron), les aqueducs, les barrages (730 av. JC) et les châteaux d'eau. Les citernes sont utilisées dans l'Egypte de Ramses II (1300 av. JC). La naissance des aqueducs remonte au Nouvel Age de Pierre (1000 av. JC Arabie, 300 av. JC Inde). Les Grecs adaptèrent des techniques connues au Proche-Orient (aqueduc) et les perfectionnèrent en y adaptant les siphons. Les Romains vont considérablement améliorer ce système en y introduisant les châteaux d'eau et en développant les réseaux de distribution. Non seulement, la qualité de la vie s'en trouve améliorée mais la construction d'œuvres hydrauliques constituent également un enjeu politique majeur. En effet, la gestion de l'eau voit se développer une Commission sur l'eau. Une série de responsables, édiles et consuls, édictent

des règles concernant l'eau au sens large de l'exploitation à la consommation, en passant par la gestion des réseaux de distribution (Tab. 2).

Différents auteurs [8-9] décrivent ces évolutions. Pline, dans Histoire naturelle, rapporte les propriétés de l'eau. Vitruvius consacre le huitième de ces dix livres à l'eau. Des propriétés de celle-ci aux réalisations techniques (aqueducs, puits, citernes, ...), cet auteur semble cependant très sélectif et omet les bains, les siphons, les travaux d'eau, ...

La purification de l'eau [8-9] ne fait pas intervenir de traitement chimique mais elle a toutefois été étudiée. Hippocrate, Galen et Vitruvius insistèrent sur la nécessité d'obtenir de l'eau propre, et à ce titre, dénoncèrent l'utilisation du plomb dans les tuyauteries et les citernes.

Empereur				17.1%	
Privé (maisons et industries)				38.6%	
Secteur public	casernes	2.9%			100%
	bâtiments officiels	24.1%			
	bâtiments publics et théâtres	3.9%			
	citernes et fontaines	13.4%	44.3%		

Tab. 2 Rome antique : l'eau par secteur d'activité

Vitruvius [8-9] décrit les techniques de purification. "L'eau est aspergée sur un récipient en bronze de Corinthe (alliage or - argent - cuivre) ou un autre bronze de qualité. L'eau peut être bouillie dans un récipient en cuivre et reposée. Le test de qualité est de retrouver ou non du sable au fond du récipient. Il est également bien connu que l'eau qui a servi à la cuisson des légumes est propre à la consommation (Hippocrate). L'adjonction de vin concentré permet également d'augmenter la qualité de l'eau. Aristote décrit également les techniques de filtration : filtration au travers d'une poterie poreuse constituée de zéolite et de terre glaise ou au travers de laine ou de mèche.

En 50 av. JC [8], Atheneos d'Attalia écrit le "Livre de la Purification de l'Eau". Les techniques décrites vont de la percolation de l'eau de mer dans des galeries souterraines d'Egypte ou au travers de sable à l'addition de Sel (Pallodius), d'herbes possédant des effets adoucissants tel le laurier, et l'effet purifiant du bronze.

En Inde [7], les réseaux de bassins d'irrigation et de bains pour la population sont extrêmement développés. Dès la protohistoire, les populations de ces régions développèrent digues, canaux et réservoirs. Le Monde musulman est le lieu d'un développement considérable des réseaux d'adduction basé sur les techniques antiques. Des aqueducs souterrains et des bassins sont construits en Perse. Des jardins irrigués importants sont réalisés entre autres à Antioche.

Au Moyen Age [7], la priorité est mise sur l'organisation de l'espace. Les systèmes d'eau sont réduits : recueil d'eau de pluie, fontaines publiques, pas ou peu de conduites particulières. Seules les établissements religieux disposent d'un réseau rudimentaire d'adduction et d'assainissement. Le

Moyen Age constitue clairement un recul par rapport aux réalisations du monde Antique. L'importance de l'approvisionnement conduit les responsables locaux à entretenir les constructions romaines.

Le contrôle et l'administration de l'eau [8] vont considérablement souffrir de la diminution de l'autorité centrale, suite à la chute de l'Empire Romain. Les populations sont contraintes de retourner aux systèmes primitifs d'approvisionnement : les rivières, les puits, les sources.

La proximité des puits et des latrines dans les villages et les villes expliquent, entre autres, la rapide propagation des épidémies pendant cette période. L'administration de l'eau est essentiellement dans les mains du clergé.

Dès le X^{ème} siècle [7], des travaux importants sont entrepris en vue de construire des digues de retenue d'eau de mer, des écluses afin de permettre la navigation et le drainage des marécages. Peu de choses sont connues sur cette période bien que des développements importants aient eu lieu dans les domaines du terrassement (sans brouette), du colmatage et du nivellement.

Les techniques d'irrigation [7] sont immobiles depuis la chute de l'Empire Romain et redécouvertes avec les invasions arabes. Des travaux hydrauliques importants sont réalisés pour contribuer à l'essor des industries locales en fournissant une nouvelle force motrice.

Vers le XIV^{ème} siècle [8], les villes flamandes prennent conscience de l'importance de la qualité de l'eau et édictent une série de lois : Lois de Santé Urbaines (1388). La distribution de l'eau passe progressivement dans les mains des nobles et de marchands.

Les progrès du XV^{ème} - XVIII^{ème} siècle [7] en matière d'adduction et d'irrigation par l'avènement des techniques de pompes restent faibles, essentiellement à cause des coûts engendrés. L'essentiel des investissements porte sur la réparation et l'amélioration des systèmes existants en augmentant le nombre de fontaines et de châteaux d'eau. Progressivement, les pompes remplacent les roues dont peu sont en fonte. La distribution est continue bien que les robinets et les systèmes d'arrêt à flotteur et trop plein existent déjà.

Dès 1725, les conduites en pierre ou en bois sont remplacées par des conduites en fonte. Les vannes et les robinets sont diffusés largement dès 1840. La distribution de l'eau qui est un produit bon marché, se voit partiellement limitée par l'apparition des compteurs d'eau (1860-1880) afin d'endiguer les gaspillages.

La qualité de l'eau devient une préoccupation et dès le milieu du XIX^{ème} siècle, on dispose d'une série de techniques. Le siècle précédent pratiquait la floculation par l'acide sulfurique, et les sels de chaux et la magnésie sont couramment utilisés dès 1850. Typiquement, la maîtrise de la qualité de l'eau suit les développements de la chimie analytique.

La découverte de la bactériologie à la fin du siècle ainsi que les épidémies de choléra attirent l'attention sur la nécessité de filtrer l'eau au travers de sable ou d'argile, mais également sur le choix du lieu de captage de l'eau. En effet, celle-ci est essentiellement prélevée en aval des cités. La chimie

analytique a permis de choisir rationnellement des sites de captage à l'extérieur des zones urbaines. Les réseaux d'assainissement, souvent à ciel ouvert, sont déplacés en sous-sol dès 1845. A la fin du siècle, apparaît la nécessité d'épurer les eaux usées.

3.Purification de l'eau : du sable aux polymères

3.1.Eau potable [10]

L'eau source de vie a, de tout temps, constitué un vrai problème quant à sa qualité et sa conservation. A l'époque d'Aristote, mort en 322 avant notre ère, on savait que *"l'eau de mer est rendue potable par distillation"*. Et pourtant, personne n'a semble-t-il songé à exploiter cette découverte. Le repos constitue le premier procédé visant à dépouiller l'eau de ses impuretés qui en altèrent la qualité. Par la suite, l'eau trouble est passée au travers d'une couche de sable, de gravier ou d'une pierre poreuse. Le sable a été utilisé par les Romains, la pierre par les anciens Japonais et les Egyptiens. En Afrique, les éponges sont utilisées aux mêmes fins. Les populations d'Asie Mineure se servaient de peaux de mouton pour filtrer les eaux troubles. Ainsi, l'emploi de la plupart des techniques dépuratoires utilisées depuis le milieu XIXème siècle remonte à une époque très ancienne. Le principe général consiste à faire passer l'eau à travers des couches successives de matières diverses. L'explosion de ces techniques coïncide avec l'avènement de la machine à vapeur, à la fois à usage domestique et public.

3.2.Conservation de l'eau [10]

Le développement des voyages maritimes a fortement contribué à résoudre le problème de la conservation de l'eau potable. Au XVIème et au XVIIème siècle, les Hollandais croyaient obtenir ce résultat en ajoutant de l'acide sulfurique à leur eau. Au XVIIIème, on proposa sans plus de succès de soufrer les tonneaux, de les imbiber d'eau de chaux ou encore d'y placer des morceaux de chaux vive,... En 1790, le chimiste allemand Tobie Lowitz fournit la solution définitive en mettant en évidence les propriétés antiseptiques et désinfectantes du charbon. L'eau ainsi épurée se conserve indéfiniment dans des tonneaux charbonnés ou des vases métalliques.

3.3.Le développement industriel

Au XIXème siècle, l'industrialisation permet de développer les procédés à contre-courants. Dans le cas de l'électrodialyse, c'est le développement conjoint de l'électricité et des polymères qui lui assure son succès. En effet, en concentrant les sels, l'électrodialyse permet de réaliser le processus inverse de la dialyse. Ce processus est thermodynamiquement défavorable et l'électricité produit la force motrice.

Le développement de l'électrodialyse coïncide, comme de nombreuses autres technologies, avec l'épanouissement de la société des années 50-60. Ces années ont été le lieu de la reconstruction, de la conquête spatiale et l'avènement du confort. Ces deux derniers aspects

requièrent des produits de haute pureté ou de concentration élevée. La liste des applications dans lesquelles les membranes sont utilisées est longue et l'électrodialyse va s'imposer dans un certain nombre d'entre elles. Par exemple, la nécessité de produire des énergies à faibles volumes dans les applications spatiales va induire le développement des piles à combustibles dans lesquelles, les membranes échangeurs ioniques sont indispensables.

Comme nous l'avons montré précédemment, les enjeux concernant l'eau potable ne pourront se réaliser outre les décisions politiques sans développements technologiques qui pourront résoudre à la fois le problème de pollution des eaux mais également celui de sa production au départ d'eau de mer.

C'est sans surprise que parmi les laboratoires ayant consacré le plus de moyens intellectuels et financiers à la production d'eau potable et par conséquent au développement des membranes, on retrouve la Ben Gurion University, Neguev, Israël. Le Japon, dont les réserves d'eau potable sont réduites de part sa grande densité de population exploite l'eau de mer comme source. L'Arabie Saoudite et le Koweït font de même, tirant du pétrole l'énergie nécessaire au dessalement. Ces pays ont comme point commun une richesse financière élevée. Les enjeux de l'eau dirigent inévitablement la recherche vers le développement de membranes à faible coût énergétique et de production.

D'autre part, dans les régions industrialisées, les réserves d'eau potable sont également en baisse mais sont surtout polluées par une agriculture intensive dont les conséquences ne sont pas encore complètement évaluées. La maîtrise de la qualité des effluents tant industriels qu'agricoles ou domestiques conduit la recherche au développement de membranes spécifiques à chacun de ces problèmes.

Face à ces deux problèmes, bien que nécessitant une source d'énergie et donc un coût, l'électrodialyse, conjointement à d'autres techniques à membranes, permet et permettra le recyclage de l'eau et la production d'eau potable.

4. La situation actuelle des ressources en eau

4.1. L'Europe

L'Agence Européenne pour l'Environnement [11] fournit des données récentes qui permettent d'apprécier les évolutions de 1980 à 1995. Notons que la présentation de ces résultats est nettement plus complexe que celle de leurs homologues américains. Des renseignements tels que la qualité de l'eau sont estimées pour chaque pays selon des critères qui lui sont propres et ne permettent pas d'apprécier l'état actuel de la situation à l'échelle européenne. Signalons toutefois que les plus gros pollueurs estimés sont l'agriculture et les ménages. Ces études européennes ne semblent pas non plus tenir compte de lieux de convergence de pollution. Evidemment, la pollution de la Meuse ou du Rhin, aux Pays-Bas est nettement plus importante que la pollution du bassin hydrographique suédois dans le Golfe de Botnie. L'Europe est néanmoins sensible aux problèmes liés à l'eau.

Globalement, l'Agence constate que la demande en eau des secteurs urbains, agricoles et industriels est supérieure aux ressources. Les fuites constituent une perte moyenne de 30% pouvant s'étendre jusqu'à 80% dans certaines villes. Les sources nécessaires aux grandes villes européennes sont surexploitées entraînant un coût élevé et une réhabilitation lente. Les stocks d'eau sont soumis à des pressions industrielles et agricoles.

La demande en eau est passée de 100 km³ par an à 675 km³ par an de 1950 à 2000. Les demandes les plus fortes proviennent des industries et des milieux urbains. De plus les besoins et les ressources sont inégalement répartis au sein de l'Europe, en fonction des sols et du développement économique local.

4.2. Les Etats Unis d'Amérique

L'Agence Fédérale du Suivi Géologique [12] analyse de manière régulière l'évolution de la consommation (Fig. 1) et des ressources en eau (Fig. 2) des USA.

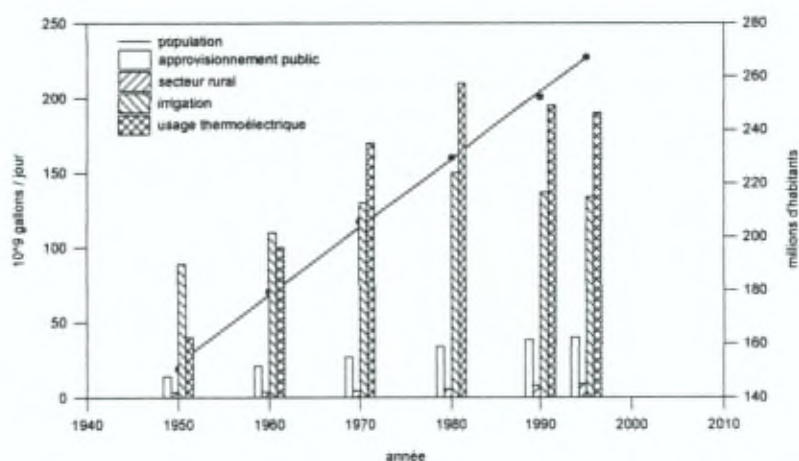


Fig. 1 Consommation d'eau sur le sol des USA

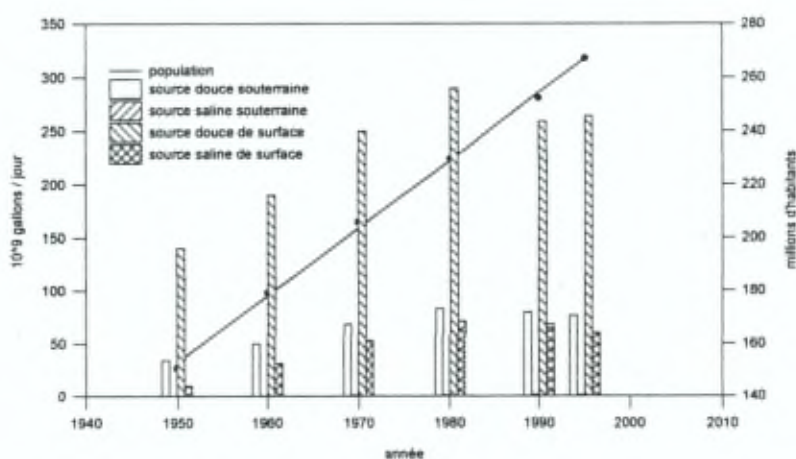


Fig. 2 Evolution des ressources en eau aux USA

Le dernier rapport date de 1995. Il met en évidence que l'essentiel de la consommation est dû à l'irrigation et à la production d'énergie thermoélectrique. Les USA disposent de quantités importantes en eau douce de surface dont l'état précaire a conduit à un contrôle dès le milieu des années 80.

4.3. La gestion des ressources

La gestion de l'eau illustre notre Histoire. Comme nous l'avons vu, différentes Sociétés ont développé des réseaux de distribution, d'irrigation et d'assainissement. La disparition de certaines Sociétés a mis entre parenthèses des progrès techniques au cours de l'Histoire, mais toutes ont tenté ces développements. Ils ont permis à une fraction de plus en plus importante de la population d'accéder à des ressources d'eau de qualité croissante, à des systèmes plus performants de production alimentaire et à une approche simple de la gestion des déchets.

A l'aube du XXI^{ème} siècle, nous découvrons notre planète en prenant conscience de sa dimension finie. Notre perception des enjeux liés à la gestion de l'eau est faussée par la quantité importante d'eau dont est recouverte la Terre (sept dixièmes). Et pourtant, seul un pour cent de l'eau de la planète est relativement facile à exploiter.

L'eau est nécessaire à la vie. L'accès à l'eau est donc d'un droit fondamental au même titre que de disposer de ses droits civiques, de ses droits à la connaissance et à la santé, et de son droit au travail. Le programme Vision21 de l'UNESCO [13] propose une charte qui lie hygiène, approvisionnement en eau potable et assainissement des eaux usagées. Ce programme prévoit la réalisation de ces objectifs pour tout être humain pour l'année 2025. L'eau est également un facteur déterminant dans l'hygiène de vie. Il est donc impératif de ne pas limiter de manière drastique sa distribution car l'économie faite conduirait à des conséquences sanitaires catastrophiques.

Nous sommes donc confrontés à un défi qui repose sur un paradoxe planétaire. Nous disposons d'un pour cent d'eau potable et nous devons permettre à toute la population de la Terre de bénéficier d'une eau de qualité. Afin de gérer au mieux cette ressource, nous devons revoir nos systèmes d'approvisionnement et d'assainissement en augmentant leur rendement sans en modifier les coûts qui confinerait l'eau à un produit de luxe.

Nos évolutions technologiques nous permettent certainement d'exploiter des ressources en eau potable difficile d'accès ou en eau de mer. Cependant, ces procédés nécessitent des quantités importantes d'énergie. Le recours à ces sources se heurte à la crise idéologique en matière d'énergie que nous connaissons dans nos régions. Pourtant, la création et le développement de la gestion des ressources en eau pour tout être humain nécessiteront de l'énergie dont le prix déterminera l'accès à l'eau.

La gestion de l'eau (approvisionnement et assainissement), ses implications individuelles (hygiène) représentent des défis technologiques, économiques et sociaux dont les réalisations permettront à la Terre de demain de bénéficier de cette ressource élémentaire qu'est l'eau.

5. Références

- [1] I. Ramonet, *Ravage de la technoscience*, Manière de voir, Les cahiers du Monde Diplomatique (1998)
- [2] M. Larbi Bouguerra, *Bataille pour l'or bleu*, Monde Diplomatique (novembre 1997)
- [3] *Programme pour la mise en oeuvre de l'Agenda 21 par la 19ème session spéciale de l'Assemblée générale*, Nations Unies, New York (juillet 1997)
- [4] S. Pastel, *Dividing Waters, Food Security, Ecosystem Health and the New Politics of Scarcity*, Worldwatch Paper 132, Washington (septembre 1996)
- [5] M. Sid-Ahmed, *L'eau, facteur de coopération israélo-arabe*, Monde Diplomatique (juin 1998)
- [6] R. Petrella, *Manifeste pour l'eau, pour un contrat mondial*, Editions Labor, Bruxelles (1998)
- [7] M. Daumas, *Histoire générale des techniques*, PUF (1962)
- [8] R.J. Forbes, *Studies in Ancient Technology*, EJ Brill (1955)
- [9] J.W. Humphrey, JP Olseson, AN Sherwood, *Greek and Roman Technology, A Sourcebook*, Routledge, NY (1998)
- [10] W. Maigne, *Dictionnaire des inventions et découvertes*, Larousse (1857)
- [11] *Dobris+3 Report and Water Stress in Europe*, European Environment Agency (1995 - 1997)
- [12] *Water Ressources Survey*, US Geological Survey (1995)
- [13] *VISION 21: A Shared Vision for Hygiene, Sanitation and Water Supply and A Framework For Mobilisation Of Action*, Unesco (1999)

II. CONTEXTE DE LA RECHERCHE

Les développements démographiques, industriels et énergétiques nécessitent de maîtriser l'approvisionnement et la qualité de l'eau. Afin d'éviter l'appauvrissement des sources d'eau douce, il est nécessaire de limiter les rejets et donc de recycler la majeure partie de l'eau utilisée. La qualité de l'eau est donc étroitement liée à la maîtrise de la pollution domestique et industrielle. L'électrodialyse est un procédé de recyclage, d'amélioration de la qualité de l'eau mais également de valorisation de sources salines d'eau potable.

L'électrodialyse est un procédé à membranes dont les aspects théoriques et pratiques recouvrent la Chimie dans sa définition la plus large : chimie des polymères, chimie organique, électrochimie, chimie physique,... Le grand nombre d'approches différentes de la synthèse, de la caractérisation et des applications des membranes engendre une complexité qui marque l'absence de structure de la discipline. Actuellement, l'essentiel de la recherche se focalise sur les applications des procédés et à circonvenir à leurs limites par des solutions d'ingénierie (dérivateur, déstructuration des couches de polarisation, etc....). En particulier, la connaissance de la structure chimique des électromembranes mis à part le Nafion, fait largement défaut. Une approche conduisant simultanément à la synthèse des membranes et à l'implication des conséquences de chaque étape de cette synthèse sur l'évolution de la morphologie du polymère de base se révélerait particulièrement pertinente. Cette approche pourrait être étendue à l'influence de ces propriétés de structure sur les propriétés électrochimiques.

Notre but consiste à proposer une approche unifiée qui lie la synthèse, la connaissance des structures chimiques et la détermination des propriétés électrochimiques des membranes échangeurs d'ions.

Nous avons choisi les matériaux et les méthodes de synthèse en relation avec les systèmes développés au laboratoire. Nous avons donc retenu comme matrices polymères d'électromembranes le polyéthylène haute densité et l'éthylène-tétrafluoroéthylène greffé styrène. Plusieurs méthodes de fonctionnalisation de ces matrices en membranes échangeurs ioniques ou électromembranes, ont été élaborées, caractérisées et comparées.

Les développements de ce travail ont également conduit à étudier le greffage du styrène, la dégradation des échangeurs anioniques et la structure de l'eau dans les membranes d'électrodialyse.

L'analyse des paramètres physico-chimiques des membranes monofonctionnelles ainsi réalisées nous permettra d'améliorer notre compréhension des mécanismes de dissociation de l'eau qui survient dans les membranes bipolaires.

Notre travail a fait largement appel aux techniques de spectroscopie infrarouge à transmission et de spectroscopie d'émission Raman. Cette dernière constitue un volet particulièrement original qui ouvre des perspectives de caractérisations structurales et de suivi des réactions de synthèse. Nous avons également utilisé d'autres méthodes de caractérisations telles que l'impédance électrochimique et la calorimétrie différentielle.

III. MEMBRANES ET PROCÉDES

1. Les techniques de séparation à membrane

osmose	abbé A Nollet	1748
dialyse - perméation de gaz	T Graham	1829 - 1866
lois de la diffusion	AE Fick	1855
pression osmotique	F Raoult, G Pfeffer, J Van't Hoff	1860 - 1887
membranes microporeuses	L Pasteur, H Bechhold, R Zsigmondy	1880 - 1919
lois de distribution des ions	FG Donnan	1911
théorie des charges fixes	T Theorell, KH Meyer, JF Sievers	1935 - 1936
hémodialyse	WJ Kolff	1944
électrodialyse	KH Meyer, W Strauss, W Juda	1940 - 1959
membranes anisotropes, osmose inverse	S Loeb, S Sourirajan	1960

Tab. 1 Historique des découvertes [1]

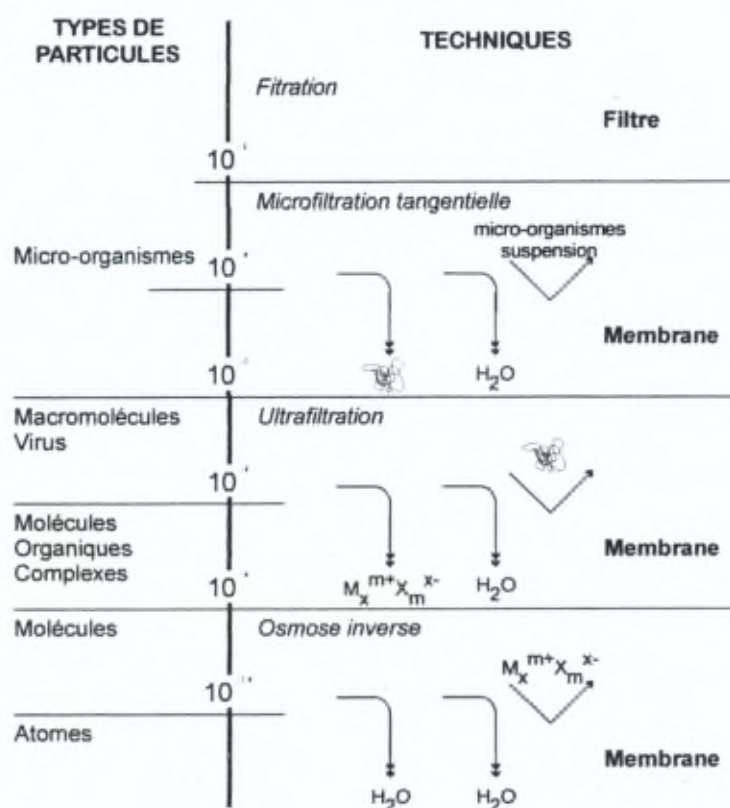


Fig. 1 Techniques de séparation

L'histoire des méthodes de séparation à membranes débute au XVIII^{ème} siècle (Tab. 1) et a été marquée par des découvertes théoriques et pratiques. Le nombre important de techniques de séparation (Fig. 1 - Tab. 2) actuellement utilisée est justifié par la nature des particules à séparer: distillation, évaporation, échangeur d'ions, séparation à filtres ou membranes. Distillation et évaporation sont des techniques encore largement utilisées. Leurs coûts énergétiques et environnementaux poussent à leurs remplacements par les procédés à séparateurs (membranes ou filtres) [2].

Les différentes techniques de séparation se différencient par la nature des membranes, la force électromotrice, les substances retenues et les mécanismes de séparation.

Procédé	Principe de rétention	Force motrice	Composés transférés	Composés retenus
microfiltration	taille	différence de pression de 1 bar	eau, solutés, colloïdes, virus	solides, bactéries
ultrafiltration	taille	différence de pression de 1 à 10 bars	eau et solutés	colloïdes, virus
osmose inverse	diffusion	différence de pression de 5 à 100 bars	eau	suspension, solutés
séparation gazeuse	solubilité / diffusion	différence de pression de 1 à 100 bars	gaz et vapeurs	gaz et vapeurs
pervaporation	solubilité / diffusion	sous vide de 0 à 1 bar	solutés à basse pression de vapeur	solvant et solutés
dialyse	diffusion	gradient de concentration	ions, petites molécules	grandes molécules, solides
électrodialyse	migration	différence de potentiel de 0.2 à 2V	ions	ions

Tab. 2 Techniques de séparation à membranes

Les techniques de microfiltration et d'ultrafiltration s'utilisent généralement dans le monde pharmaceutique et biotechnologique pour la séparation de micro-organismes et des produits de réactions issus de bio-réacteurs. Par extension, l'ultrafiltration permet également la séparation d'émulsions. Actuellement [3], ces procédés sont techniquement très élaborés et l'essentiel de la recherche porte sur l'optimisation des flux et du fractionnement ainsi que sur les modifications des matériaux pour lutter contre le colmatage des pores. Les membranes présentent deux faces chimiquement différentes et sont dites asymétriques.

La recherche dans le domaine de la séparation des gaz a mis en évidence l'importance de la structure des polymères constituant la membrane. La mobilité des chaînes et l'alternance de zones morphologiques différentes inhibent sélectivement les degrés de liberté de rotation de gaz dont les coefficients de diffusion sont proches [3].

L'osmose inverse sert à la purification des eaux usées contenant des micro-organismes, des suspensions, des ions [4]. Ses membranes sont asymétriques, constituées de couches de polymères différents. La compatibilité entre ces phases est actuellement bien établie. La pression importante appliquée sur la membrane permet la diffusion de l'eau au travers des microstructures polymères. Cependant, les membranes souffrent de colmatage de la surface d'échange dans l'ensemble des applications. Cette technique est concurrente de l'électrodialyse pour la déminéralisation des solutions.

La pervaporation [4-5] permet la récupération de composés volatiles. Le principal intérêt de cette technique réside dans la séparation de mélanges azéotropiques tel que eau/dioxane, eau/éthanol, méthanol/acétone. Cette propriété permet la déshydratation des solvants organiques, l'élimination des organiques de l'eau et la séparation d'organiques entre eux. A nouveau [3], l'accent est mis sur la fabrication de membrane polymère de porosité de surface élevée, à structure complexe capables d'éviter les condensations capillaires.

La dialyse et l'hémodialyse servent à l'extraction de sel de l'eau des ions [1]. Ces techniques sont lentes car la force électromotrice du procédé (gradient de concentration) est intrinsèque à la méthode et non pas imposée. Cette technique est peu utilisée dans le monde industriel (coûts importants) mais se révèle indispensable dans le milieu médical. Les membranes sont hydrophiles. La recherche s'oriente actuellement sur la synthèse de membranes présentant une perméabilité élevée et des effets osmotiques réduits [4,6]. Les membranes dites *mosaïques* présentent une alternance régulière de sites ioniques de charges opposées et se révèlent une alternative prometteuse aux membranes usuelles de dialyse. Dans ce cas l'accent est mis sur la maîtrise de la structure du polymère de manière à assurer la plus grande régularité dans l'alternance de sites.

Pour un grand nombre de techniques, la force motrice est issue des différences de pression de part et d'autre de la membrane. Les facteurs déterminant la sélectivité sont aux nombres de trois.

- séparation stérique
- séparation par diffusion et/ou solubilité
- séparation électrique basée sur la charge ionique

La séparation sur base de la taille des particules requiert des membranes ou interphases percées de trous, pores, de dimensions finis. Toute particule de dimensions supérieures au diamètre du pore est retenue.

La diffusion au travers d'une surface se traduit en terme de vitesse et dépend de la différence de gradient de concentration d'une espèce de part et d'autre de la membrane. En utilisant les propriétés de compressibilité des gaz, on favorise la concentration sur l'une des faces de la membrane. La vitesse de diffusion au travers du matériau permet la séparation. Tout en exerçant une telle pression, il est également possible de modifier chimiquement l'affinité de la membrane à un des solutés. Une grande affinité décroît la vitesse de diffusion au travers du matériau. Dans ces cas, la porosité des

membranes ne se décrit plus en termes de dimensions de pores mais plutôt en termes de distribution de chemin, percolation, au sein du polymère ou de la céramique.

Sous l'effet du gradient de concentration en milieux aqueux, il est possible d'échanger sélectivement des ions et des petites molécules en retenant l'eau et les molécules de tailles importantes. Cependant, la présence d'un gradient de concentration en ions engendre une différence de pression osmotique qui contribue au transfert du solvant au travers de la membrane.

En marges des forces motrices, trois groupes de membranes sont à distinguer.

- membranes à distribution de pores de dimensions finies (trous)
- membranes poreuses denses à chemin tortueux (sans trous)
- membranes à sites ioniques

Les membranes se classent en deux grandes catégories selon leur composition physico-chimique :

- ⇒ homogènes : uniformité structurelle et chimique du matériau
- ⇒ hétérogènes : superposition de couches de polymères de nature chimique et de structure différentes (membrane asymétrique)

L'amélioration des procédés de séparation pousse les chercheurs à modifier les membranes en contact avec des solutions aqueuses par l'introduction de sites ioniques en surface ou en coeur de phase (filtration, osmose inverse, dialyse, électrodialyse). De plus, la compréhension des processus qui affectent les propriétés des membranes (colmatage,...) conduit à orienter la recherche vers l'étude des structures de surface et de masse (sélectivité, diffusion, affinité, rétention,...).

2. Références

- [1] J.P. Brun, *Procédés de séparation par membranes*, Masson (1989)
- [2] T. Davis, J.D. Genders, D. Pletcher, *Ion Permeable Membranes*, Alresford Press (1997)
- [3] A.J.B. Kemperman, G.H. Koops, *Proceedings of Euromembrane 97*, (1997)
- [4] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers (1991)
- [5] KULeuven & VITO Mol, *Membrane Onderzoek in Vlaanderen* (1996)
- [6] B. Bauer, *Workshop on Bipolar Membranes – Fundamentals* (1998)

I. ELECTRODIALYSE

1.Introduction

L'histoire de l'électrodialyse débute dans les années 30 par des dispositifs interposants quelques membranes non ioniques entre deux électrodes [1]. Très rapidement, le nombre de membranes augmente permettant de développer ainsi le concept de l'électrodialyseur à plusieurs compartiments. A cette époque, le principal handicap du procédé réside dans l'absence de membranes permsélectives. La sélectivité des membranes aux ions de même signe étant faible, l'électrodialyse s'impose naturellement comme technique de dessalement. Rapidement, les requis de qualité conduisent à établir un cahier des charges pour le développement de nouvelles membranes :

- permsélectivité élevée
- stabilité physique
- faible résistance électrique

Dès les années 50 des membranes semblables aux membranes actuelles sont développées. Par exemple, les membranes sont constituées d'une matrice en polystyrène réticulée par le divinylbenzène, rendues échangeurs d'anions ou de cations par l'introduction d'ammonium quaternaire ou de groupes sulfonates. Grâce à ces membranes, les applications se diversifient. Les utilisations actuelles de l'électrodialyse sont entre autres

- ⇒ la récupération d'électrolytes de solution : dessalement
- ⇒ la concentration d'électrolytes
- ⇒ la séparation de contaminants neutres dans les solutions d'électrolytes
- ⇒ la production acido-basique
- ⇒ la séparation d'ions de même charge

dont les applications métallurgique et agro-alimentaires sont par exemple

- traitement d'effluents des bains de décapage dans le cas des métaux ferreux et non ferreux
- l'élimination du sel dans les produits laitiers [2]
- l'élimination du sel dans des sucres [3]
- la production de sel de table au Japon [4]

L'invention du Nafion [6] va modifier considérablement le marché des membranes d'électrodialyse. Elle inaugure l'avènement des membranes perfluorées qui présentent des caractéristiques électrochimiques et mécaniques bien supérieures à celles des autres membranes en particulier en ce qui concerne la sélectivité au proton. Associées aux piles à combustibles, les membranes perfluorées vont conduire au développement concurrent de nouvelles membranes, modifiées, fluorées, ... pour générer des caractéristiques au moins semblables au Nafion.

Il existe dans le domaine des membranes, à l'instar des résines échangeurs d'ions, des membranes dites cationiques et des membranes dites anioniques.

⇒ le cation traverse les membranes échangeurs cationiques **MEC**

⇒ l'anion traverse les membranes échangeurs anioniques **MEA**

⇒ elles définissent les membranes échangeurs d'ions **MEI**

La nature chimique des sites et leurs concentrations sont des paramètres qui définissent chacune de ces membranes.

En électrodialyse (Fig. 1), on dispose plusieurs dizaine de paires de membranes cationiques et anioniques, paires qui définissent une cellule. Les ions d'un électrolyte à concentrer vont migrer sélectivement au travers des membranes sous l'effet du courant. De ce fait, les compartiments entrant se diluent tandis que les compartiments intermédiaires se concentrent.

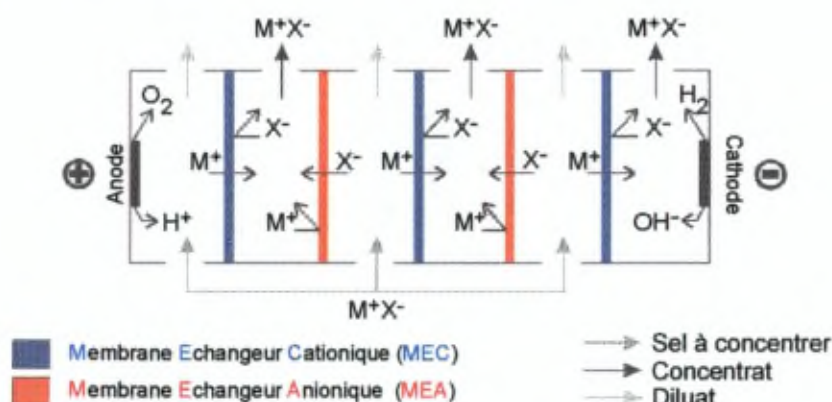


Fig. 1 Electrodialyse à membranes monofonctionnelles

Lors de l'utilisation de membrane bipolaire (Fig. 2), résultant de l'adjonction d'une membrane échangeur cationique et d'une membrane échangeur anionique, et dans des conditions de polarisation adéquate, on observe une dissociation de l'eau.

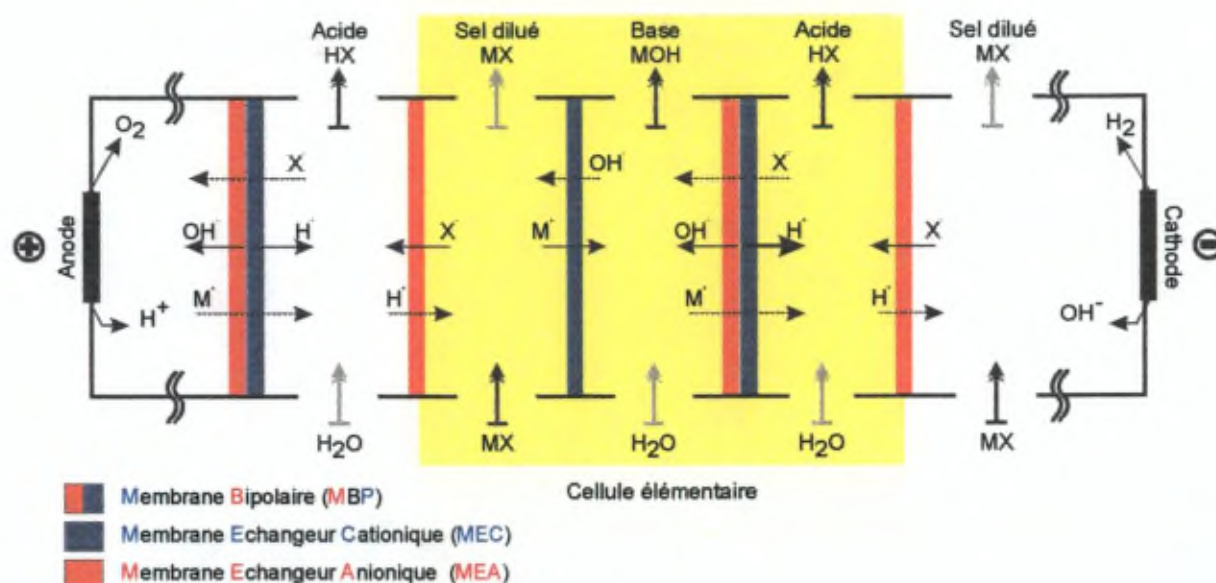


Fig. 2 Electrodialyse à membranes bipolaires

Le développement de cette membrane [6-7] a suivi celui des membranes monofonctionnelles et resta une curiosité jusqu'à la fin des années 70. Grâce à cette membrane bipolaire, divers nouveaux procédés ont été développés parmi lesquels le recyclage de sels en acide et base (Fig. 3), la récupération d'acides organiques (Fig. 4), de SO_2 ,

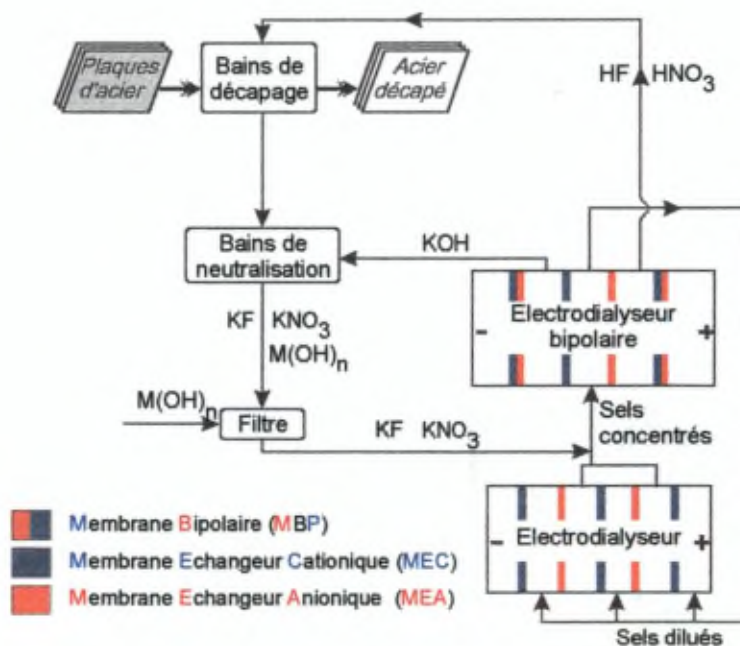


Fig. 3 Recyclage des réactifs de décapage (© Aquatech)

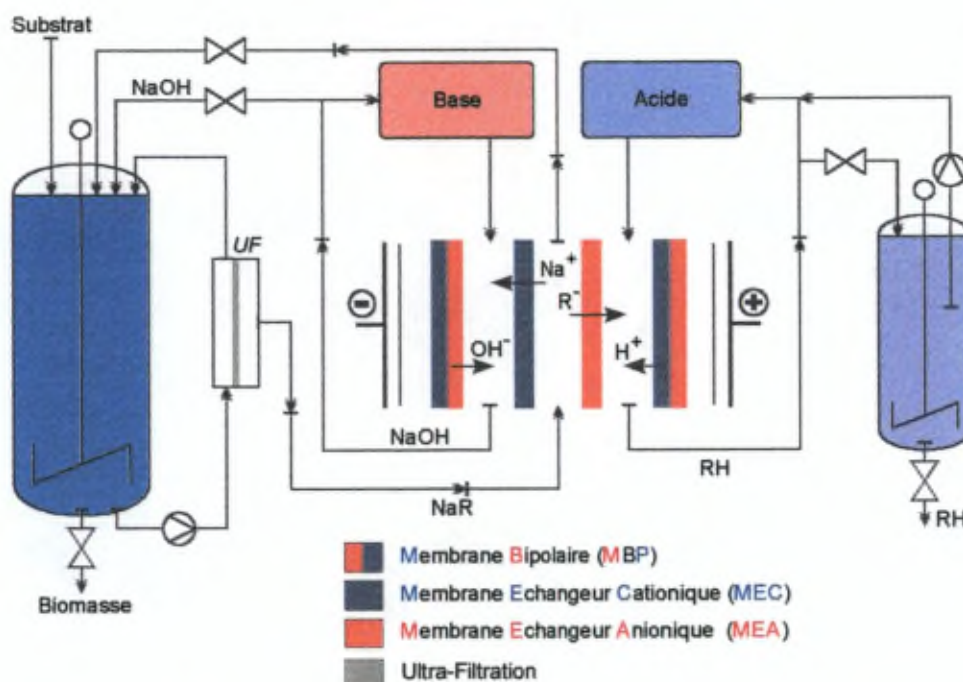


Fig. 4. Application biotechnologique des membranes bipolaires

L'utilisation de la technique d'électrodialyse (Fig. 5) est motivée par son coût par rapport aux techniques concurrentes. [8]

	procédés	objectif technique
procédés concurrents	résines échangeuses d'ions	purification ionique élimination préférentielle d'ions
	évaporation	augmentation de la concentration ionique
	osmose inverse	purification de l'eau augmentation de la concentration ionique
	distillation	augmentation de la concentration ionique purification de l'eau
électrodialyse		augmentation de la concentration ionique purification de l'eau purification ionique

Tab. 1 Electrodialyse et procédés concurrents

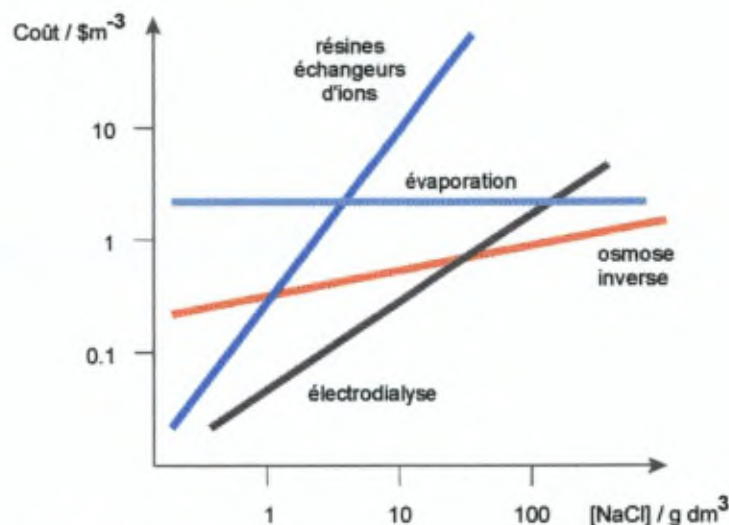


Fig. 5 Coût de l'électrodialyse comparé aux procédés concurrents

L'étude des membranes échangeurs d'ions y compris les membranes bipolaires conduit surtout à la modélisation des mécanismes de transport et de sélectivité par des approches phénoménologiques et à la fabrication de membranes performantes répondant à des critères d'exploitations. De ce fait, les membranes sont généralement considérées comme des boîtes noires. L'intérêt fondamental de la compréhension du phénomène de dissociation de l'eau observé dans les membranes bipolaires a conduit à une exploration plus physico-chimique de ces boîtes.

La modélisation phénoménologique des mécanismes de transport et sélectivité repose donc sur une description multiphasique de la membrane en tant que concept et pas nécessairement en tant que réalité expérimentale. D'autre part, la nécessité de rencontrer des objectifs industriels a entraîné la multiplication des types de membranes qu'il est difficile de classer.

2. Nature des membranes

2.1. Membranes monofonctionnelles

Les membranes utilisées en électrodialyse doivent remplir un certain nombre de critères :

- haute sélectivité pour le transport d'espèces ioniques
- résistance à l'empoisonnement et au colmatage
- faible résistance électrique
- résistance mécanique dans un large domaine de température et de flux
- résistance chimique dans un large domaine de température et de réactifs

Il existe actuellement sur le marché un grand nombre de brevets associés au développement de membranes spécifiques, ainsi que de procédés.

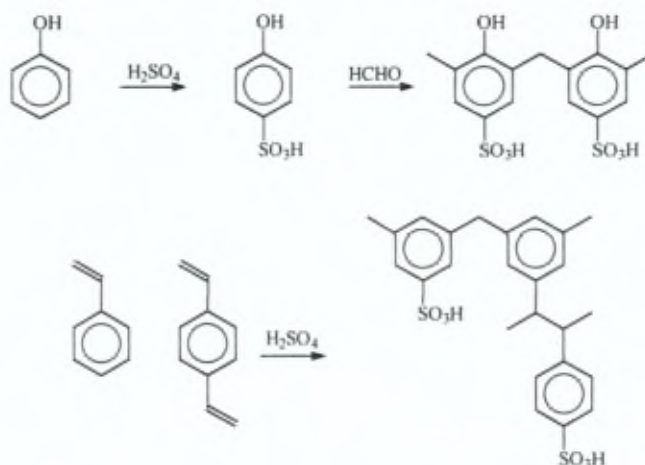
Selon le type de fabrication, on distingue généralement deux familles de membranes : *homogène* et *hétérogène*. Les membranes homogènes résultent soit de polymérisation homogène tel la polycondensation soit de réaction capable de convertir l'ensemble des chaînes polymères (ex. sulfonation). L'hétérogénéité morphologique et chimique des membranes découle du souci de réaliser des films de plus haute résistance mécanique.



Les interpolymères et les membranes microhétérogènes sont considérés comme des mélanges de polymères. Ils doivent leur classement à l'incompatibilité entre polymères ainsi qu'à la présence contiguë de domaines hydrophiles et hydrophobes. La dimension des différentes microphases donnent lieu à des classements plus détaillés.

2.1.1. Synthèse de membranes homogènes

Polycondensation : au moins un des deux comonomères est porteur des sites fonctionnels



Introduction homogène de sites fonctionnels

Exemple : réaction de chlorosulfonation de Reed par SO_2 et Cl_2 sous illumination UV

Fonctionnalisation des films dissous

Le polyéthylène chlorosulfoné est industriellement obtenu par l'introduction de sites fonctionnels au sein d'un polymère dissous. Par la mise en solution préalable, le polymère transformé est un caoutchouc qui trouve de nombreuses applications dans le domaine de la technologie spatiale.

2.1.2. Synthèse de membranes hétérogènes

Le choix des procédés de synthèse dépend des qualités recherchées. A l'exception de la fonctionnalisation partielle de polymères semi-cristallin, la synthèse de membranes hétérogènes repose sur la dispersion ou la fixation chimique d'une suspension colloïdale d'un polymère fonctionnalisé dans une matrice qui joue le rôle de support mécanique. Les polymères fonctionnalisés sont considérés comme des échangeurs homogènes.

2.1.3. Ionomères perfluorés

Les ionomères perfluorés dont fait partie le Nafion, présentent une série de propriétés remarquables qui sont la formation spontanée d'agrégats ioniques et une dimension et un contenu en eau dépendant de la force ionique. [6]

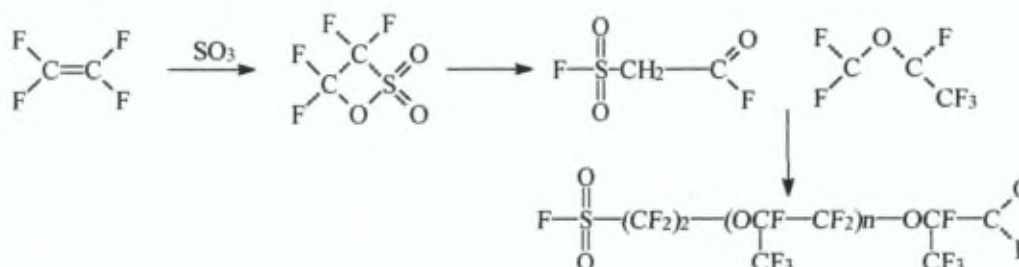
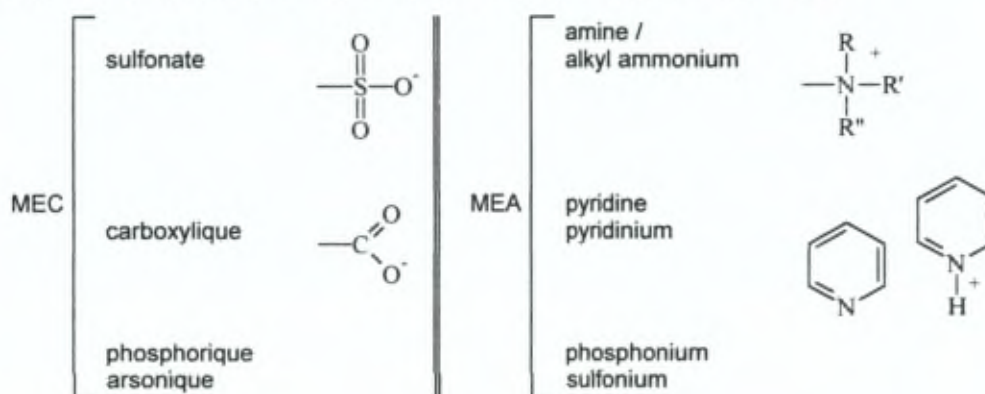


Fig. 6 Synthèse sommaire du Nafion

Les propriétés mécaniques sont régies par les interactions entre domaines hydrophobes. Ces membranes (Nafion® 117) sont très peu rigides et il est nécessaire de les supporter. (Nafion® 900)

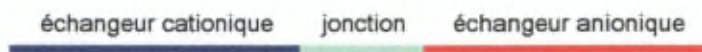
2.1.4. Nature des sites ioniques

Comme nous l'avons entr'aperçu les membranes peuvent porter une série de sites ioniques différents dont la concentration et la distribution sont conditionnées par le procédé.



2.2.Membranes bipolaires

Une membrane bipolaire (MBP) est typiquement constituée de 3 régions successives.



Les membranes bipolaires se distinguent par leur mode de synthèse, leur mise en forme et par la nature du catalyseur de la dissociation de l'eau dont elles sont imprégnées (Tab 2.). Les techniques de fabrication varient fortement mais toutes ont pour but le dépôt d'un échangeur anionique d'épaisseur faible (Fig. 7).

Exemple de MBP bifilms Producteur : Solvay s.a.		
MEA	ETFE greffé poly(chlorométhylstyrène)	aminé quaternisé réticulé par DVB
MEC	ETFE greffé poly(styrène) sulfonate	réticulé par DVB
Fabrication	membranes maintenues conjointes par un gel composition du gel : hydroxyde de chrome	
Exemples de MBP commerciales "coating" Producteur : Aqualytics		
MEA	styrène - co - chlorométhylstyrène	aminé réticulé par diamine quaternisé
MEC	1. poly(styrène) sulfonate + bloc styrène - co - butadiène hydrogéné 2. Polysulfone sulfonate	réticulé par DVB
Fabrication	dépôt et recouvrement des films à partir de couches laminées et sujettes à traitement thermique	
Producteur : Tokuyama		
MEA	polysulfone (PSU) aminé quaternisé réticulé	
MEC	Neosepta : mélange PVC, polystyrène - DVB - sulfonate	
Fabrication	film EC avec FeCl ₂ à la jonction recouvrement de EC par une solution de EA et évaporation	
Producteur : Aqualytics		
MEA	polystyrène - vinyl - pyridine	
MEC	polysulfone - sulfonate	
Fabrication	laminage polyamine avec amine libre	

Tab. 2 Composition des membranes bipolaires selon les producteurs

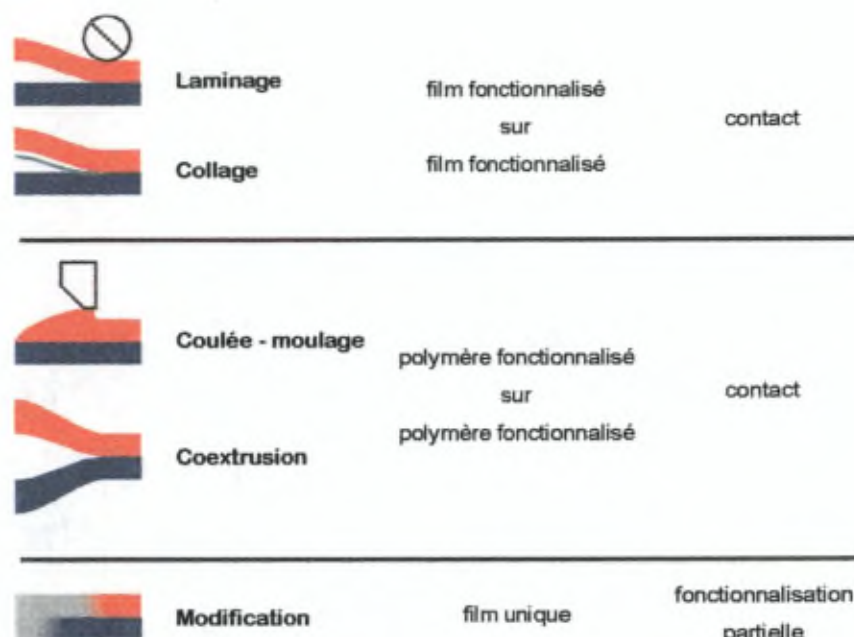


Fig. 7 Mise en forme des membranes bipolaires

2.3. Membranes modifiées

Il est possible d'améliorer les propriétés des membranes monofonctionnelles par la transformation chimique de la surface, des couches superficielles ou de la masse de celles-ci.

La technique de modification par plasma permet de rendre la surface hydrophile soit en présence d'O₂, soit en dégradant des molécules organiques. Le greffage de dérivés vinyliques fonctionnalisés ou à fonctionnaliser permet de modifier les jonctions des membranes bipolaires. Ces mêmes techniques peuvent accroître la réticulation de surface afin de contrôler le contenu en eau des membranes. Il est également possible de déposer une couche ionique de charge opposée à celle de la membrane afin de modifier les propriétés de sélectivité des membranes.

La dégradation des sites superficiels permet la formation de complexes de coordination souvent essentiel aux processus de dissociation de l'eau.

Les membranes qui se distinguent par une alternance de sites anioniques et cationiques sont appelées membranes mosaïques, dont le domaine d'application est la dialyse.

3. Classement des membranes

Nous avons envisagé une classification basée sur l'hétérogénéité (cf. précédemment). Cependant, les modes de classement sont variés selon les groupes de recherche. Ils reposent par exemple

- sur la nature de la chaîne hydrophobe (perfluorée ou hydrocarbonée),
- sur les caractéristiques physico-chimiques (nature des sites, taux de gonflement, ...),
- sur la microstructure (gel, agrégats ioniques, réticulation, ...).

Seul le cas des ionomères est bien défini. Essentiellement articulé autour du Nafion, il regroupe un ensemble de polymères perfluorés, fonctionnalisés qui présentent, en absence de toute réticulation, une ségrégation spontanée entre phase hydrophobe et hydrophile. Parmi les propriétés les plus remarquables, on distingue l'agrégation des ions en réseaux de phases ioniques séparée par des canaux inter-agrégats qui définissent la nature des transferts au sein de ces membranes.

L'ensemble des autres membranes présentent des caractéristiques d'une telle variété que l'on peut généralement les classer dans plusieurs catégories ce qui rend toute classification particulièrement confuse.

Une approche de classification pourrait être associée au choix des méthodes de synthèses des échangeurs ioniques (Fig.8).

4.Références

- [1] H.K. Lonsdale, The Growth of Membrane Technology, *J Memb Sci*, **10** (1982) 81
- [2] J. Al and S.G. Wiechers, *Research London*, **5** (1952) 173
- [3] W.H. Wingerd, R.J. Block, *J.Diary Sci.*, **27** (1954) 932
- [4] T. Yawataya, H. Ukihashi, S. Itoi, Y. Oda, S. Uemura, *Reports of the Research Lab, Asahi Glass Co.*, **3** (1953) 180
- [5] N.A. El-Ramly, C.F. Congdon, *Desalting Plants Inventory Report N°7*, The National Water Supply Improvement Association, Ipswich, Massachussets, (1981)
- [6] T. Davis, J.D. Genders, D. Pletcher, *Ion Permeable Membranes*, Alresford Press (1997)
- [7] R ElMoussaoui, *Synthèses de membranes bipolaires et études de leur perméabilité ionique*, ULB (1995)

II. CONCEPTS THEORIQUES GENERAUX

Les transferts membranaires sont décrits en général soit selon les méthodes de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, soit selon les équations phénoménologiques d'électrodiffusion de Nernst-Planck, soit selon les théories des forces de friction.

1. Définitions

La *membrane* est un polymère dont les chaînes portent des groupes ioniques appelés sites fixes (Fig. 1). Pour des concentrations élevées en électrolytes, contre-ions et co-ions peuvent s'associer dans la membrane pour former des *paires ioniques*.

Les ions de charges opposées à celles des sites fixes qui sont sélectivement transportés au travers de la membrane sont appelés *contre-ions*.

Les co-ions sont des ions de charge de même signe que les sites fixes. Ils sont idéalement exclus des transferts au travers de la membrane.

Les contre-ions et les co-ions sont les ions composants l'électrolyte.

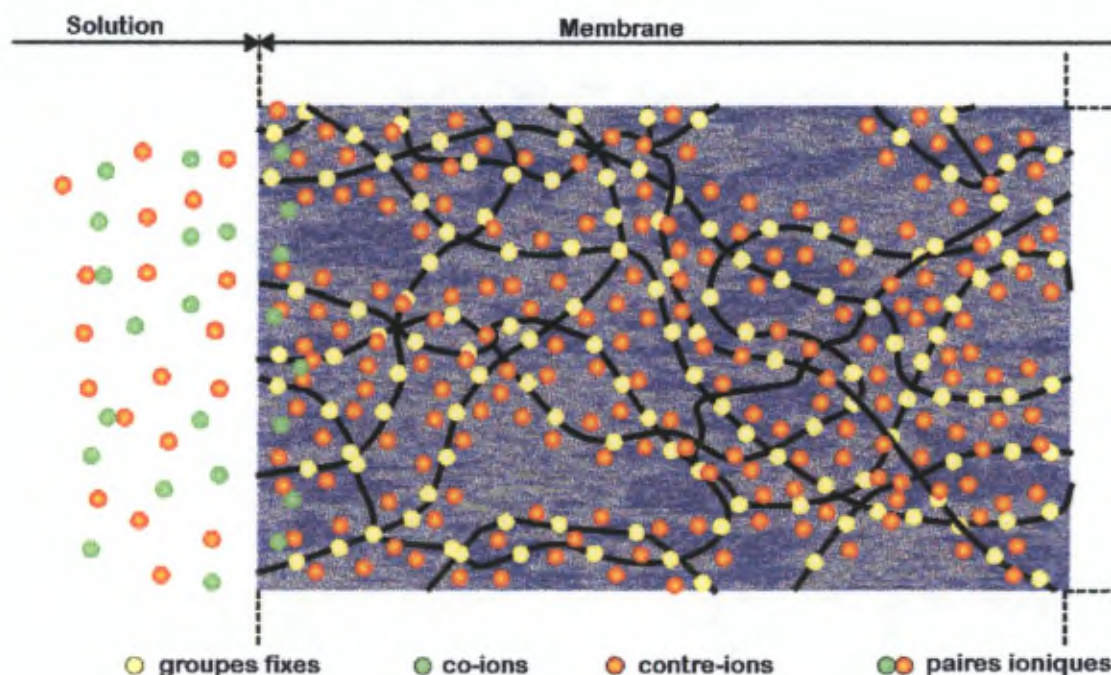


Fig. 1 Membrane et solution

2. Le potentiel de diffusion

2.1. Traitement global

Les flux, J , au sein du système définissent une fonction de dissipation, soit une production d'entropie. $\Phi = \sum_i J_i F_i$.

En fonctionnement, c'est à dire sous l'effet d'une différence de potentiel chimique ou électrochimique ou de pression, le déplacement des solutés et solvants va être décrit par des flux. Le flux molaire local est défini par $J_i = \sum_k L_{ik} F_k$ sous l'effet de forces F_k moyennant un coefficient phénoménologique L_{ik} . Ces forces sont générées par des différences de pression ∇p , de potentiel électrique $\nabla \phi$ ou de potentiel chimique $\nabla \ln a$ où a est l'activité du sel

$$F_k = -\nabla \tilde{\mu}_k = -(v_k \nabla p + RT \nabla \ln a_k + z_k F \nabla \phi) \quad (\text{Eq.1})$$

Le choix des variables phénoménologiques va permettre l'approche expérimentale du problème. Au départ d'une solution binaire $A_{vA} B_{vB}$, on distingue un flux associé à A, un à B et un au solvant. Il est possible de simplifier le problème en se basant sur les flux de sel (J_s), de volume (J_v) et sur le courant électrique (i).

Kedem et Katchalsky [1-2] ont proposé un formalisme par lequel il est possible d'identifier les coefficients phénoménologiques en considérant que les forces sont la différence de potentiel ϕ , la différence de pression par rapport à la pression osmotique ($\Delta p - \Delta \pi$). La variation de pression osmotique du composé filtrant (un sel) est $\Delta \pi_s$, tandis que celle d'un composé non filtrant (par ex. un contaminant organique) est $\Delta \pi_i$. Ces différences sont prises de part et d'autre de la membrane qui est elle-même considérée comme une boîte noire.

$$J_v = L_p (\Delta p - \Delta \pi_i) - \sigma L_p \Delta \pi_s + \beta i \quad (\text{Eq.2})$$

$$J_s = \bar{c}_s L_p (1 - \sigma) (\Delta p - \Delta \pi) + \omega' \Delta \pi_s + \left(\frac{\bar{t}_B}{v_B z_B F} \right) i \quad (\text{Eq.3})$$

$$i = K' \beta (\Delta p - \Delta \pi) + K' \left(\frac{\bar{t}_B}{v_B z_B F} \right) \Delta \mu_s^C + K' E_A \quad (\text{Eq.4})$$

z_i = charge de i (A ou B) v_i = coefficient stœchiométrique de i (A ou B)

$\Delta\mu_S^C$ = potentiel chimique du sel exprimé en concentration

E_A = différence de potentiel au travers de la membrane mesuré par des électrodes réversibles à A

Dans ces conditions, on obtient la définition des coefficients phénoménologiques selon Kedem et Katchalsky [2] :

coefficients phénoménologiques	$(\Delta p - \Delta\pi)$ ou i ou $\Delta\pi_S$ constants
direct	
coefficient de filtration	$L_p = \left(\frac{J_v}{(\Delta p - \Delta\pi)} \right)_{\Delta\pi_S, i}$
perméabilité du solvant	$\omega' = \left(\frac{J_s}{\Delta\pi_S} \right)_{(\Delta p - \Delta\pi), i}$
conductance électrique	$K' = \left(\frac{i}{E} \right)_{(\Delta p - \Delta\pi), \Delta\pi_S}$
couplé	
coefficient de réflexion	$\bar{c}_S (1 - \sigma) = \left(\frac{J_s}{J_v} \right)_{\Delta\pi_S, i}$
perméabilité électroosmotique	$\beta = \left(\frac{J_v}{i} \right)_{(\Delta p - \Delta\pi), \Delta\pi_S}$
nombre de transport	$\bar{t}_i = v_i z_i F \left(\frac{J_s}{i} \right)_{(\Delta p - \Delta\pi), \Delta\pi_S}$

Sachant que $\bar{c}_S$ définit la concentration moyenne en sel dans la membrane, on peut montrer que

$$\bar{c}_S = \left(\frac{\Delta\pi_S}{\Delta\mu_S} \right)_{T, p}$$

A $\nabla p = 0$, l'expression du courant devient

$$\frac{F}{K'} i = F E_A + RT \frac{\bar{\tau}_B}{v_B} \Delta \ln a_S \quad (\text{Eq.6})$$

où a_S est l'activité du sel dans les solutions latérales.

Cette expression introduit le nombre de transfert dans la membrane, $\bar{\tau}_k$, tel que

$$\bar{\tau}_k = \frac{F J_k}{I} \quad (\text{Eq.7})$$

A $i = 0$, on définit un potentiel, E_A , tel que

$$E_A = \frac{RT}{F} \frac{\bar{\tau}_B}{v_B} \Delta \ln a_{+/-} \quad (\text{Eq.8})$$

sachant que $a_s = a_{+/-}^v = a_A^v \quad a_B^v$

Dans le cas d'une membrane en présence de deux électrolytes binaires $S1 = AB$ et $S2 = AC$, il convient d'exprimer le courant électrique par l'équation phénoménologique suivante,

$$\frac{i}{K'} = \beta (\Delta p - \Delta \pi) - \frac{\bar{\tau}_B}{F v_{BS1}} (\Delta \mu_{S1}) - \frac{\bar{\tau}_C}{F v_{CS2}} (\Delta \mu_{S2}) - E_A \quad (\text{Eq.9})$$

Nous reconnaissons le coefficient électroosmotique β , la conductance électrique K' , la variation de potentiel chimique μ , le nombre de transfert $\bar{\tau}$ et la force électromotrice appliquée E .

2.2. Traitement local

Selon le formalisme de Nernst-Planck, le flux est défini par l'action de forces « $\bar{F}_k$ » sur la mobilité « $\bar{u}_k$ » des espèces dans la membrane :

$$J_k = \bar{u}_k \bar{c}_k \bar{F}_k \quad (\text{Eq.10})$$

Dans des conditions isobares, le flux s'écrit

$$(J_k)_p = - \bar{u}_k \bar{c}_k \left[RT \nabla \ln \bar{a}_k + z_k F \nabla \phi \right] \quad (\text{Eq.11})$$

Dans la membrane, le coefficient de diffusion $\bar{D}_k = \bar{u}_k RT$ (Eq.12) est relié à la mobilité dans la membrane. Ces grandeurs contiennent implicitement les couplages entre flux. L'effet des couplages est également présent implicitement au travers des conditions limites et d'électroneutralité.

$$\text{or} \quad I = \sum_k F z_k (J_k)_p \quad (\text{Eq.13})$$

dans le cas où $i = 0$,

$$\bar{\nabla}\phi = -\frac{RT}{F} \sum_k \frac{\bar{u}_k z_k \bar{c}_k}{\sum_k \bar{u}_k z_k^2 \bar{c}_k} \nabla \ln \bar{a}_k = -\frac{RT}{F} \sum_k \frac{\bar{t}_k}{z_k} \nabla \ln \bar{a}_k \quad (\text{Eq.14})$$

$$\text{où } \bar{t}_k = \frac{\bar{u}_k z_k^2 \bar{c}_k}{\sum_k \bar{u}_k z_k^2 \bar{c}_k} = z_k \bar{\tau}_k \quad (\text{Eq.15})$$

Par conséquent, après intégration au travers de la membrane, on trouve

$$\Delta\phi_{\text{diff}} = -\frac{RT}{F} \sum_k \int \frac{\bar{t}_k}{z_k} d \ln \bar{a}_k \quad (\text{Eq.16})$$

Les limites de l'intégrale (Eq.16) sont confinées dans la membrane à l'exclusion des domaines de Donnan.

Remarquons que

$$\bar{t}_A + \bar{t}_B = 1 \quad (\text{Eq.17})$$

$$v_A z_A = v_B z_B \quad (\text{Eq.18})$$

$$\bar{c}_k = v_k \bar{c}_s \quad (\text{Eq.19})$$

Dans ces conditions,

$$\bar{t}_k = \frac{\bar{u}_k z_k^2 v_k}{\sum_k \bar{u}_k z_k^2 v_k} \quad (\text{Eq.20})$$

Nous observons que, lorsque le potentiel de diffusion est mesuré dans des conditions où le même électrolyte « s » se trouve de part et d'autre de la membrane à des concentrations différentes, le nombre de transport (Eq.20) devient indépendant de la concentration locale pour peu que les mobilités à l'intérieur de la membrane soient constantes.

A partir des équations 17 à 20, l'équation 16 devient

$$\Delta\phi_{\text{diff}} = \frac{RT}{F} \frac{\bar{t}_B}{z_A v_A} \Delta \ln \bar{a}_A^{\frac{v_A}{v_B}} \bar{a}_B - \frac{RT}{F} \frac{1}{z_A} \Delta \ln \bar{a}_A \quad (\text{Eq.21})$$

3.Potentiel de Donnan

Dans le cas d'une membrane monofonctionnelle ou bipolaire, le potentiel de Donnan contribue à accroître la différence de potentiel entre l'intérieur de la membrane et les solutions latérales. Soit un

système contenant les ions mobiles M^{+} , X^{-} et fixe Y^{k-} . X^{-} est exclus d'une membrane idéalement sélective à M^{+} . Cependant, le gradient de potentiel chimique de X^{-} est favorable à la présence spontanée dans la membrane de X^{-} . Le gradient de potentiel chimique de M^{+} induit la diffusion de cette espèce hors de la membrane. Cet état conduit à l'apparition d'une différence de potentiel d'équilibre (ou de quasi-équilibre) qui s'oppose à ces déplacements. Il s'installe alors un potentiel dit d'équilibre de Donnan, ϕ_D auquel est associée une inclusion de Donnan ΔC_D constitué de sel M^{+} , X^{-} dans la membrane (Fig. 2). La région de Donnan correspondant à la chute de potentiel qui fixe ϕ_D est donc une région de distribution de charges électriques spatiales comprise entre deux régions électroneutres dont l'une située dans la membrane et l'autre en solution.

Dans le modèle de Teorell, Mears and Sievers (TMS) [2-3], on définit, pour une membrane séparant les milieux 1 et 2, le potentiel de membrane comme

$$\Delta\phi_M = \Delta\phi_{diff} + \phi_{D1} - \phi_{D2} \quad (\text{Eq.22})$$

On obtient à chaque interface

$$\phi_{D1} = -\frac{RT}{F z_A} \ln \frac{(\bar{a}_A)_1}{(a_A)_1} \quad (\text{Eq.23})$$

$$\phi_{D2} = -\frac{RT}{F z_A} \ln \frac{(\bar{a}_A)_2}{(a_A)_2} \quad (\text{Eq.24})$$

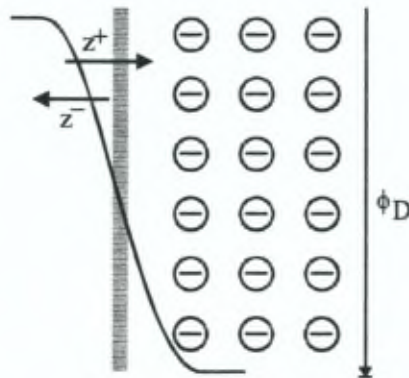
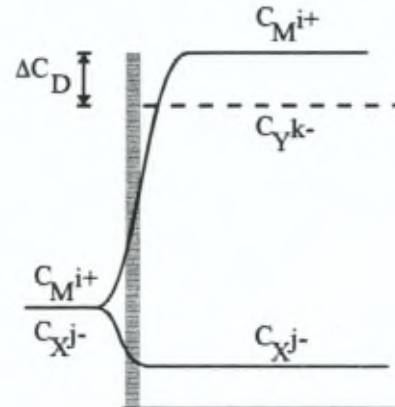


Fig. 2 Donnan et profil de potentiel



Donnan et profil de concentration

Compte tenu de la condition d'équilibre ($i = 1, 2$)

$$\left(\bar{a}_A^{v_A} \bar{a}_B^{v_B} \right)_i = \left(a_A^{v_A} a_B^{v_B} \right)_i = (a_{+/-})_i \quad (\text{Eq.25})$$

et en introduisant les équations 23 à 25 dans l'équation 21, on trouve

$$\Delta\phi_M = \frac{RT}{F z_A} \frac{\bar{t}_B}{v_A} \Delta \ln a_{+/-} - \frac{RT}{F z_A} \Delta \ln a_A \quad (\text{Eq.26})$$

Et en tenant compte de l'équation 8,

$$\Delta\phi_M = E_A - \frac{RT}{F z_A} \Delta \ln a_A \quad (\text{Eq.27})$$

Cette dernière expression (Eq.27) confirme le traitement thermodynamique puisqu'en présence d'électrodes réversibles à A,

$$E_A = \Delta\phi_M + \frac{RT}{F z_A} \Delta \ln a_A \quad (\text{Eq.28})$$

Dans le cas d'une membrane bipolaire, l'effet des couches de Donnan peut être schématisé de la manière indiquée ci-dessous (Fig. 3). Nous avons également représenté, dans cette figure, (Fig. 3) le profil de potentiel dans les échangeurs anionique et cationique et en particulier, la chute de potentiel à la jonction ϕ_j . Les potentiels de Donnan, ϕ_{D_1} et ϕ_{D_2} , contribuent à accroître la chute de potentiel au travers de la jonction.

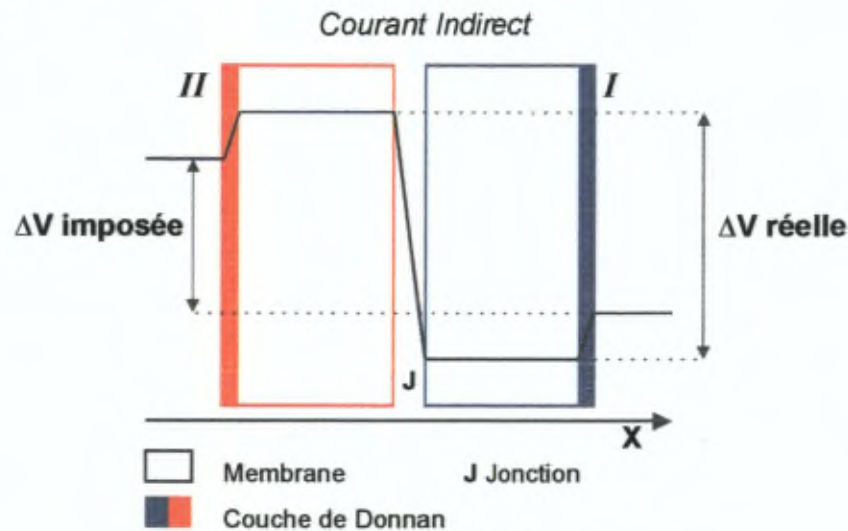


Fig. 3 Couche de Donnan dans une MBP

4. Nombre de transport

Le nombre de transport dans la membrane correspond à la fraction de courant transporté par l'ion k soit $\bar{t}_k = \frac{z_k F J_k}{I}$. Cette quantité est mesurée à partir du potentiel de diffusion lorsque $I = 0$ ou à partir du rapport $\frac{(J_k)_p}{I}$ entre deux solutions de même activité et à courant non nul ($i \neq 0$).

Compte tenu des conditions d'obtention de $\bar{t}_k$ qui sont susceptibles d'affecter différemment les valeurs de mobilité au sein de la membrane, les mesures peuvent conduire à des écarts. Le nombre de transport mesuré à courant non nul est alors appelé nombre de transport effectif afin de le distinguer du nombre de transport thermodynamique.

La permsélectivité est définie par $\frac{\bar{t}_i - t_i}{1 - t_i}$ où t_i correspond au nombre de transport de l'ion i en solution. Les fuites en co-ions au travers d'une membrane sont exprimées par $\bar{t}_{\text{co-ion}} \cdot i$.

La sélectivité est la propriété de la membrane d'absorber à l'équilibre d'échange des quantités différentes de deux contre-ions, i et j , de nature distincte.

$$K_{i,j} = \frac{\bar{m}_i a_j}{\bar{m}_j a_i} \quad (\text{Eq.29})$$

où $\bar{m}_k$ représente la molalité de l'ion k dans la membrane et a_k , l'activité de k en solution.

La capacité d'échange (CE) est une mesure du nombre de sites accessibles à l'échange. Elle se définit comme le nombre d'équivalents de sites ioniques par gramme de membrane sèche sous forme acide ou basique. Elle est généralement comprises entre 1 et 5 meq/g et s'obtient par titrage potentiométrique.

Le taux de gonflement $X_{\text{H}_2\text{O}}$ ou contenu en eau selon les auteurs [2-4] est la fraction massique d'eau contenue dans une membrane pour une force ionique donnée ou la mesure de l'eau à l'équilibre de gonflement par gramme de membrane sèche. Elle dépend d'un équilibre entre d'une part les forces élastiques des polymères et les forces électrostatiques des sites ioniques et des ions solutés, et d'autre part des forces osmotiques d'un solvant à l'intérieur de la membrane.

La résistance surfacique R_S est une mesure de la mobilité ionique au sein de la membrane. Elle se mesure généralement par conductimétrie, soit en absence de courant de polarisation dans un milieu KCl 1 mol/l. Elle est directement déduite de la loi de Pouillet, $R_S = R \cdot S = \rho \cdot l$ où R est la résistance du système, S la surface de la membrane, ρ la résistivité du système et l la longueur ou épaisseur de la membrane.

5. Références

- [1] A. Katchalsky, PF Curron, *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*, Harward University Press (1967)
- [2] J.A. Marinsky, *Ion Exchange*, 1, Edward Arnold London (1966)
- [3] N. Lakshminarayanaiah, *Transport Phenomena in Membranes*, Academic Press (1969)
- [4] F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill (1962)

III. COURBES INTENTIOPOTENTIOMETRIQUES

Les potentiels de membranes ont été définis à courant nul. Sous l'effet du courant, toute membrane présente une valeur de conductance qui varie en fonction de i . La variation du potentiel de membrane par rapport au potentiel en absence de courant est appelée surtension. La mesure des courbes courant-surtension s'effectue selon les modes galvanostatique ou potentiostatique et constitue le moyen principal de caractérisation électrochimique des électromembranes.

1. Membranes monofonctionnelles

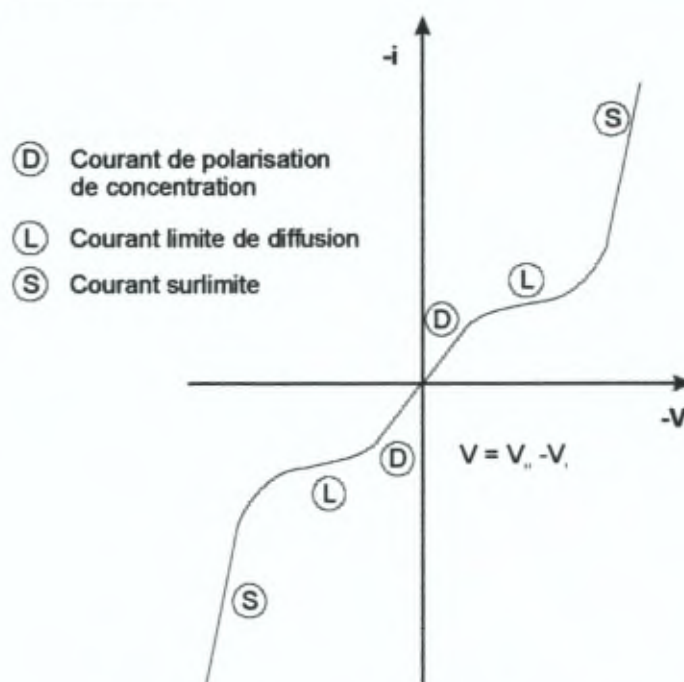


Fig. 1 Courbes intensiopotentiostatiques d'une MEI

Toute membrane échangeur ionique présente une courbe potentiel-courant [1-5] dont la morphologie (Fig. 1) est définie par différents phénomènes.

Le transport des ions au travers d'une interface électrochimique sous l'action d'une différence de potentiel génère une polarisation de concentration (D) et une dissipation d'énergie dépendant de la mobilité ionique et de la résistance de la membrane R_M .

Lorsque la concentration en ions à l'interface tend vers 0, on atteint le courant limite de diffusion (L). Typiquement le transport des ions est limité par le courant de diffusion.

La théorie classique de la polarisation de concentration suppose que

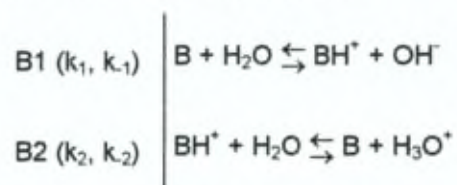
- près de la membrane, il existe une couche non agitée d'électrolyte dont l'épaisseur est indépendante de la différence de potentiel appliquée;
- l'électroneutralité locale est assurée dans la couche non agitée.

En terme de courant, on distingue trois régions

1. région D : faible courant et faible potentiel : région due à la *polarisation de concentration* et à la *conductance* du système solution membrane,
2. région L : faible variation de courant en fonction du potentiel : *courant limite* lié à la polarisation de concentration,
3. région S : forte augmentation du courant en fonction du potentiel : *courant surlimite*

Cette dernière région constitue une propriété remarquable des membranes d'électrodialyse et fait l'objet de nombreux travaux [1-5].

Dans le domaine de courant surlimite, Simons [2] a mis en évidence que les membranes échangeurs anioniques présentent un effet de dissociation de l'eau. Il attribue ce phénomène à la présence d'ammonium quaternaire dégradé en amine tertiaire (B) dans le domaine des charges spatiales (cf. Partie 1 – II – 3). Celles-ci catalyseraient le processus de dissociation de l'eau. Ces observations sont à la base de sa théorie des couches de réaction.



Des expériences conduites sur des membranes échangeurs cationiques montrent que la dissociation de l'eau est très faible dans la région 3 (région S). Les membranes conservent leur forte permselectivité. De plus, un courant électrique nettement supérieur au courant limite est transféré essentiellement par les cations du sel. Enfin, les mesures courant-potentiel s'accompagnent d'un bruit important.

L'expérience suggère que le phénomène surlimite serait le résultat d'une convection non gravitationnelle. Selon la théorie classique, l'allure du courant sous-limite (région 1) doit être identique pour toute surface de membrane de même permselectivité et de même conductance. Ainsi, différentes membranes avec la même permselectivité présentent des comportements différents. De plus, le courant limite des membranes échangeurs cationiques hautement permselectives est 2 à 3 fois inférieur à celui d'une électrode réversible métallique, dans les mêmes conditions, soit inférieur aux prévisions de la théorie. Ceci ne peut s'expliquer que par la présence de fractions importantes d'aires superficielles non-conductrices et imperméables au transfert ionique.

Ces régions induiraient une hétérogénéité du champ électrique à la surface de la membrane. Lorsque le champ est élevé (concentration ionique tendant vers zéro), un mouvement de convection pourrait résulter d'un flux induit par une force volumique non potentielle, provenant de l'interaction d'un champ électrique hétérogène (variable dans le plan de la surface de la membrane) avec une couche de diffusion de très faible conductance. Ce phénomène est désigné sous le nom d'électroconvection.

Selon Rubinstein, une convection due à une force électrique se manifeste dans les couches de diffusion adjacentes à la membrane. Le champ électrique apparaît au centre de la zone de conduction et disparaît sur les bords à cause de l'hétérogénéité des lignes de champs. La force dérivée de ce champ met en mouvement le fluide dans des directions parallèles à la surface de la membrane. Il en résulte une circulation sous forme de vortex.

Rubinstein a montré que la contribution de l'électroconvection sur le transport est comparable à l'effet d'une électrodifusion, indépendante de la taille du système et de la concentration en électrolyte.

2. Membranes bipolaires

La membrane bipolaire, MBP, présente des comportements intentiopotentimétriques différents selon l'application du courant (Fig. 2). En mode de polarisation directe, les électrodes sont placées de sorte que la MBP se remplisse d'électrolyte. L'accroissement de la concentration en électrolyte dans la MBP conduit généralement à une diminution de la résistance de la membrane et éventuellement à sa destruction.

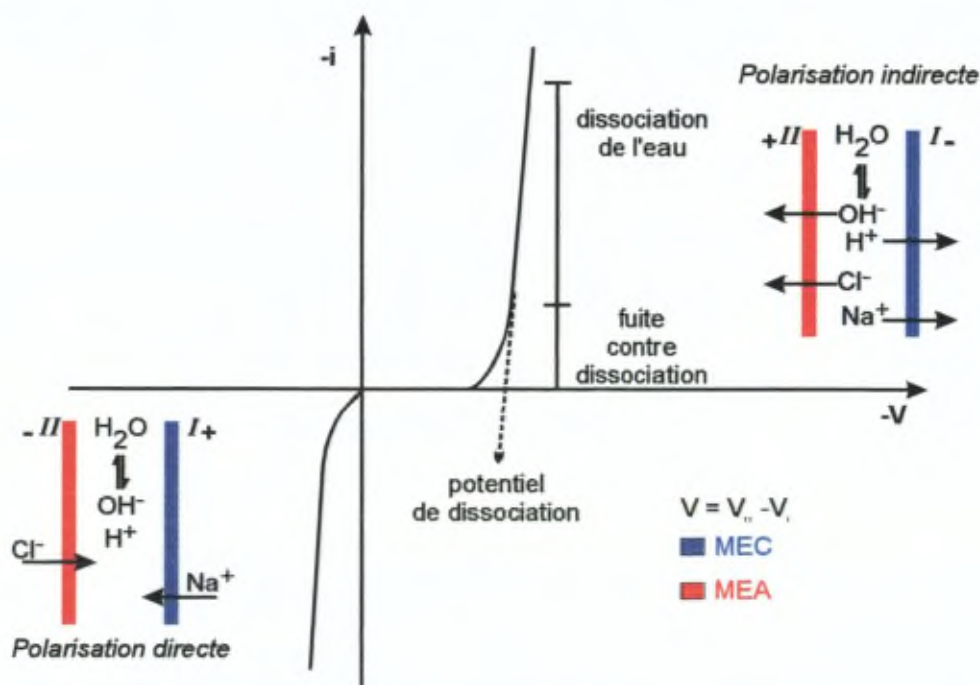


Fig. 2 Courbe intentiopotentiosstatique d'une MBP

En mode dit indirect (Fig. 2 partie de droite), les électrodes sont disposées de manière à extraire les contre-ions des échangeurs constituant la MBP. Au bout d'un certain temps, la jonction, c'est à dire l'espace entre les échangeurs, se retrouve dépourvue d'ions mobiles. Contrairement aux semi-conducteurs à jonction n-p, les MBP ne "claquent" pas mais présentent une brusque chute de résistance. Celle-ci correspond à la production de protons et d'hydroxyles issus de la dissociation des molécules d'eau.

La courbe intentiopotentométrique associée au processus de dissociation de l'eau présente quelques domaines particuliers. Pour des densités de charges faibles (courant bas ou temps court), la résistance croît au fur et à mesure que la jonction se vide. La conductivité de la membrane est simultanément assurée par les fuites, c'est à dire le transport d'espèces indésirables tels les co-ions et les paires ioniques. Pour une valeur thermodynamique de 0.89V ($[H^+] = [OH^-] = 1 \text{ mol/l}$ à 25°C), la dissociation de l'eau survient. Dans un domaine de courant faible, la conductivité est assurée à la fois par les ions issus de la dissociation et par les fuites. Pour des courants élevés, la résistance est due essentiellement à la mobilité des protons et des hydroxyles.

3. Théorie de la dissociation de l'eau dans les membranes bipolaires

La dissociation de l'eau dans les membranes bipolaires pourrait se produire à la fois à la jonction ou dans les films échangeurs cationiques et anioniques. Au sein des films, la description repose sur la résolution d'une équation de diffusion migration des protons et des hydroxyles, associées à une source de production de ceux-ci.

$$\begin{array}{lcl}
 \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_r]{k_d} \text{H}^+ + \text{OH}^- & & S_{wm} = k_d [\text{H}_2\text{O}] - k_r [\text{OH}^-][\text{H}^+] \\
 \left(\frac{\partial [\text{H}^+]}{\partial t}\right)_x = D_{\text{H}^+} \left(\frac{\partial^2 [\text{H}^+]}{\partial x^2}\right)_t + S_{wm} & & \left(\frac{\partial [\text{OH}^-]}{\partial t}\right)_x = D_{\text{OH}^-} \left(\frac{\partial^2 [\text{OH}^-]}{\partial x^2}\right)_t + S_{wm}
 \end{array}$$

Le terme de champ électrique est typiquement négligé car la densité de charges au sein de la membrane est suffisamment élevée pour rendre le champ nul sur la distance de diffusion. Comme nous l'avons déjà signalé les membranes bipolaires sont plus efficaces avec un catalyseur de la dissociation de l'eau.

La figure ci-dessous (Fig. 3) résulte des travaux d'Hurwitz et al. (à paraître). Elle décrit les profils de potentiels au sein d'une membrane bipolaire en absence et en présence d'une surtension appliquée en terme de courant au moyen d'électrodes réversibles à hydrogène. Celles-ci sont choisies dans un but purement thermodynamique de sorte que la surtension s'exprime par

$$Fd\eta = (d\mu_{\text{H}^+}^a) - (d\mu_{\text{H}^+}^c) + Fd\phi \quad (\text{Eq.30})$$

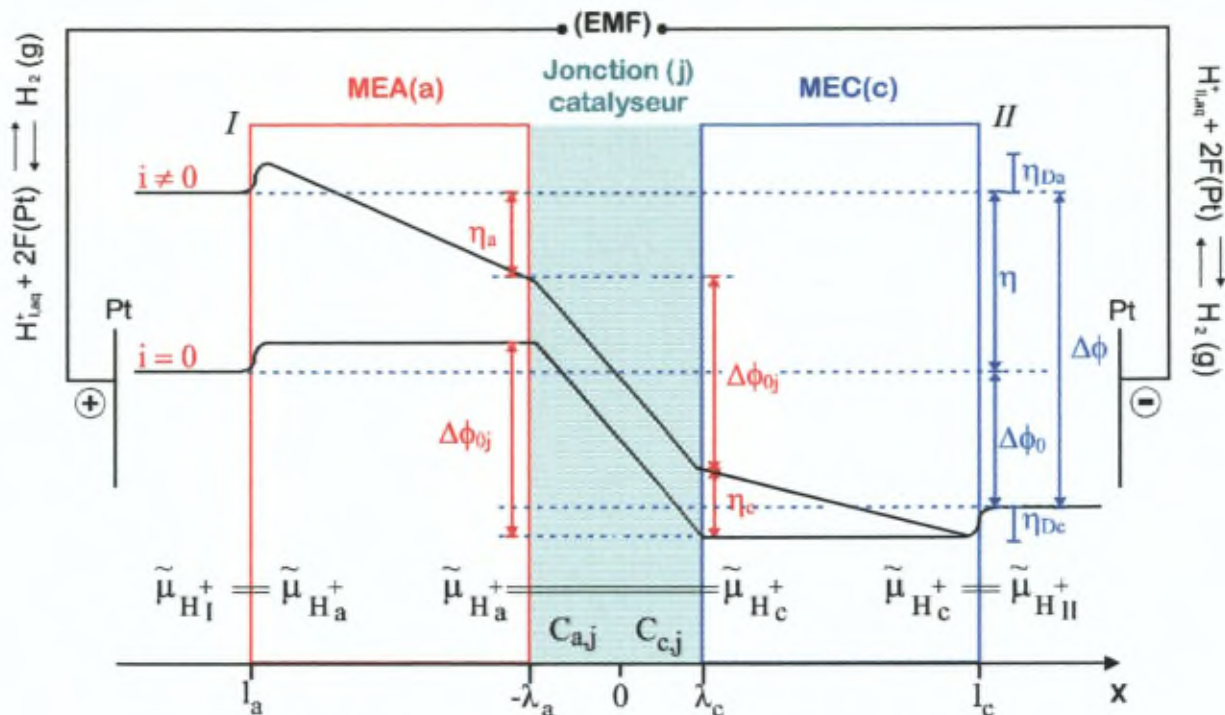
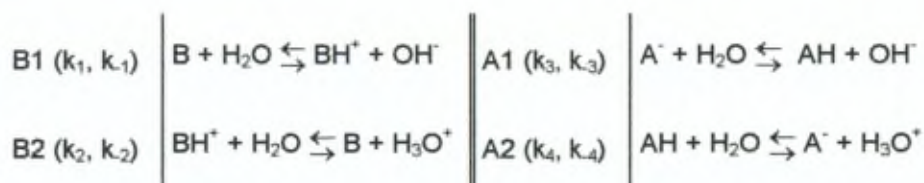


Fig. 3 Profil de potentiel et effet du courant dans une membrane bipolaire

$\tilde{\mu}_k$	potentiel électrochimique	$\eta = \text{emf}$	surtension appliquée par force électromotrice	$\Delta\phi_0$	différence de potentiel d'équilibre
$C_{i,j}$	concentration à la jonction	η_i	surtension dans MEI sous l'effet de η	$\Delta\phi_{0,j} = \Delta\phi_0 + \Delta\phi_D$	différence de potentiel à la jonction
		η_D	surtension de Donnan	$\Delta\phi$	différence de potentiel de membrane

De nombreuses théories tentent d'expliquer le phénomène de dissociation de l'eau et se distinguent par l'importance qu'elles accordent au champ électrique présent à la jonction [6-12].

A partir des études sur le courant limite des membranes monofonctionnelles, Simons propose un modèle de décomposition catalytique de l'eau qui dépend de la composition chimique des couches de réaction. Les sites ionisables peuvent subir des réactions de protonation ou de déprotonation. Les étapes déterminantes du processus de dissociation vont dépendre de la nature des sites.



Dans le cas de sites de type amine tertiaire, le mécanisme déterminant est B2. L'étape B1(k1) est rapide car le temps nécessaire à l'orientation d'une molécule d'eau et la vitesse de transfert du proton sont accélérés par le champ électrique élevé [15]. Strathmann [16] propose de considérer la jonction comme neutre mais disposant de sites susceptibles de présenter les réactions de protonation et de déprotonation. Dans la couche neutre, le champ électrique favorise la recombinaison des H^+ et OH^- et déplace ainsi l'équilibre de dissociation de l'eau.

En adoptant ce modèle et les profils de potentiel (Fig. 3), Hurwitz et al. proposent une résolution du problème de la dissociation de l'eau qui se différencie par le fait que la réaction de dissociation à la jonction est dans un état de quasi-équilibre. En effet, la chute de potentiel à la jonction n'est pas affectée par le courant comme indiquée à la figure 3.

Cette théorie récuse les traitements qui font appel à la théorie de Onsager Wien [12] et à la théorie de la barrière d'activation [9-11] pour une réaction de dissociation totalement irréversible.

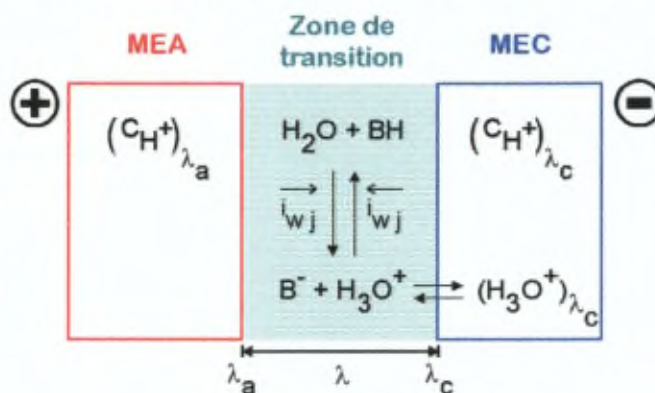


Fig. 4 Couche neutre et couche de réaction

Le traitement peut être résumé de la manière suivante :

- La chute de potentiel au travers de la jonction est donnée à l'équilibre par

$$K_{H^+} = \frac{(C_{H^+})_{\lambda_a}}{(C_{H^+})_{\lambda_c}} = \exp\left(\frac{-F}{RT} \Delta\phi_{0,j}\right) \quad (\text{Eq.31})$$

- La densité de courant fixé par l'étape déterminante de la dissociation de l'eau à la jonction se met sous la forme

$$\begin{aligned} i_w &= i_{w,j}^{\rightarrow} - i_{w,j}^{\leftarrow} = i_{w,0} \left[\exp \frac{\alpha F}{RT} \eta_j - \exp -\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta_j \right] \quad (\text{Eq.32}) \\ &= F \left[(J_{H^+})_{\lambda_c} - (J_{H^+})_{\lambda_a} \right] \\ &= -F \left[(J_{OH^-})_{\lambda_a} - (J_{OH^-})_{\lambda_c} \right] \end{aligned}$$

avec α est le coefficient de transfert et $\eta_j = \Delta\phi - \Delta\phi_{0,j}$ la surtension.

En terme de flux, la densité de courant au travers de la membrane s'écrit

$$\frac{i}{F} = (J_{H^+}^+_{\lambda_c}) - (J_{OH^-}^-_{\lambda_c}) = (J_{H^+}^+_{\lambda_a}) - (J_{OH^-}^-_{\lambda_a}) \quad (\text{Eq.33})$$

$i = 0$ conditions d'équilibre

A l'équilibre, la surtension est nulle et on définit le courant d'échange comme

$$i_0 = \vec{i}_{w,j} = \overleftarrow{i}_{w,j} \text{ avec } \eta_j = 0$$

dans ces conditions, on observe l'égalité des flux suivante

$$(J_{H^+}^+_{\lambda_c}) = (J_{H^+}^+_{\lambda_a}) \text{ \& } (J_{OH^-}^-_{\lambda_c}) = (J_{OH^-}^-_{\lambda_a}) \quad (\text{Eq.34})$$

$i \neq 0$ et $i_w < i_0$ conditions de quasi-équilibre

La présence d'un catalyseur de la dissociation de l'eau augmente considérablement le courant d'échange en sorte que i_w reste plus petit que i_0 et η_j , la surtension, reste négligeable soit $\frac{\eta_j}{RT} \ll 1$. L'état de quasi-équilibre s'accompagne d'un état stationnaires de concentrations aux régions limites de la régions de transition (Fig 4.)

$$\left(\frac{\partial C_{H^+}}{\partial i} \right)_j = \left(\frac{\partial C_{OH^-}}{\partial i} \right)_j = 0 \quad (\text{Eq.35})$$

L'état stationnaire fixe les conditions aux limites des gradients de concentrations des protons et des hydroxydes respectivement dans la MEA et la MEC, et détermine le gradient de diffusion au travers de ces membranes.

En conséquence, la surtension est donnée par

$$\eta = (\Delta\phi_{0,j} + \eta_a + \eta_c) - \Delta\phi_{0,j} \quad (\text{Eq.36})$$

sachant que η_a et η_c correspondent respectivement aux chutes ohmiques dans la MEA et la MEC.

Ceci montre que dans les conditions de quasi-équilibre, la pente du diagramme courant - tension résulte plus que probablement de la chute ohmique au travers de la MEA qui est expérimentalement la plus résistance. La valeur de $i_{w,0}$ dépend de l'efficacité du catalyseur de la dissociation de l'eau.

Plusieurs types de catalyseurs sont utilisés dans les membranes bipolaires. Parmi ceux-ci, on rencontre les amines tertiaires [16] et l'hydroxyde de chrome (III) [17].

4. Références

- [1] I. Rubinstein, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.2*, 77 (1981) 1595
- [2] R. Simons, *Desalination*, 9 (1979) 41
- [3] I. Rubinstein, E. Staude, O. Kedem, *Desalination*, 69 (1988) 101
- [4] I. Rubinstein, F. Maletzki, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 87(13) (1991) 2079
- [5] I. Rubinstein, B. Zaltzman, O. Kedem, *J.Memb.Sci.*, 125 (1997) 17
- [6] W. Shockley, *Bell.Syst.Tech.J.*, 28 (1949) 335
- [7] A. Mauro, *Biophys.J.*, 2 (1962) 179
- [8] H.G.L. Coster, *Biophys.J.*, 5 (1965) 669
- [9] I.C. Bassignana, H. Reiss, *J.Memb.Sci.*, 15(1) (1983) 27
- [10] B. Kunst, B. Lovrecek, *Croat.Chem.Acta*, 34 (1962) 219
- [11] R. Simons, G. Khanarian, *J.Memb.Biol.*, 38 (1978) 11
- [12] L. Onsager, *J.Phys.Chem.*, 2 (1934) 599
- [13] B. Kunst, B. Lovrecek, *Electochim.Acta*, 12 (1967) 687
- [14] R. Simons, G. Khanarian, *J.Memb.Biol.*, 38 (1978) 11
- [15] M. Eigen, L. DeMayer, *Proc.Roy.Soc.*, 247 (1958) 505
- [16] H. Strathmann, B. Bauer, *Chem. Tech.*, 06 (1993) 17
- [17] R. Simons, *Electrochim. Acta*, 31(9) (1986) 1175

IV. CONDUCTIVITES DES MEMBRANES

1.Introduction

La conductance électrique est une grandeur essentielle dans l'utilisation de l'électrodialyse en tant que procédé puisqu'elle en détermine le coût énergétique. La mesure de la résistance surfacique ou de la conductance par centimètre carré de la membrane constitue une caractérisation importante des membranes d'électrodialyse. Les mesures de conductivité livrent des informations sur les propriétés de transport ionique et sur la structure des interfaces électriques.

On définit la résistance surfacique par

$$R_S = R S = \rho l \text{ dont les unités sont } [R_S] = \Omega \text{ cm}^{-2}$$

En solution aqueuse d'électrolyte, les mesures sont réalisées au moyen d'une cellule de conductivité et d'un conductimètre dans une enceinte thermostatée. La cellule est généralement constituée de deux électrodes de platine de 1cm^2 de surface, distantes de 1cm. Le conductimètre est un appareil qui impose un faible courant alternatif entre les deux plaques, à une fréquence de 1000Hz.

Ce dispositif conduit à la détermination et à la définition de la conductivité spécifique

$$\frac{1}{R} = k$$

En présence d'une solution d'électrolytes, on définit la conductivité équivalente par

$$\Lambda = \frac{k}{c} \text{ où } c \text{ est exprimé en } \frac{\text{nombre d'équivalents}}{\text{cm}^3}$$

Elle est également égale à la somme des conductivités équivalentes ioniques définies par

$$\lambda_i = \frac{F^2 z_i}{N_{av}} u_i \quad \Rightarrow \quad \Lambda = \sum_i \lambda_i$$

sachant que la mobilité de Planck u_i est liée à la mobilité électrochimique par

$$u_i z_i F = u_{i,el} N_{av}$$

2. Techniques de mesures appliquées aux membranes

2.1. Etat de la question

Les premières mesures de conductivité appliquées aux membranes d'électrodialyse reposent sur l'utilisation du pont RC dont un bras contient le dispositif expérimental [3] suivant

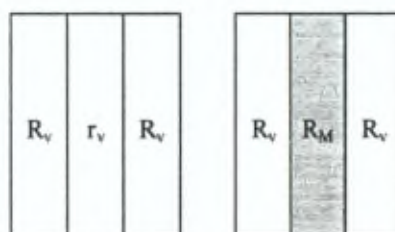
Hg, Hg₂Cl₂ / KCl sat agar / [KCl]₁ = C₁ / membrane / [KCl]₂ = C₂ / KCl sat agar / Hg, Hg₂Cl₂ à 25°C

La membrane est équilibrée dans une solution de concentration $C = \frac{(C_2 + C_1)}{2}$, comprise entre 0.03 et 1.5 eq/l. Le rapport $\frac{C_2}{C_1}$ est égal à deux. En absence de membrane, les mesures de conductivité sont réalisées dans des solutions de concentration C à 1000Hz. Avec une membrane, les mesures sont réalisées dans les mêmes conditions (C₁ = C₂). La résistance de la membrane est déduite par différence.

Dès 1957 [4], Rosenberg et al. introduit une description physique de la membrane dans les interprétations des mesures de conductivité. Il distingue une phase organique non conductrice et une phase solvatée conductrice. Cette description entraîne un problème de représentation mathématique des phases.

L'existence d'au moins deux phases conduit à une critique théorique des mesures de conductivité appliquées aux membranes [5]. Dans la mesure où les résistances sont déduites par différence, est-il raisonnable de supposer que le volume de conductivité de la membrane soit égal au volume d'électrolyte en absence de membrane.

Pour étayer leur approche, Narebska et al [5] utilisent un système expérimental thermostaté constitué de deux électrodes en platine platiné séparées d'une distance d, d'un électrolyte de concentration c (0.001 N < [HCl] < 1.0N) et d'une membrane placée à équidistance des électrodes. Les mesures sont réalisées sous une amplitude alternative à 1000Hz.



R_0 (sans membrane) = $R_v + r_v + R_v$ χ : conductivité spécifique de la solution

R (avec membrane) = $R_v + R_M + R_v$ d : épaisseur de la membrane

$r_v = \frac{k}{\chi} = \frac{d}{s \chi}$ s : surface de la membrane

Fig. 1 Effet de la membrane dans les mesures de résistances

La conductivité spécifique de la membrane est calculée par $\frac{1}{\chi_M} = \frac{S}{d} ((R-R_0) + r_v)$ sachant que $(R-R_0) + r_v = R_M$. Dans le cas des solutions diluées, $r_v > R - R_0$ et l'effet du remplacement d'un volume de solution par la membrane n'affecte pas la conductivité.

Dès 1967 [6], Steymans différencie les méthodes directes et indirectes de mesures de résistance des membranes échangeurs d'ions.

Dans la méthode indirecte, la résistance de la membrane est mesurée par différence entre une cellule contenant l'électrolyte et la même cellule contenant la membrane. Pour des concentrations diluées ($<0.01N$) et pour des membranes très conductrices, la résistance de membrane R_M devient négligeable devant la résistance d'électrolyte r_v .

Dans la méthode directe, la membrane est placée entre deux électrodes adéquates et les mesures sont réalisées sous courant alternatif et/ou continu. Le système le plus couramment utilisé est composée de deux électrodes en platine platiné et d'une solution d'électrolytes dans laquelle la membrane a été préalablement équilibrée. Cette méthode ne permet pas d'établir des conditions optimales de mesures reproductibles.

Par analogie avec les mesures de résistance réalisées sur des membranes de verre, le mercure a été utilisé comme électrode de contact avec la membrane. Une méthode [6] consiste à pré-équilibrer la membrane dans une solution d'électrolyte. Elle est ensuite placée entre deux électrodes de mercure. La membrane n'est pas séchée en surface et les électrodes sont composées de mercure mouillé et d'un contact en platine. Les mesures thermostatées ($25.00^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$) sont effectuées à l'aide d'un détecteur de phase, d'un oscilloscope et d'un générateur de fréquence à 1000Hz. La résistance de la cellule en absence de membrane est négligeable. L'équilibre et les mesures reproductibles sont atteints après 30-40 minutes. Le courant alternatif n'a aucun effet sur la résistance finale. La résistance de la membrane évolue au cours du temps. La polarisation de l'interface mercure-membrane est négligeable. L'utilisation de membrane séchée en surface ou de mercure sec contribue à augmenter la résistance de 5% ce qui correspond à la reproductibilité des mesures. Dans le domaine de 0.5 à 0.001 N, aucune déviation anormale n'a été observée. La déviation standard croît cependant avec la décroissance des concentrations. Ceci est confirmé par le fait que l'inclusion de Donnan accroît la conductivité en uniformisant la capacité conductrice. La décroissance de la valeur de la résistance est importante entre 500 et 1000Hz et se stabilise au delà.

Une troisième méthode de mesure à quatre électrodes a été proposée [7]. Le système de mesure est composé d'un pont à deux cellules de même taille portant deux électrodes de platine platiné. Une des cellule possède une électrode mobile. Un comparateur (boîtes de capacités et de résistances en série sur chaque cellule) est placé en série sur chaque cellule. Les mesures sont réalisées à une fréquence de 1000Hz par détection de phase. Dans une première étape, on mesure le zéro en absence de membrane en déplaçant l'électrode mobile. La membrane est ensuite placée dans la cellule à électrodes fixes et le système est à nouveau mené à l'équilibre électrique.

Dans ces conditions, en absence de membranes, on mesure les résistances R_1 et R_2 respectivement de la cellule à électrode fixe et à électrode mobile. Placée dans la cellule à électrode fixe, la membrane contribue à modifier la résistance de R_M . R_x correspond au déplacement de l'électrode pour réaliser les conditions d'équilibre en compensant R_M .

sans membrane		avec membrane
$z_1 + R_1 + z_2 = z_3 + R_2 + z_4$		$z_1 + R_1 + z_2 + R_M = z_3 + R_2 + z_4 + R_x$

2.2. Méthodes actuellement utilisées

Nous avons appliqué les techniques de mesures indirectes ou directes.

Les méthodes indirectes à une cellule de mesure sont totalement inadaptées dans le cas des membranes synthétisées au laboratoire. En effet, nos membranes présentent des caractéristiques de résistance R_M dépendant des conditions de synthèse de sorte que le rapport R_M / r_v ne permette pas de comparaisons pertinentes entre les différentes membranes et leurs modes de synthèse.

La technique de mesure directe à électrodes de mercure a été la plus utilisée. Elle est cependant sensible à la qualité de l'interface mercure-membrane. Celle-ci est révélée par analyse de la partie imaginaire de l'impédance (conductivité) sous une amplitude alternative de fréquences variables.

3. Références

- [1] A. Oikonomou, *Etude des transports de matière dans les membranes ioniques perfluorées en relation avec les propriétés physico-chimiques du matériau*, ULB Bruxelles (1989)
- [2] L. Levy, H. Hurwitz, A. Jenard, *Anal. Chim. Acta*, **88** (1977) 377
- [3] A.G. Winger, G.W. Bodamer, R. Kunin, *J. Electrochem. Soc.*, **100**(4) (1953) 178
- [4] N.W. Rosenberg, J.H.B. George, W.D. Potter, *J. Electrochem. Soc.*, **104**(2) (1957) 178
- [5] A. Basinski, A. Narebska, R. Dabek, *Roczniki Chemii Ann. Soc. Chim. Polonorum*, **40** (1966) 237
- [6] V. Subrahmanyam, N. Lakshminarayanaiah, *J. Phys. Chem*, **72**(12) (1968) 4314
- [7] G.A. Dvorkina, A.I. Meshechkov, N.P. Gnusin, V.I. Zabolotskii, *Elektrokhimiya*, **20**(1) (1984) 85

2

MATERIELS ET METHODES

I. INTRODUCTION

II. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

1. Techniques à transmission
2. Spectroscopie d'émission Raman
3. Spectrophotomètres et échantillonnage
4. Références

III. TECHNIQUES CALORIMETRIQUES

1. Calorimétrie différentielle et techniques similaires
2. Thermogravimétrie
3. Références

IV. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

1. Mesures à courant nul
2. Mesures sous courants continus
3. Mesures sous courants alternatifs
4. Références

V. REACTEURS DE SYNTHÈSE

1. Réacteurs
2. Autres traitements

I. INTRODUCTION

Nous avons travaillé sur des films déjà formés, nous rapprochant ainsi des conditions de fabrication industrielle des membranes d'électrodialyse.

Afin de mesurer l'effet de la structure et de la nature des matrices polymères sur les caractéristiques électrochimiques des membranes, nous avons choisi de sélectionner deux matrices différentes, le polyéthylène et l'éthylène tétrafluoroéthylène alterné.

Le choix de film de polyéthylène (PE) de 50 μ m est motivé par l'apparente aisance de modification du polymère afin de réaliser des membranes, la simplicité du spectre infrarouge et la disponibilité de films de cristallinité différente sur le marché.

Quant à l'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), les connaissances de synthèse acquises dans le cadre d'autres travaux de recherche menés au laboratoire nous ont permis de nous consacrer uniquement à l'analyse structurale des films et non à leur fabrication. Afin d'étudier les matrices polymères utilisées, les étapes de synthèse et les membranes d'électrodialyse ainsi obtenues, nous avons eu recours à différentes techniques ainsi qu'au développement de dispositifs expérimentaux originaux. Le présent chapitre se limitera à une description succincte de ces méthodes.

II. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

1. Techniques à transmission

Les techniques spectroscopiques nous ont permis de caractériser les milieux réactionnels, les matrices polymères et l'effet des réactions auxquels les polymères sont soumis tant du point de vue de la nature des sites introduits que de l'effet sur la structure du polymère.

La *spectroscopie à transmission UV-visible* nous a permis de déterminer le domaine d'absorption et de dissociation des réactifs utilisés.

La *spectroscopie infrarouge* a été utilisée afin de caractériser les étapes de modifications chimiques des films ainsi que les modifications structurales dues à l'environnement chimique.

La spectroscopie à transmission est basée sur la loi de Beer-Lambert qui définit l'absorbance :

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon d c$$

T	transmittance en %	I_0	intensité incidente	I	intensité transmise
ε	coefficient d'absorption molaire / l mol ⁻¹ cm ⁻¹	d	épaisseur de l'échantillon / cm	c	concentration / mol l ⁻¹

Elle nécessite l'utilisation d'une référence appelé blanc ("background") soit dans un dispositif simultané soit en différé.

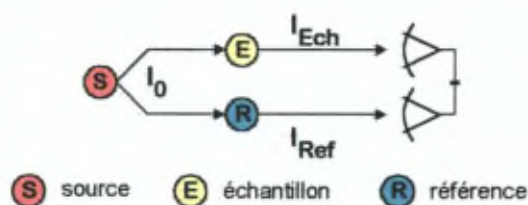


Fig. 1 Spectroscopie à transmission simultanée

Nous disposons de deux spectrophotomètres infrarouges à transformée de Fourier.

- Nicolet DX20 : pour la transmission et l'analyse de surface
- Perkin Elmer Spectrum 2000 GX : pour la transmission (et la diffusion Raman)

L'infrarouge est le domaine d'énergies correspondant aux vibrations et rotations moléculaires. Comme nous le verrons, la détection de ces mouvements moléculaires dépend de la spectroscopie

choisie. En comparaison, nous présentons dans la Fig. 4 la déformation du volume de liaison qui survient au cours d'une vibration et qui est observée en spectroscopie Raman.



Fig. 2 Transmission infrarouge

Fig. 3 Diffusion Raman

Position d'équilibre		Déformation	
Raman	Infrarouge	cisaillement dans le plan	
	Elongation		
symétrique		rotation dans le plan	
		ND	
	antisymétrique	balancement hors du plan	
		ND	
		torsion hors du plan	
		ND	

Fig. 4 Vibrations et volumes

2. Spectroscopie d'émission Raman

2.1. Théorie quantique

La diffusion Raman est un phénomène observé lors de l'interaction matière - rayonnement électromagnétique. Les lumières radiatives issues de cette interaction portent des informations sur le faisceau incident et l'échantillon.

L'interaction matière - lumière est à l'origine de trois phénomènes.

Absorption : lorsque l'énergie du photon correspond à une différence entre deux niveaux d'énergie

Emission : l'énergie du photon excite la molécule qui émet de l'énergie en se relaxant vers le niveau fondamental « *fluorescence* » ou par une transition interdite vers le niveau fondamental « *phosphorescence* ». Ces événements sont caractérisés par des durées de vie longues.

Diffusion ou dispersion : ce phénomène instantané de durée de vie courte (10^{-14} s) résulte de l'interaction d'un photon dont l'énergie ne correspond pas à une énergie de transition de la molécule. La diffusion est un processus qui se déroule sans variation d'énergie du photon incident « *Rayleigh* » ou avec variation « *Raman* » (Fig. 5). L'énergie du photon doit être inférieure à l'énergie entre le fondamental et le premier niveau électronique.

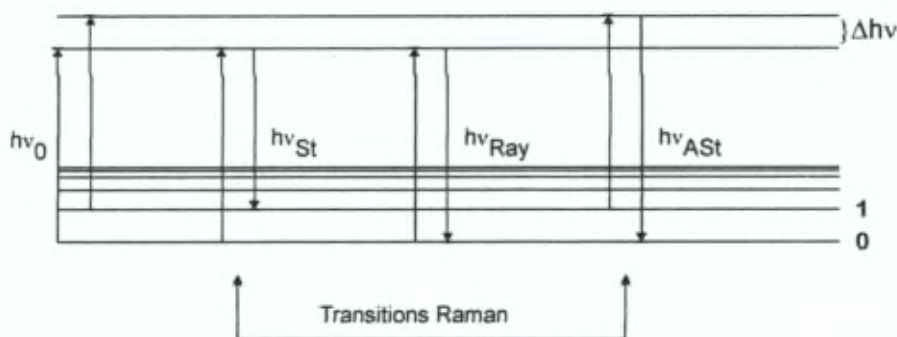


Fig. 5 Schéma de transition de la diffusion

énergie de la transition Rayleigh : $h\nu_{Ray}$

énergie de transition Raman : de 0 vers 1, Stokes $h\nu_{St}$; de 1 vers 0, Anti-Stokes $h\nu_{ASt}$

Dans les phénomènes de diffusion de la lumière, les modifications d'énergie sont décrites par des lignes verticales entre les niveaux stationnaires (0, 1, 2, 3, 4, ...) et non stationnaires.

Les niveaux d'énergies moléculaires définissent l'énergie nécessaire aux transitions et à leur nature. En infrarouge, l'énergie incidente est telle que les transitions s'opèrent entre niveaux de vibrations et de rotation, au sein d'un même puits électronique. Les transitions électroniques se manifestent par des énergies de fluorescence ou de phosphorescence. En Raman, l'énergie de transition conduit à une excitation importante au sein d'un même puits électronique. Les transitions Raman considérées ici

concernent donc des transitions rovibroniques sous l'effet d'une excitation à haute énergie non fluorescente.

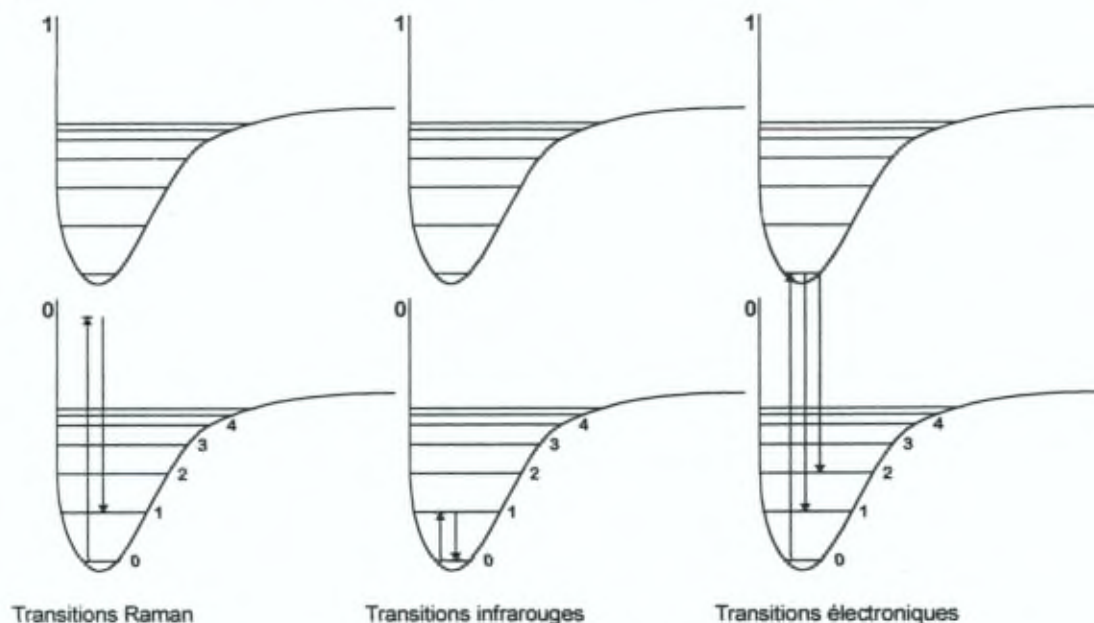


Fig.6 Transitions d'énergie comparées

Les transitions Raman Stokes et AntiStokes correspondent à

$$h\nu_0 - h\nu_{St} = h\nu_{0-1} \quad h\nu_{ASt} - h\nu_0 = h\nu_{0-1}$$

La transition observée est donc indépendante de la longueur d'onde d'excitation.

L'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec une molécule provoque un déplacement de charge au sein de celle-ci par effet de champ électrique « *polarisabilité* ». Le moment dipolaire ainsi induit dépend du champ.

$$\vec{\mu}_{ind} = \vec{\alpha} \vec{E}$$

Le facteur de proportionnalité est un tenseur de polarisabilité, caractéristique de la molécule. La polarisabilité est liée au déplacement des électrons au sein de la molécule. Etant généralement anisotrope, elle s'exprime dans les trois directions de l'espace x,y,z et possède les dimensions d'un volume. Le tenseur est un ensemble de 9 valeurs reliées aux coordonnées spatiales cartésiennes du système.

$$\vec{\alpha} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} = \alpha_{ij}$$

L'anisotropie et la polarisabilité moyenne sont invariantes. L'anisotropie est une mesure de l'écart à la symétrie sphérique. Dans le cas d'une polarisabilité sphérique, $\alpha_{ij} = 0$

De manière générale, le champ peut être décomposé en ses composantes x, y et z

$$\begin{pmatrix} \mu_{ind_x} \\ \mu_{ind_y} \\ \mu_{ind_z} \end{pmatrix} = \bar{\alpha} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

2.2. Théorie classique

Soit une molécule présentée sous forme d'un dipôle vibrant. Sur base de l'électrodynamique, tout dipôle vibrant, oscillant, est à l'origine d'une onde électromagnétique de fréquence égale à celle du dipôle. Cette onde se propage dans toutes les directions à l'exception de l'axe du dipôle.

$$\vec{E} = E_0 (2\pi\nu_0 t) \quad \text{et} \quad \mu_{ind} = \alpha E_0 (2\pi\nu_0 t)$$

La molécule devient une source de fréquence ν_0 , soit une émission Rayleigh, en absence de caractéristiques moléculaires. En tenant compte des vibrations internes, de la forme et de la taille de la molécule, la polarisabilité se modifie

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q$$

Q déplacement de tous les noyaux atomiques durant la vibration

$(\alpha_{ij})_0$ position d'équilibre

$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0$ variation de α_{ij} pour une vibration donnée

α_{ij} est développé en série de Mac-Laurin limité aux premiers termes

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q} \right)_0 A_v \cos(2\pi\nu t) \quad \begin{array}{l} A_v \text{ amplitude de la vibration normale } Q_v \\ \bar{\alpha} \text{ tenseur } \alpha_{ij} \text{ en coordonnées cartésiennes} \end{array}$$

Le moment dipolaire induit se présente sous la forme

$$\mu_{ind} = \bar{\alpha} E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q} \right)_0 A_v E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu t)$$

$$\mu_{ind} = \bar{\alpha} E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q} \right)_0 A_v E_0 [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu)t)]$$

La vibration moléculaire est donc à l'origine de 3 différentes fréquences de diffusion

	ν_0	Rayleigh
$\nu_0 - \nu$	Raman Stokes	
$\nu_0 + \nu$	Raman Anti-Stokes	

2.3. Intensité de la diffusion Raman

Selon la théorie de la polarisabilité de Placzek, il est possible de déterminer les intensités observées dans le cas de la diffusion Raman normale en absence de résonance, en supposant

$$\begin{array}{ccccc} \nu_{el} & & \gg & \nu_0 & \gg & \nu \\ \text{transition électronique} & & & \text{fréquence incidente} & & \text{transition rovibronique} \end{array}$$

Pour une transition Stokes (formulation analogue pour une transition Anti-Stokes), l'intensité de la diffusion s'écrit

$$I_{\nu_{ij}}^{\text{St}} = \frac{2\pi^2 h}{c} \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^4}{\tilde{\nu} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}\right) \right]} g_{\nu} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_{\nu}} \right)_0^2$$

$\tilde{\nu}$: vibration moléculaire
 $\tilde{\nu}_0$: vibration excitatrice
 g : degré de dégénérescence

L'intensité de la radiation diffusée est appelée *coefficient de diffusion*, caractéristique d'une vibration moléculaire sous excitation constante, à une température T . L'intensité dépend donc de la variation de la polarisabilité au cours de la vibration et de la température absolue T de l'échantillon.

2.4. Règles de sélection

La combinaison de l'infrarouge et du Raman donne des informations quasi-complète quant aux vibrations au sein d'une molécule à l'état fondamental. Ces méthodes sont complémentaires. Ces deux spectroscopie reflètent les niveaux rovibroniques moléculaires. Le nombre, l'amplitude et la fréquences de ces vibrations-rotations caractérisent la molécule.

La complémentarité entre ces deux spectroscopies réside dans la nature des règles de sélection qui président aux transitions. De manière générale, les vibrations qui engendrent une modification du moment dipolaire sont détectées en infrarouge (IR). Les vibrations qui entraînent des variations de polarisabilité sont détectées en Raman.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \neq 0 \quad \left| \quad \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \neq 0 \right.$$

infrarouge Raman

La réalisation de ces conditions dépend des éléments de symétrie de la molécule. On trouve une règle d'exclusion mutuelle : s'il existe dans la molécule un centre de symétrie, une vibration active en IR sera inactive en Raman, et inversement. En absence de centre de symétrie, les vibrations peuvent être détectées en Raman et en IR. Cette règle d'exclusion mutuelle souffre certaines exceptions lorsque les énergies de vibrations considérées concernent plus d'une vibration moléculaire. Les couplages qui en découlent peuvent donner naissance à des bandes théoriquement inactives. Les intensités de bandes (intensité de lumière diffusée ou absorbance) seront généralement différentes en Raman et en IR.

Soit un oscillateur moléculaire qui interagit avec une radiation incidente de telle sorte qu'il passe du niveau d'énergie n vers le niveau m . En IR, la probabilité de transition est proportionnelle au carré de la valeur absolue du moment de transition donné par

$$|M_{nm}| = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^* \mu \Psi_m dQ$$

Ψ : fonction d'onde
 μ : opérateur moment dipolaire
 Q : coordonnée de vibration

L'absorbance intégrale mesurée d'une bande infrarouge est proportionnelle au carré de la dérivée du moment dipolaire par rapport à la coordonnée normale de vibration.

En Raman, le moment de transition est donné par

$$|(\alpha_{ij})_{nm}| = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^* \alpha_{ij} \Psi_m d\tau$$

Ψ : fonction d'onde
 α_{ij} : opérateur de polarisabilité
 $d\tau$: volume d'intégration

L'intensité de bande est proportionnelle au carré de la dérivée de la polarisabilité par rapport à la coordonnée normale de vibration.

3. Spectrophotomètres et échantillonnage

3.1. Spectrophotomètre dispersif

Les spectrophotomètres UV-visible utilisés sont du type dispersif. La source est une lampe tungstène - halogène (400nm → 800nm) ou à arc deutérium (< 400nm). Le faisceau de source traverse un monochromateur avant d'être partiellement absorbé par l'échantillon ou la référence. Le détecteur est un photomultiplicateur ou une diode silicone [8].

Dans le domaine de l'infrarouge, le spectrophotomètre dispersif est encore utilisé à des fins de recherche fondamentale. Il est basé sur l'utilisation de fentes afin de séparer les longueurs d'onde. Cependant, dans sa configuration Raman, il se rencontre dans beaucoup d'applications. Le Raman dispersif permet actuellement les applications SE(R)RS (surface enhanced resonance Raman spectroscopy). L'influence de la bande de Rayleigh est limitée par l'introduction de deux ou trois monochromateurs au moins. Ces spectrophotomètres utilisent des sources lasers de faible puissance, mais de hautes énergies (bleu, vert, ...) facilement interchangeables. La réduction du rapport signal - bruit (S/N) est liée à l'amélioration des détecteurs, essentiellement des CCD (charged coupled devices). Le temps d'enregistrement est court (quelques balayages). La mise en œuvre des spectrophotomètres dispersifs est complexe et lente.

3.2. Spectrophotomètre à transformée de Fourier

Basés sur l'interféromètre de Michelson (Fig. 7), les spectrophotomètres à transformée de Fourier permettent l'utilisation de source polychromatique et présentent une vitesse d'acquisition rapide.

Le principe de l'interféromètre est de séparer un faisceau incident en deux faisceaux par une séparatrice et de les recombiner après y avoir introduit une différence de chemin optique et avant le passage au travers de l'échantillon. La recombinaison des faisceaux après réflexion sur les miroirs produit un schéma d'interférence. La variation du faisceau détecté est une sinusoïde dont le maximum correspond aux deux faisceaux en phase et le minimum à l'absence de phase. La distance entre les maxima correspond à la longueur d'onde. La transformée de Fourier décompose l'interférogramme en longueur d'onde ou énergie.

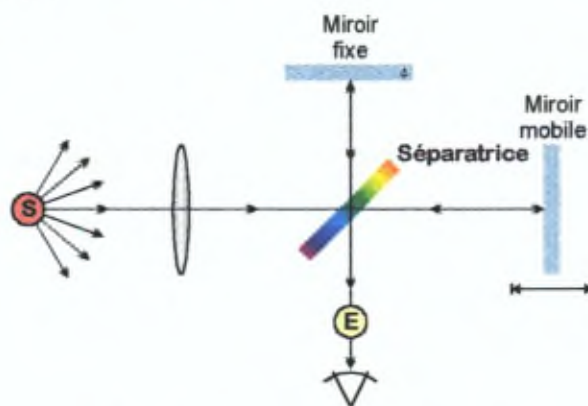


Fig. 7 Interféromètre de Michelson

La séparatrice en KBr, recouvert de Ge, opère entre 4400 et 450cm^{-1} et celle en Quartz, entre 20000 et 3000cm^{-1} (Tab. 1). Le miroir mobile se déplace sur un coussin d'air grâce à un moteur linéaire. Ce dispositif permet d'atteindre une résolution de 0.1cm^{-1} . Le déplacement du miroir mobile de l'interféromètre est contrôlé par un laser He-Ne de 632.99nm . La sinusoïde décroît et est typiquement interrompue pour que la résolution soit inférieure à la largeur de bande. Dans ce cas, la transformée de Fourier présente des oscillations autour de la bande concernée. Afin de corriger cet effet, la sinusoïde peut être multipliée par une fonction monotone décroissante. Ce processus est appelé *apodisation*. Le choix de la fonction est essentiel et influence directement l'intensité et la largeur de bande. En IR, l'apodisation choisie est "filler" et en Raman "strong".

Le détecteur infrarouge DTGS (Sulfate de Triglycine Deutéré) nécessite de petites vitesses de déplacement du miroir contrairement aux détecteurs MCT (Tellure de Mercure-Cadmium) refroidi par azote liquide.

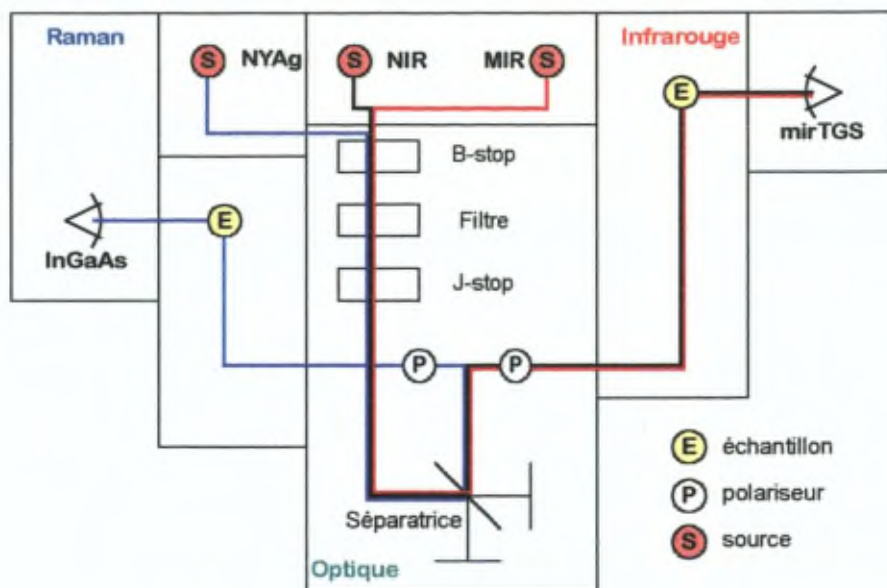


Fig. 8 Schéma du Perkin-Elmer Spectrum 2000

Le spectrophotomètre Perkin-Elmer (Fig. 8) FT-Raman 2000 utilise, outre le laser He-Ne de l'interféromètre, un laser source d'excitation de l'échantillon. L'émission active provient d'un laser Nd:YAg à 1064nm soit 9394 cm^{-1} . Pour rappel, trois phénomènes sont observés sous l'action d'un laser approprié : Stokes ($0 \rightarrow 1$, $5000 - 9394\text{ cm}^{-1}$), AntiStokes ($1 \rightarrow 0$, $13000 - 9394\text{ cm}^{-1}$), Rayleigh ($0 \rightarrow 0$, à l'énergie d'excitation laser). La diffusion de la lumière en Raman est proportionnelle à ν_0^4 . Les probabilités associées à ces transitions se présentent selon la séquence suivante : $P(\text{Rayleigh}, 10^5) > P(\text{Stokes}, 1) > P(\text{Antistokes})$.

L'utilisation d'un laser comme source permet un contrôle plus fin de l'intensité excitatrice. En effet, les lasers à diode à refroidissement à air sont réglables par potentiométrie de 0 à 2000mW. Dans notre cas, le domaine de puissance réelle du laser est de 0 à 750mW pour un domaine de puissance nominale compris entre 0 et 1000mW.

En Raman, le détecteur utilisé est un InGaAs (Indium Gallium Arseniure). D'autres constructeurs utilisent un détecteur au Ge. Développé pour l'étude des rayons cosmiques, ce dernier présente l'inconvénient d'y être sensible. Ces rayons se repèrent dans les interférogrammes comme des pics très fins. L'élimination informatique présente un problème lorsque ces pics apparaissent au centre de l'interférogramme. De plus, les détecteurs au Ge sont refroidis par N_2 (l). Le détecteur InGaAs occasionne une perte de 10% du signal par rapport au Ge. L'évolution des détecteurs conduit au UltraIn-GaAs qui diminue la perte et permet de travailler à T ambiante.

	Nicolet FTIR DX 20 MIR	Nicolet FTIR - ATR DX 20	Perkin Elmer Spectrum 2000 GX MIR	Perkin Elmer Spectrum 2000 GX NIR	Perkin Elmer Spectrum 2000 Raman
source	Global SiC 1500K	Global SiC 1500K	lampe à filament 1350K	lampe W-quartz	laser Nd:YAg
énergie / cm^{-1}	—	—	15600 - 10	15600 - 2000	9394
puissance	≥ 200 W	≥ 200 W			0 - 750 mW
séparatrice	KBr + Ge	KBr + Ge	KBr + Ge	Quartz	Quartz
énergie / cm^{-1}	5000 - 400	5000 - 400	5000 - 400	20000 - 3000	20000 - 3000
détecteur	DTGS	MCT	DTGS	DTGS	InGaAs
énergie / cm^{-1}	10000 - 220	7000 - 400	10000 - 220	10000 - 220	3600 (273K)*

Tab. 1 Résumé de l'équipement

* le détecteur permet une détection de 0 à 3600cm^{-1} par rapport à la bande de Rayleigh, à 273K. Ce domaine est réduit à 3000cm^{-1} , à 77K.

Le rapport signal/bruit (S/N) en FTIR est une fonction de $t^{0.5}$ et dans ce cas, le nombre de balayages "blancs" doit être nettement supérieur au nombre de balayages "échantillons". (ex blanc : 16 pour échantillon : 1; 32 pour 2, etc...). En Raman, le signal est direct et ne nécessite pas de signal blanc. Le rapport signal bruit doit être mesuré, avec des composés de référence qui diffusent fortement la lumière : BaSO_4 (s), S_8 (s), cyclohexane (l), CCl_4 (l). Le signal est proportionnel au nombre de molécules diffusant la lumière. L'étude du S/N se fait sur échantillon dans un domaine choisi de fréquence par des mesures pic à pic. On détermine le maximum et le minimum du bruit de fond et on le compare à un pic. Généralement, on observe S/N dans la région $2000 - 2200 \text{ cm}^{-1}$, ce qui évite les bandes de l'eau. En Raman, le S/N est directement influencé par la source. Une augmentation du bruit de source sera inévitablement détectée. L'usage de la transformée de Fourier peut, dans ce cas, se révéler gênant car elle amplifie le bruit de source. Cependant, son usage reste justifié dans la mesure où on améliore la résolution.

Il est possible de travailler soit à 180° soit à 90° par rapport au détecteur. Actuellement, l'angle choisi est de 180° (Fig. 9). L'angle de 90° est réservé à des applications spécifiques et présente de fortes pertes d'énergie.

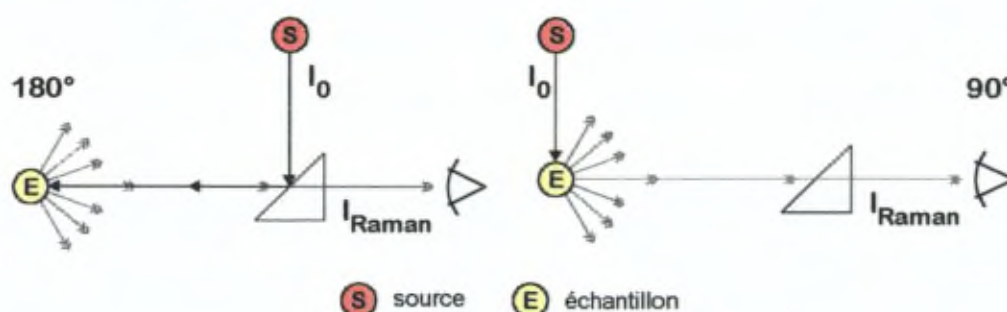


Fig. 9 Dispositif d'illumination en Raman

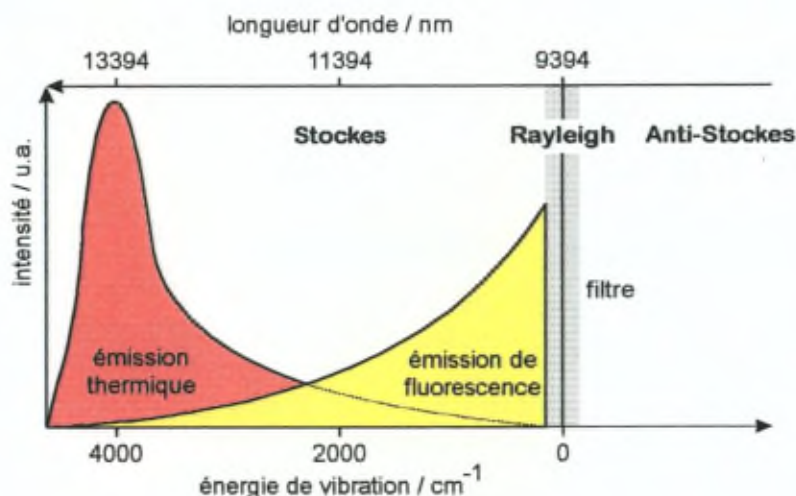


Fig. 10 Effets indésirables en spectroscopie Raman

Trois phénomènes indésirables gênent les mesures en Raman (Fig. 10). La bande de Rayleigh de largeur importante peut être filtrée avec une perte d'informations dans le domaine du filtre. Selon la capacité thermique de l'échantillon, celui-ci peut subir un échauffement y compris pour des illuminations laser de faible énergie. Ces bandes thermiques ont une allure caractéristique dans le domaine spectral des hautes énergies. L'usage d'un filtre diminue la contribution thermique et réduit l'intensité des bandes analysées. La fluorescence d'un des composés de l'échantillon est due à l'égalité énergétique de la bande de Rayleigh avec un niveau de transition électronique. L'extraction du produit incriminé, la diminution de l'intensité laser ou la modification de la longueur d'onde de la source constituent des solutions efficaces à ce problème.

3.3. Préparation des échantillons et types d'analyse

En *spectroscopie à transmission*, il suffit de disposer l'échantillon sur le chemin optique du faisceau infrarouge. Il doit cependant satisfaire à certains critères pour permettre la détection : absorption faible telle que $\frac{I}{I_0} = 10^{-3}$, pas d'eau en tant que solvant. Ces critères combinés permettent l'analyse des membranes en polyéthylène de 75 μm d'épaisseur.

La caractérisation des surfaces est réalisée par ATR (réflectance totale atténuée). Pour l'analyse des milieux réactionnels nous pouvons déposer un volume d'échantillon sur le cristal d'ATR (Fig. 11) ou utiliser une cellule dont l'espace entre deux fenêtres en ZnS est modulable (cellule à pas variable). De part la nature Intran des fenêtres, les acides et oxydants puissants ne peuvent pas être analysés de cette manière. Le domaine spectral est réduit à 5000 - 835 cm^{-1} . La pénétration du faisceau dépend de la longueur d'onde ce qui est exprimé par l'équation d'Harrick :

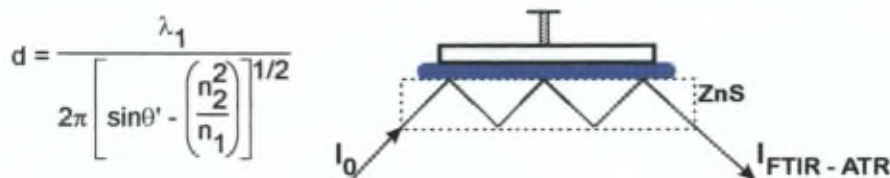


Fig. 11 Principe de l'ATR

Sachant que n_1 est l'indice de réfraction du cristal et n_2 celui de l'échantillon.

La *spectroscopie Raman* permet plus de libertés dans l'analyse des échantillons (Fig. 12). Les liquides sont introduits dans des ampoules en verre sphériques de 1cm de diamètre. Le contenant est déposé dans un porte-échantillon dont la surface intérieure est réfléchissante, et percée d'un orifice aux fins d'excitation et de détection du milieu. L'utilisation du verre permet l'étude de presque toutes les substances chimiques à l'état liquide. Les solides sous forme de film sont pressés contre un miroir et présentés au faisceau incident. Réduit en poudre, les solides peuvent être compactés dans un porte échantillon similaire à celui des liquides, dont la cavité sphérique a été remplacée par une cavité cylindrique aux parois réfléchissantes.

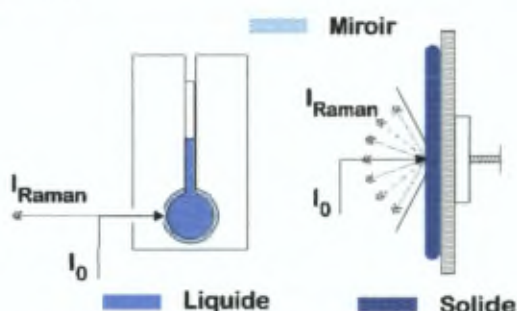


Fig. 12 Echantillonnage en spectrométrie Raman

La faible probabilité de transition et son intensité déterminent la quantité d'échantillons nécessaire à la détection. Pour les solides sous forme de film, il n'est pas rare de devoir superposer plusieurs feuilles de manière à atteindre des épaisseurs de l'ordre de 0.5 à 1mm. L'augmentation de l'intensité de la source permet d'augmenter la concentration de transition Raman mais s'accompagne d'un effet de fluorescence et/ou thermique indésirable. L'analyse des échantillons se résume donc à trouver un équilibre entre épaisseur et intensité, équilibre qui dépend de l'échantillon et qui est le fruit de l'expérience pratique acquise. De plus, l'équilibre Boltzmanien des états est requis.

La *spectroscopie Raman* appliquée aux polymères et autres matériaux organiques nécessite l'usage de laser de basse énergie (par exemple 9394cm^{-1}) car des composés fluorescents entrent dans la composition des polymères au moment de leur fabrication (antioxydants, ...) afin d'en assurer la stabilité thermique, photochimique et à l'oxydation. L'équipement utilisé dans le cadre du présent travail possède ces caractéristiques.

4. Références

- [1] C.N. Banwell, E.M. MacCash, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw - Hill, UK (1994)
- [2] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH (1995)
- [3] R.J. Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, AP NY (1972)
- [4] P.R. Griffiths, *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, Wiley Interscience, NY (1975)
- [5] J.R. Ferraro, L.J. Basile, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, AP NY, 2 (1979)
- [6] J. Michl, E.W. Thulstrup, *Spectroscopy with Polarized Light*, VCH (1995)
- [7] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy : Methods and Application*, Springer-Verlag Berlin NY (1989)
- [8] D.A. Skoog, D.M. West, J.F. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry* 6th ed., Saunders College Publishing (1992)

III. TECHNIQUES CALORIMETRIQUES

1. Calorimétrie différentielle et techniques similaires

La caractérisation des membranes nécessite l'utilisation de la *calorimétrie différentielle* et de la *thermogravimétrie* [1]. L'effet de la modification des polymères par greffages et réactions chimiques a été étudié sur un appareil de DSC Perkin-Elmer couplé à une TGA (analyseur thermogravimétrique). Ce travail a fait l'objet d'une collaboration avec le Paul Scherrer Institut of Energy Research, Villigen, Switzerland, dans le service du Dr. GG Scherer. Le présent travail ne se veut pas une description exhaustive des techniques de calorimétrie.

Le calorimètre différentiel à balayage utilise deux dispositifs de chauffe : un pour l'échantillon, l'autre pour la référence (Fig. 1). Un système de régulation maintient la référence et l'échantillon à la même température. En cours de balayage, le compensateur ajuste la puissance d'entrée afin de compenser la différence de température qui survient lors d'une transition thermodynamique.

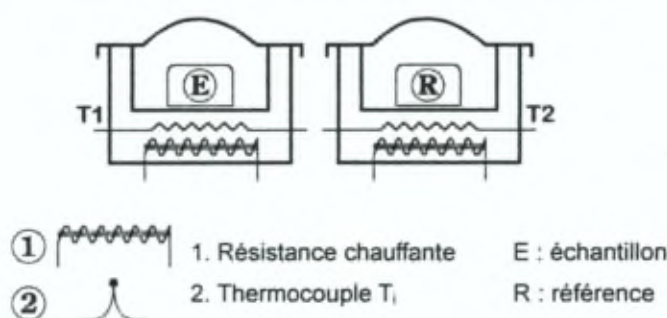


Fig. 1 Principe du DSC Perkin-Elmer

La puissance différentielle entre les deux compartiments, dq/dt , peut être relié à la chaleur de transition par

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dq}{dt} + (C_E - C_R) \frac{dT}{dt} - RC_E \frac{d^2q}{dt^2}$$

$\frac{dH}{dt}$: vitesse d'absorption de chaleur par unité de temps

C_E et C_R : capacité calorifique de l'échantillon et de la référence

$RC_E \frac{d^2q}{dt^2}$: pente de la courbe expérimentale

$(C_E - C_R) \frac{dT}{dt}$: déplacement de la ligne de base par rapport à zéro

R : résistance thermique totale qui tient compte des résistances inhérentes au système et à celles associées à l'échantillon

Les *échantillons* sont systématiquement pesés avant l'analyse et leur masse comprise entre 5 et 15mg. Les appareils sont calibrés en énergie et en température par des substances de référence tel l'indium, l'étain, ...

Un endotherme (fusion par exemple) est conventionnellement représenté vers le haut et l'exotherme vers le bas. Trois températures caractéristiques (et leurs enthalpies associées) sont typiquement relevées sur le spectre d'un polymère semi-cristallin (Fig. 2)

- T_g : température de transition vitreuse : transition de second ordre due à l'accroissement de la mobilité de partie de chaînes de 30 à 40 atomes
- T_f : température de fusion : transition de premier ordre solide - liquide
- T_c : température de cristallisation : transition de premier ordre liquide - solide

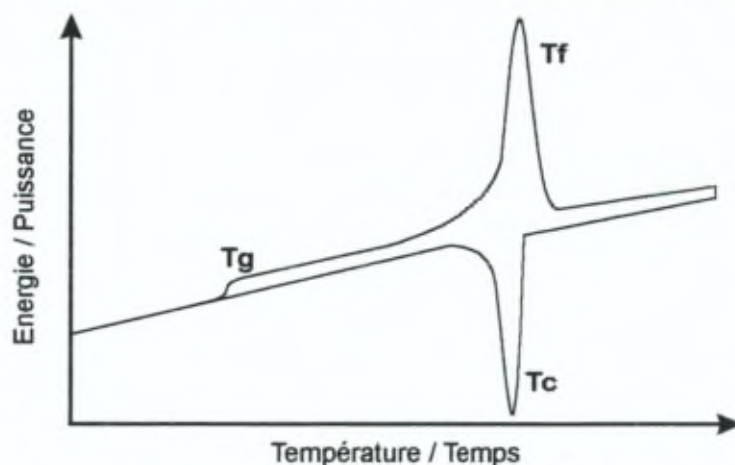


Fig. 2 Thermogramme type pour un polymère

Pour les polymères cristallins, et pour peu que l'on connaisse l'enthalpie de fusion du polymère totalement cristallin, il est possible de déterminer par les méthodes calorimétriques le taux de cristallinité.

2. Thermogravimétrie

La technique mesure la perte de masse en fonction de l'accroissement de la température. Les variations de masses sont détectées par une balance à quartz. La température est contrôlée par thermocouple. La thermogravimétrie permet de déterminer les réactions de dégradation des polymères, la présence de composés volatils ainsi que l'eau d'hydratation. Elle est généralement couplée à une détection spectroscopique ou à la spectrométrie de masse.

3. Références

- [1] *Analytical Solutions for the Polymer Industry*, Perkin Elmer (1997)
- [2] V.A. Bershtein, V.M. Egorov, *Differential Scanning Calorimetry of Polymers*, Ellis Harwood (1994)

IV. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

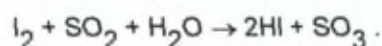
L'étude électrochimique des membranes d'électrodialyse se décompose selon deux axes : les analyses à courant nul et les analyses sous imposition de courant continu.

1. Mesures à courant nul

La détermination de la capacité d'échange est effectuée par un titrage en retour. La membrane échangeur cationique (ou anionique) est conditionnée selon des cycles successifs de stabilisation qui ont pour but d'éliminer l'histoire chimique du film. Le cycle place le film successivement dans des solutions aqueuses molaires d'HCl (ou NaOH), NaOH (ou HCl) et NaCl pour obtenir l'échantillon sous forme Na^+ (ou Cl^-). Le film conditionné est ensuite échangé par un acide (ou une base) et rincé jusqu'à stabilisation du pH par de l'eau déminéralisée afin d'éviter les échanges. L'échantillon est sous forme H^+ (ou OH^-). Il est plongé dans une solution de titre connu de NaCl contenant approximativement 2 fois le nombre de moles de OH^- (ou H^+) nécessaire à l'échange. L'excès de base (ou d'acide) est titré par potentiométrie. Le nombre de moles ainsi déterminé indique le nombre de sites accessibles à l'échange en milieu aqueux.

Le taux de gonflement est déterminé par deux méthodes : la thermogravimétrie limitée en température ou la méthode Karl-Fisher. Dans les deux cas, la membrane est conditionnée dans une solution aqueuse sous la forme ionique désirée, séchée superficiellement et pesée. En thermogravimétrie limitée, l'échantillon conditionné sous forme saline (par exemple) est placé dans une étuve sous vide à une température de 80°C jusqu'à stabilisation de la masse qui définit ainsi la *masse de membrane sèche* et implicitement le taux de solvant. Utilisant des polymères, la thermogravimétrie limitée en température est requise pour éviter de détruire la matrice, mais elle pose inévitablement la question de la stabilité thermique, de la présence de composés volatiles dans le polymère et de l'extraction complète de l'eau [1-2].

La méthode *Karl-Fisher* est basée sur une réaction d'oxydo-réduction dans une solution de méthanol, nécessitant une mole d'eau. Toutes les espèces réactives sont complexées par la pyridine [1].



Cette méthode est lente dans le cas des membranes car celles-ci doivent gonfler dans le solvant pour libérer l'eau associée aux sites ioniques. L'analyse de l'eau dans les membranes est donc entravée par la nature même de celle-ci : présence de composés d'oxydo-réduction, inaccessibilité des sites aux solvants, instabilité thermique. En outre, elle dépend fortement de l'utilisateur. Le débat reste

actuellement ouvert, et nous avons privilégié la méthode thermogravimétrique qui est la moins destructive pour l'échantillon.

La résistance surfacique est déterminée par des mesures de conductivité réalisées à l'aide d'une cellule adaptée aux membranes (pince de conductivité) et au moyen d'un conductimètre à la fréquence de 10^3 Hz. Nous avons choisi de travailler en milieu KCl afin de réduire les effets dus aux différences de mobilité des ions. Au cours de la recherche, il est devenu nécessaire d'effectuer des mesures avec des dispositifs différents : cellule à contact de mercure et la cellule à renouvellement de solution (Fig. 1 à 3).

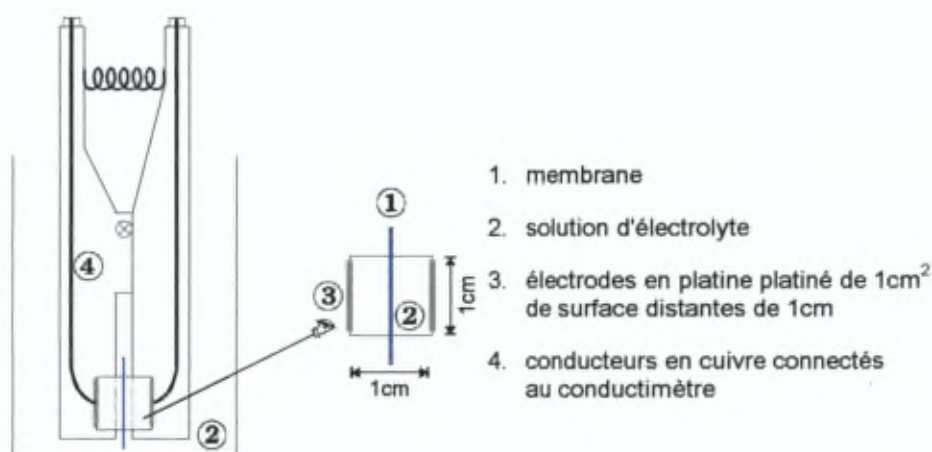


Fig. 1 Pince de conductivité

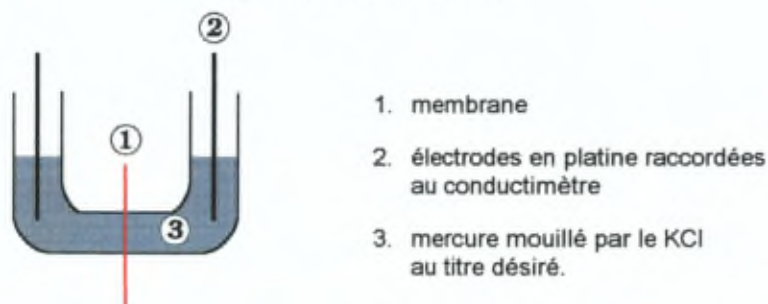


Fig. 2 Cellule à contact de mercure

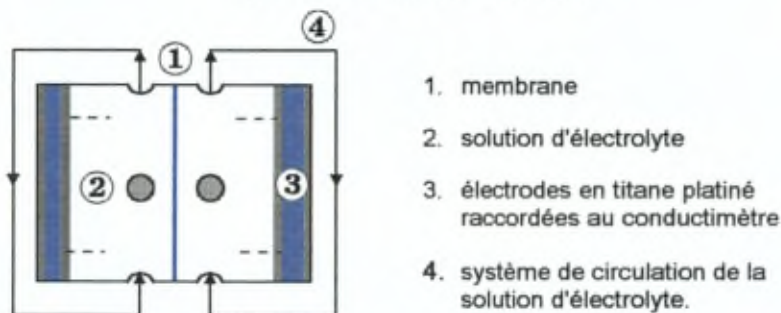


Fig. 3 Cellule à renouvellement de solution

L'analyse de la conductivité des membranes étant complexe, nous avons complété ces dispositifs par un générateur-analyseur de fréquences Schlumberger Solartron 1250 TFA (Fig. 4).

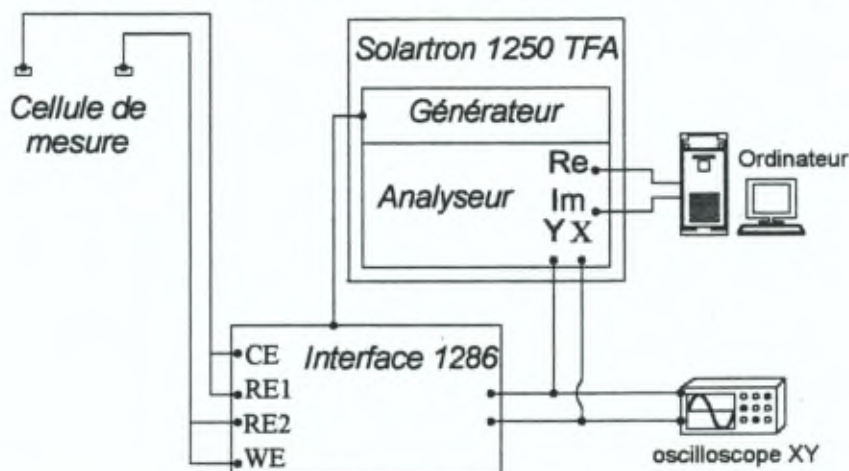


Fig. 4 Dispositif d'analyse de conductivité

2. Mesures sous courants continus

Les mesures du *nombre de transport* et de *rendement* sont généralement menées dans des cellules dites à deux compartiments (Fig. 5). Les électrodes d'injection de courant ne doivent pas altérer la nature chimique de la solution. Dans certains cas pour éviter la contamination ionique, on a recours à une cellule à trois compartiments. Elle possède l'inconvénient majeur d'introduire une membrane supplémentaire.

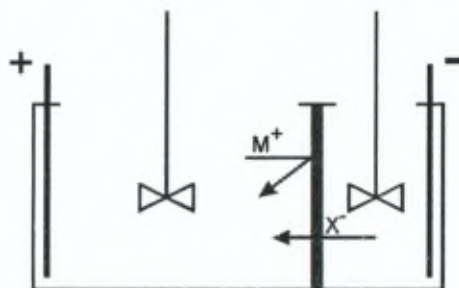
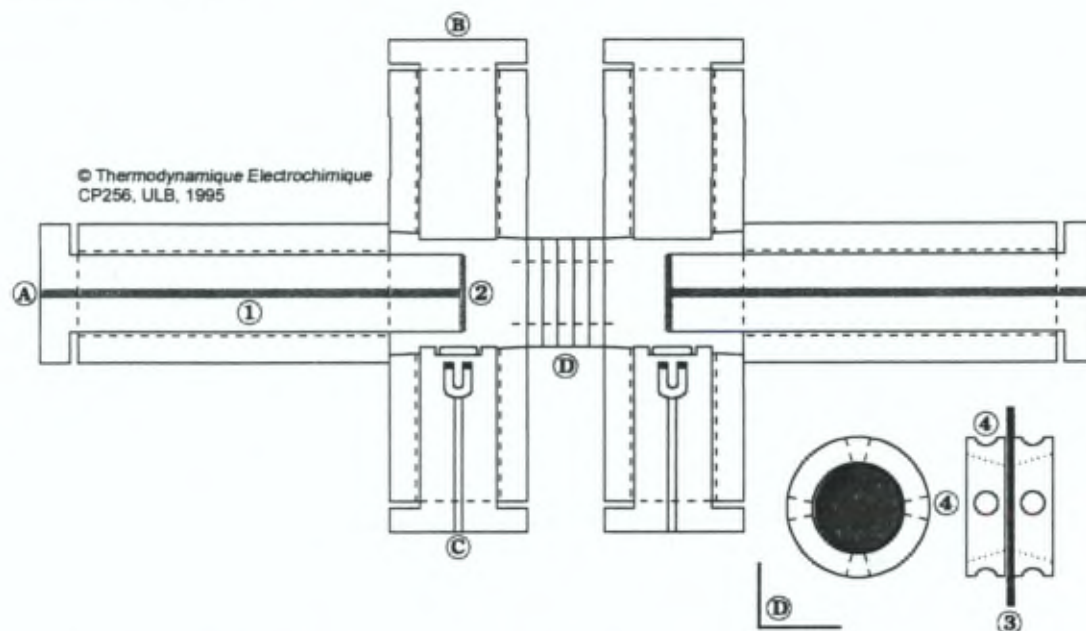


Fig. 5 Cellule d'Hittorff appliquée à une MEA

Le nombre de transport est habituellement mesuré par titrage potentiométrique en continu en effectuant des prélèvements successifs pour différents courants. Nous avons cependant remarqué que l'utilisation d'une telle technique peut être à l'origine d'erreurs expérimentales importantes. En effet, les ions étant hydratés, ils entraînent de l'eau au travers de la membrane. Un effet de dilution du compartiment à concentrer est donc inhérent à la méthode. Le prélèvement d'un volume connu de la solution ne permet donc pas de déterminer avec précision le nombre de transport. Il faut dès lors effectuer un titrage de l'ensemble du volume du compartiment. D'autres sources d'erreurs peuvent également être rapportées. La durée de la manipulation engendre une évaporation du solvant. Le domaine d'application de certaines électrodes d'injection de courant est limitée par le pH. Il faut rester

attentif aux mesures en milieu OH^- car les métaux habituellement utilisés s'oxydent ou présentent également une constante de solubilité avec cet ion..

Les courbes *intentiopotentiométriques* et *d'impédance* ont été réalisées dans une cellule développée dans ce but (Fig. 6).



- | | |
|-----------------------------|---|
| A. pistons porte électrode | 1. connecteurs en cuivre |
| B. pistons volumétriques | 2. électrodes en titane platiné de 5.7cm^2 |
| C. pistons d'agitation | 3. membrane |
| D. compartiment à membranes | 4. cônes de circulation de solvant, porte-électrode |

Fig. 6 Cellule de mesures *intentiopotentiométriques* et *d'impédance*

Le compartiment à membranes est constitué d'un empilement de modules entre lesquels peuvent s'intercaler les membranes. Trois types de modules ont été développés : des modules de prélèvements (4 entrées), des modules de rétrécissement qui canalisent les lignes de champs et des modules mixtes. Des porte-électrodes coniques ont été développés. Ils permettent d'introduire directement une électrode au voisinage de la membrane ou un capillaire Lugin ou un capillaire de prélèvements de solution. Afin de contrôler le pH, les solutions qui sortent des compartiments passent par des éprouvettes dans lesquelles plongent une électrode de verre combinée (Fig. 7).

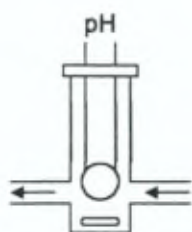


Fig. 7 Module de contrôle de pH

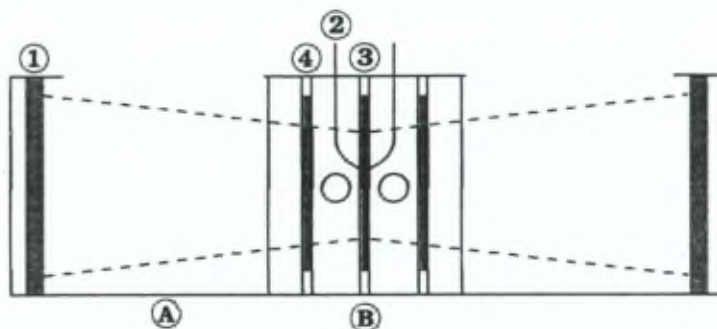


Fig. 8 Eclaté du système à 4 compartiments

Le renouvellement des solutions de chaque compartiment nous assure une constante composition chimique de part et d'autre de la membrane ainsi que dans les compartiments d'électrodes. Dans un tel système, nous avons choisi d'utiliser un système à 4 membranes (Fig. 8).

Les électrodes d'imposition de courant (1) en titane platiné de grande surface par rapport à la membrane sont placées dans le compartiment d'électrodes (A) dans lequel circule une solution aqueuse d'électrolyte à faible résistance. Ce compartiment est séparé du compartiment d'analyse (B) par des membranes de protection (4) choisies pour que la solution d'électrode ne puisse pas contaminer le domaine d'analyse. La différence de potentiel est mesurée de part et d'autre de la membrane étudiée (3) par des électrodes choisies (2) placées avec précision. Nous avons utilisé comme électrodes de prélèvement de potentiel, des fils de platine platiné, de nickel hydroxylé et de chlorure d'argent (Fig. 10). Nous discuterons ultérieurement du choix des électrodes sondes de potentiel.

Les courbes intentiopotentiométriques ont été relevées préalablement à une étude d'impédance. La cellule décrite ci-dessus est reliée à un dispositif analogue à celui des mesures de conductivité. Il s'agit d'un montage à 4 électrodes dans lequel l'interface 1286 sert à imposer un courant continu et le Solartron 1250 à imposer et analyser un signal alternatif (Fig. 9).

Dans le cas où le cation est H^+ ou Na^+ , les membranes de protection sont des MEC. Bien que non illustré, l'électrolyte des deux compartiments d'électrodes est recyclé dans le même réservoir (Fig. 10).

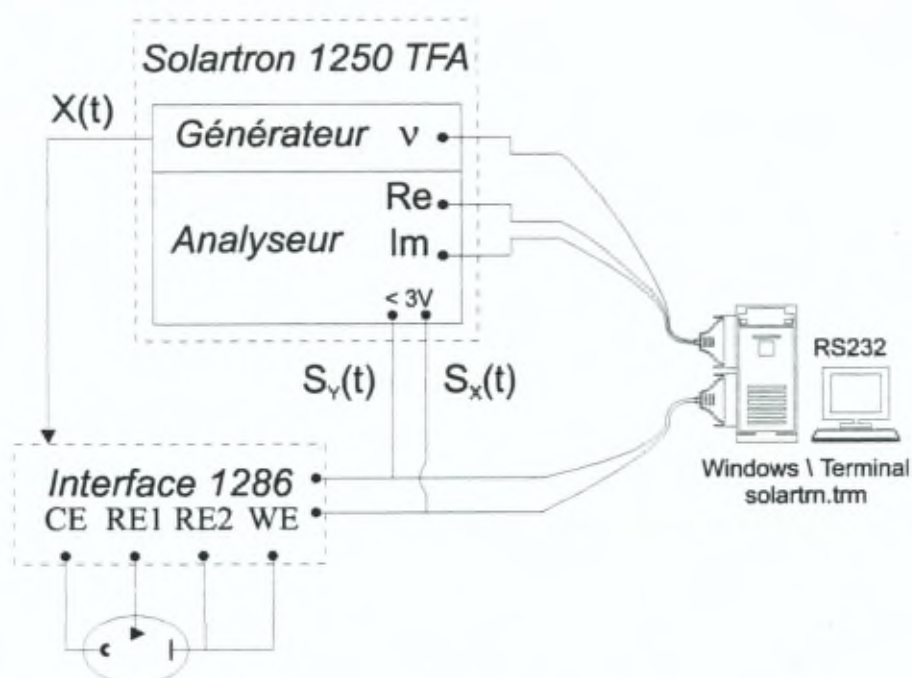


Fig. 9 Dispositif de mesures intentiopotentométriques et d'impédance

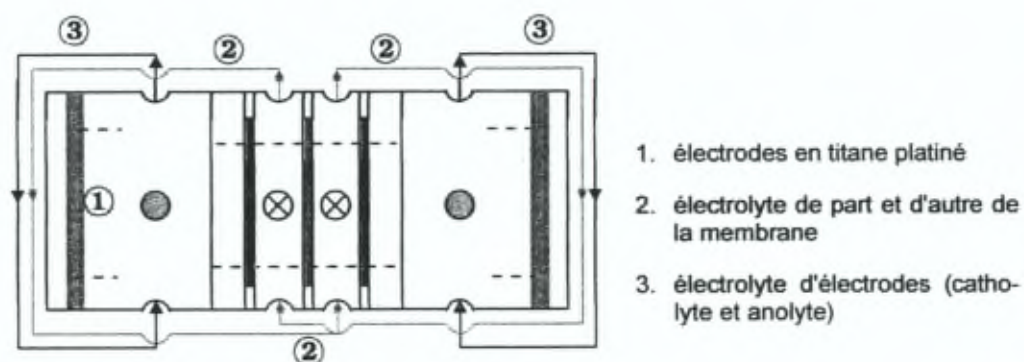


Fig. 10 Circulation des solutions d'électrolytes,
choix des solutions et des électrodes

	pH < 7	pH > 7	pH = 7
solution d'électrode	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
solution de part et d'autre de la membrane	HCl	NaOH	NaCl
nature des électrodes sondes	platine platiné	nickel	Ag/AgCl

3. Mesures sous courants alternatifs

Les *mesures d'impédance* consistent à imposer à un système électrique une perturbation en fréquences, d'amplitude donnée afin d'en analyser la réponse.

module	résistance	capacité	self-induction
expression de l'impédance	$Z = R$	$Z = \frac{1}{j C \omega} = \frac{1}{C \omega} \exp \left[-\frac{j \pi}{2} \right]$	$Z = j L \omega = L \omega \exp \left[\frac{j \pi}{2} \right]$
phase entre tension et courant	en phase	en retard	en avance

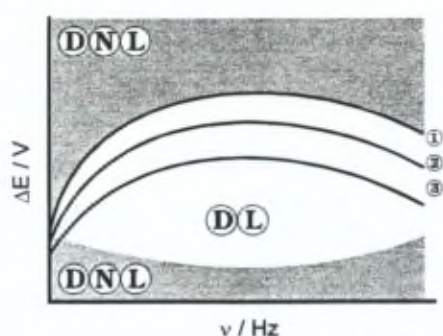
En électrochimie, les phénomènes de self-induction s'observent peu [3]. La conductance ($1/R$) ou la résistance spécifique (ρ) rendent compte de la mobilité des ions dans un milieu conducteur de courant ionique. La capacité, C , est associée à l'existence d'interfaces électrochimiques constituées de discontinuités diélectriques ou chargées, de régions de partition (échange de matière). La capacité est aussi liée à l'existence de couplage diffusion réaction chimique entre les constituants du système.

$R = \frac{\rho l}{S}$	$C = \frac{\epsilon S}{l}$	ρ résistivité
$[R] = \Omega, \text{ ohm}$	$[C] = F, \text{ Farad}$	ϵ permittivité
loi de Pouillet	Capacité	S surface
		l longueur

Dans le cas des membranes, la résistance reflète donc le transfert des espèces au travers du film sous l'effet d'un courant électrique. La capacité caractérise l'accumulation ou le défaut de charges à la surface de la membrane ainsi que d'éventuelles réactions chimiques.

A très hautes fréquences, les fils électriques peuvent générer une contribution de self-induction. Le dispositif expérimental doit utiliser des fils à faible impédance, blindés, et connectés à la masse. Le domaine de fréquences exploré est compris entre 10^{-2} et 10^6 Hz.

Les mesures d'impédance nécessitent la connaissance préalable du *domaine de linéarité* du système (Fig. 11). Celui-ci dépend de l'appareillage et de la polarisation appliquée au système étudié. La limite inférieure est déterminée par le rapport signal-bruit et la limite supérieure correspond à l'apparition d'une distorsion non linéaire du signal appliqué. Celle-ci est directement liée à l'amplitude du signal alternatif. Afin de vérifier que l'amplitude ΔE de la perturbation satisfait aux conditions de linéarité, il convient de mesurer la variation du module de l'impédance en fonction de ΔE (Fig. 12). En pratique, on vérifiera la variation de la partie imaginaire et de la partie réelle en fonction de l'amplitude du signal, pour une fréquence donnée. L'invariance de ces parties en fonction de $\Delta E/\Delta I$ reflète le respect des conditions de linéarité.



DNL : domaine de non linéarité, DL : domaine de linéarité, 1-2-3 : polarisations, f : fréquence v de référence

Fig. 11 Domaine de linéarité

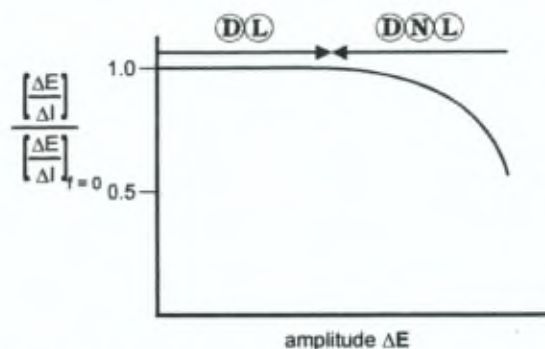


Fig. 12 Variation du module de l'impédance en fonction de ΔE

Le principe de fonctionnement du Solartron et de l'interface 1286 nécessite une brève description (Fig. 13). Le Solartron est un analyseur digital de réponse en fréquences. Suite à une perturbation, la réponse du système $S(t)$, est multipliée par deux signaux de référence synchrones déphasés de $\pi/2$ ($\sin \omega t$ et $\cos \omega t$). Le résultat de la multiplication est intégré afin de produire les parties réelle et imaginaire.

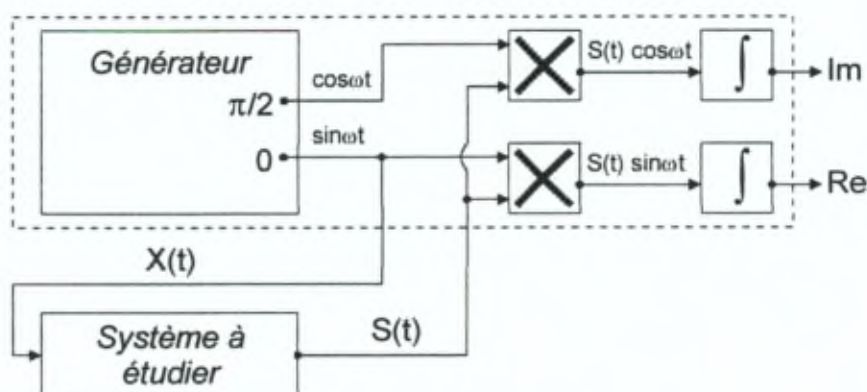


Fig. 13 Principe de l'analyseur digital

La théorie mathématique associée au fonctionnement d'un analyseur digital à fonction de transfert a fait l'objet de publications [4].

Les performances de l'appareillage doivent être établies [4]. En résumé, la démarche consiste à tester le dispositif sur un système simple composé d'un circuit RC série en parallèle avec une résistance R' . L'expression de la partie imaginaire de l'impédance de ce système en fonction de la partie réelle correspond à l'équation d'un demi-cercle centré sur l'axe des valeurs réelles. Différentes valeurs de résistance et de capacité ont été utilisées dans un domaine de fréquences compris entre 1Hz et 1MHz. L'interface 1286 permet d'éliminer les distorsions observées aux basses fréquences avec le Solartron seul. Le domaine de fréquences mesurables est donc élargi. De plus, le choix de la résistance de prélèvement dépend du domaine de courant et détermine l'exactitude des mesures. Cette résistance convertit le courant à l'entrée de l'interface. Le système ne tolère qu'une différence de potentiel de 200mV au maximum aux bornes de cette résistance. L'exactitude est estimée en superpo-

sant valeurs expérimentales et valeurs théoriques. Dans tous les cas, la valeur de la résistance de prélèvement doit être légèrement inférieure ou égale à la valeur minimale de l'impédance à mesurer. Pour une cellule électrochimique composée de quatre électrodes, l'interface 1286 ne permet une différence de potentiel de 29V entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

A toutes fins utiles, signalons d'autres techniques de mesure d'impédance :

- ♦ ponts sous courant alternatif [5]
- ♦ figures de Lissajous [5]
- ♦ détection de phase [5]
- ♦ tracé simultané courant-tension [5]

4. Références

- [1] D.A. Skoog, D.M. West, J.F. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry 6th ed.*, Saunders College Publishing (1992)
- [2] H.F. Mark et al. , *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2nd ed.*, Wiley NY (1990)
- [3] D . Van Nostrand, *Introduction to Electrochemistry*, Glasstone Cie Inc. (1949)
- [4] R. Dibiiani, *Application de la spectroscopie d'impédance aux membranes échangeuses ioniques monofonctionnelles et bipolaires*, ULB Bruxelles (1993)
- [5] J.R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley Interscience (1987)

V. DISPOSITIFS DE SYNTHÈSE

1. Réacteurs

1.1. Synthèse par voie photochimique

La réaction de chlorosulfonation photochimique a nécessité le développement d'un réacteur permettant de modifier la source d'illumination, le type de thermostat (air ou eau), l'adjonction de gaz, le contrôle de la distance entre la source et l'échantillon. De plus, comme l'ont montré les expériences préliminaires, il s'est révélé indispensable de maintenir le film plat et de permettre une illumination homogène. Après de nombreux essais, deux réacteurs ont été validés pour les réactions de photochimie.

A. l'échantillon est fixé par des pinces en polyvinylidène difluoré (PVDF) sur un carrousel embarqué par un agitateur magnétique. Le réacteur est un tube cylindrique dont le couvercle porte plusieurs entrées-sorties de diamètres différents (B4 et B12). L'architecture du porte échantillon est telle que quatre fenêtres de 90 x 60 mm sont soumises à une illumination. Deux lampes sont placées de part et d'autre du réacteur et sont refroidies par air.

B. Le réacteur est cylindrique et le plateau d'illumination éclaire l'échantillon au travers d'un couvercle en quartz. Le porte échantillon est un plateau tournant sur lequel le film est maintenu à plat par une plaque de Teflon. La zone irradiée est de 75 x 75 mm. Dans ce cas, aucune entrée supplémentaire n'a été conçue. Le réacteur est placé dans une enceinte thermostatée à 0°C.

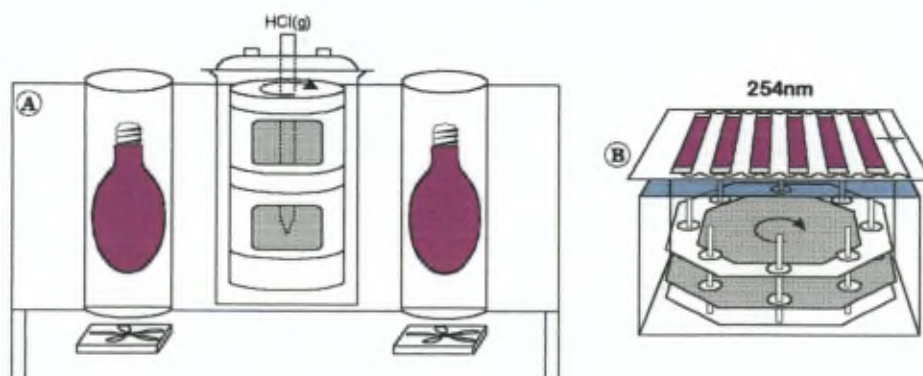


Fig. 1 Architecture des réacteurs

Comme le montre le spectre d'absorption nous avons utilisé pour la fabrication du réacteur A, un verre transparent à des longueurs d'ondes supérieures à 254 nm.

Comme le montre le spectre d'absorption des réactifs, toutes les lampes choisies possèdent une énergie suffisante pour effectuer les transferts électroniques nécessaires à la dissociation radicalaire.

1.2. Greffage du styrène

Les réacteurs utilisés pour les greffages du styrène dérivent du réacteur A dans lequel le volume a été réduit par une ampoule de verre placé au centre du réacteur. Ces réacteurs sont disposés dans une enceinte thermostatée par eau et pourvu d'un réfrigérant à leur sommet.

1.3. Source d'excitation UV

La distribution des sources UV 254 est réglementée et il devient difficile de se procurer ce type de lampe pour des usages de laboratoire de recherche fondamentale non médicale.

Différentes lampes ont été utilisées comme source d'excitation. Les résultats de ces irradiations seront discutés plus loin. Notons que deux lampes ont fourni le meilleur rendement de réaction : la lampe à large spectre et le tube à 254nm.

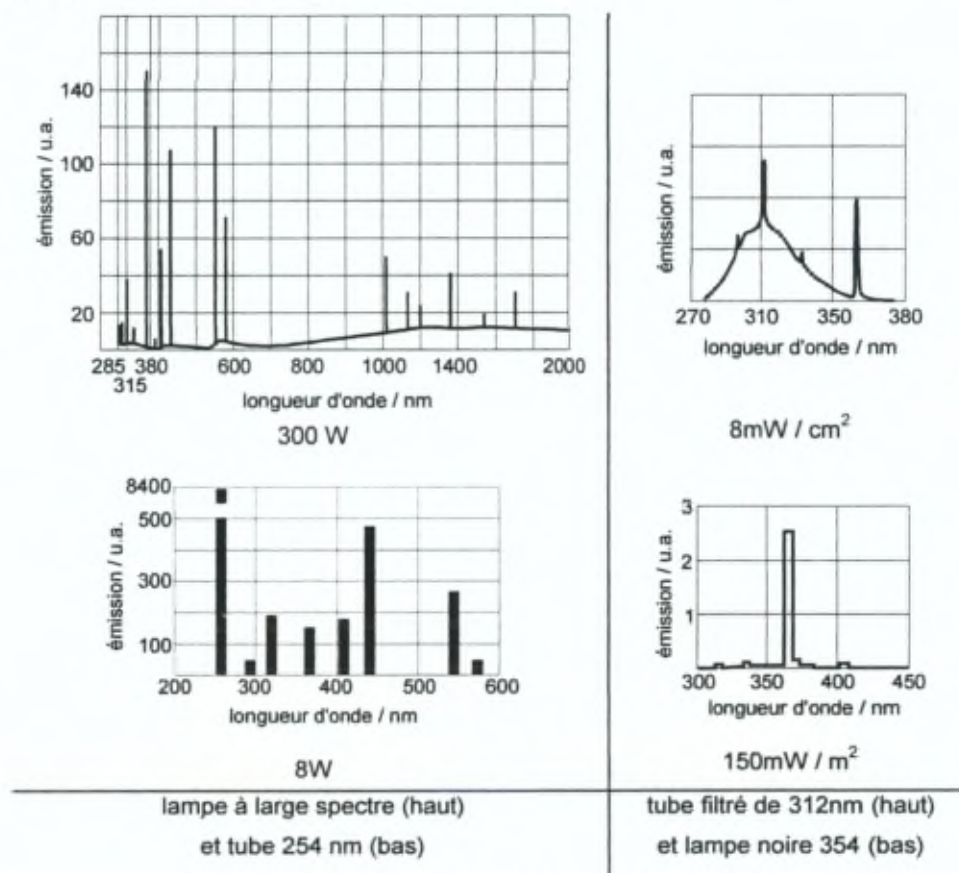


Fig. 2 Longueur d'ondes émises par les lampes utilisées

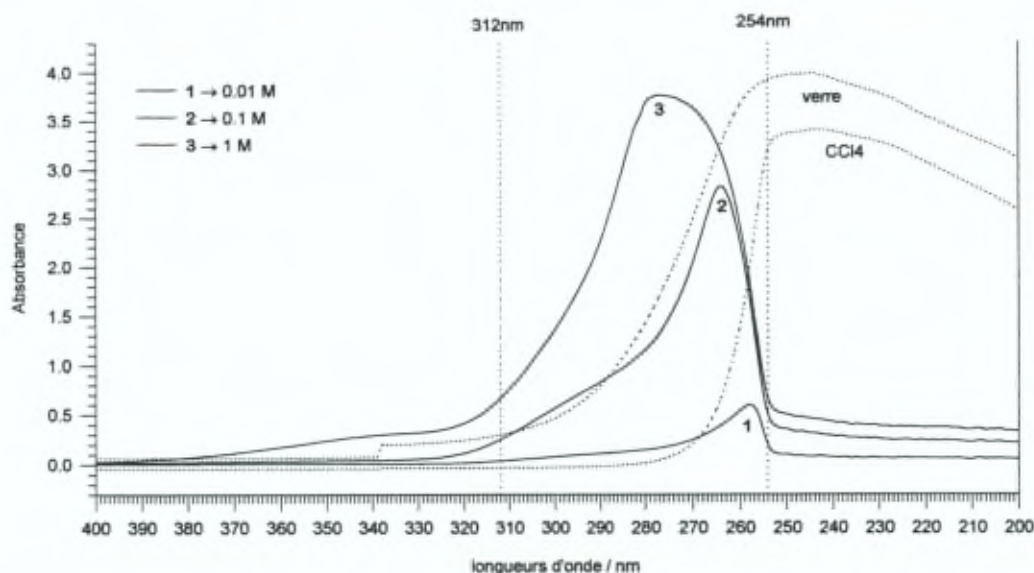


Fig. 3 Spectres d'absorption des réactifs et du verre du réacteur (SO_2Cl_2 dans CCl_4)

Les conditions expérimentales ainsi que la composition des milieux réactionnels seront détaillées dans la suite de ce travail.

2. Autres traitements

A l'exception des réacteurs particuliers décrit ci-dessus, toutes les autres manipulations ont été réalisées avec de la verrerie classique de laboratoire. Quelques manipulations exceptionnelles ont nécessité l'utilisation d'un dispositif de distillation, d'extraction sous vide, d'extraction de solvant ou de cloche à vide.

Les réactifs et les solvants utilisés sont au grade « pour analyse » sans préférence de fournisseur.

I. INTRODUCTION

1. Matériaux
2. Modification - Fonctionnalisation - Echange
3. En résumé
4. Références

II. RÉACTIONS DE CHLOROSULFONATION

1. Chlorosulfonation aliphatique
2. Chlorosulfonation aromatique
3. Références

III. CHLOROSULFONATION DES POLYMÈRES

1. Chlorosulfonation du polyéthylène
2. Chlorosulfonation du polystyrène
3. Références

I. INTRODUCTION

Dans le but d'obtenir rapidement des films en grandes quantité, nous avons choisi d'utiliser des matrices polymères sous forme de films produits et extrudés par des entreprises commerciales.

Le polyéthylène (PE) a été choisi comme matrice polymère. Ce polymère présente des avantages indéniables de coûts de production et est disponible auprès de nombreux fournisseurs. Ses caractéristiques physico-chimiques sont bien établies.

Le choix s'est également porté sur des matrices en éthylène-tétrafluoro-éthylène (ETFE) utilisées dans de nombreuses membranes commerciales. Comparé au PE, ce matériau offre des caractéristiques de résistances chimiques et mécaniques supérieures.

1. Matériaux

1.1. Le polyéthylène

Des expériences préliminaires menées sur du polyéthylène basse densité (PEBD) ont révélé de fortes carences du point de vue des caractéristiques électrochimiques et mécaniques. Nous avons donc préféré le polyéthylène haute densité $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n$. L'analyse des caractéristiques physicochimiques des membranes synthétisées nous ont permis d'étudier l'influence de la densité du polymère. Trois types de films de polyéthylène haute densité ont été retenus et obtenus auprès de Van LeerMunro, n.v. Solvay s.a., Hobon Plastics n.v. Leur épaisseur est comprise entre 30 et 50 μm et le taux de cristallinité varie entre 40 et 60%.

1.2. L'éthylène – tétrafluoroéthylène

Des films d'éthylène-tétrafluoro-éthylène alterné, $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n - (\text{CF}_2 - \text{CF}_2)_m$, existent chez deux producteurs (Tab. 1). Leurs caractéristiques physico-chimiques sont confidentielles.

	Tefzel 500LZ	Nowoflon ET 6235	Standards ASTM
producteur	Dupont de Nemours	Hoechst	
épaisseur	$100 \pm 15 \mu\text{m}$	$80 \pm 10 \mu\text{m}$	
T fusion /°C	267	ND	DTA, E-168
Densité (23°C)	1.73 – 1.77	1.75	D792
constante diélectrique (1MHz)	2.6	ND	D150

Tab. 1 Caractéristiques commerciales des films en ETFE

2. Modification - fonctionnalisation - échange

La transformation des matrices en membranes échangeurs ioniques se déroule en trois étapes qui peuvent comprendre plusieurs réactions indépendantes (Tab. 2). Les processus de modification, de fonctionnalisation et d'échange sont définis comme suit :

modification : cette étape permet d'introduire dans le polymère des greffons

fonctionnalisation : au cours de cette étape, la matrice modifiée ou non subit des réactions qui introduisent des groupes ne possédant aucune propriété de sites ioniques

échange : conversion des groupes issus de la fonctionnalisation en sites ioniques

	ETFE	PE
modification	greffage	–
fonctionnalisation	chlorosulfonation	chlorosulfonation
échange	hydrolyse	hydrolyse
échange	amination - quaternisation	amination - quaternisation

Tab. 2 Résumé des étapes de fabrication de MEI au départ de l'ETFE et du PE

Préalablement à la première étape de fabrication, les films sont lavés au détergent, à l'eau distillée et au méthanol.

2.1. Le greffage

L'introduction du styrène dans l'ETFE est réalisée après activation de la matrice par un faisceau de particules à haute énergie, en l'occurrence un rayonnement d'électrons en présence d'oxygène. Les hydro-péroxydes ainsi introduits sont susceptibles de se rompre sous l'effet de la chaleur et de propager la propriété radicalaire sur les groupes vinyliques des monomères styrènes [2-3].

conditions d'irradiation β →	60 kGy - 220 kV	pré-irradiation
composition en monomère →	styrène : méthanol 3:10 en vol. divinylbenzène variable	greffage
inhibiteur d'homopolymérisation →	bleu de méthylène 0.05mg / ml de mélange	
agent de transfert de chaîne →	CBr_4 0.1mg / ml de mélange	
température de réaction →	341K	

2.2. La chlorosulfonation

Deux techniques de chlorosulfonation ont été utilisées.

- a. réaction dérivée de la réaction de Reed sur le polyéthylène : à l'instar de celle-ci, il s'agit d'une réaction radicalaire initiée par une irradiation ultraviolette.



composition du milieu réactionnel : SO_2Cl_2 / CCl_4

4 pour 1 en volume

température de réaction : comprise entre 273 - 298K

- b. réaction par l'acide chlorosulfonique sur le polyéthylène et l'éthylène-tétrafluororéthylène greffé styrène : le groupe chlorosulfonyl est un produit secondaire de la sulfonation par l'acide chlorosulfonique. La chlorosulfonation est favorisée par des conditions expérimentales adéquates tel que le choix du solvant et la concentration en réactif.



composition du milieu réactionnel : HSO_3Cl / $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$

1 pour 1 en volume

température de réaction : comprise entre 298 et 328K

(1) et (2) illustrent les deux étapes de réactions de la chlorosulfonation

2.3. L'hydrolyse

L'hydrolyse produit un sel d'acide sulfonique fort. Le groupe ainsi fonctionnalisé confère au film ses propriétés d'échangeur de cations.



composition du milieu réactionnel : NaOH (aq) 1 mol l⁻¹

température de réaction : 333K

2.4. Amination et quaternisation

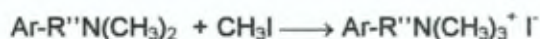
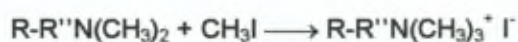
La synthèse d'un film échangeur anionique se déroule en deux étapes par le choix d'une diamine caractérisée par une amine primaire et une amine tertiaire. La réaction du groupe chlorosulfonyl et de l'amine primaire génère un lien sulfonamide.



composition du milieu réactionnel : 3-diméthylamino-propylamine

température de réaction : 298K

L'amine tertiaire ainsi introduite peut être quaternisée en utilisant l'iodométhane.



composition du milieu réactionnel : CH_3I 15% en vol.
dans CH_3OH

température de réaction : 318K

2.5. Préparation du catalyseur

Nous avons choisi la méthode Simons [1,4] pour imbiber nos membranes d'hydroxyde de chrome qui est un catalyseur efficace de la dissociation de l'eau dans les membranes bipolaires.

sel de conditionnement → $Cr(NO_3)_3$ 15g/100ml aq.

formation du catalyseur → soude molaire, 60°C, 30min

3. En résumé

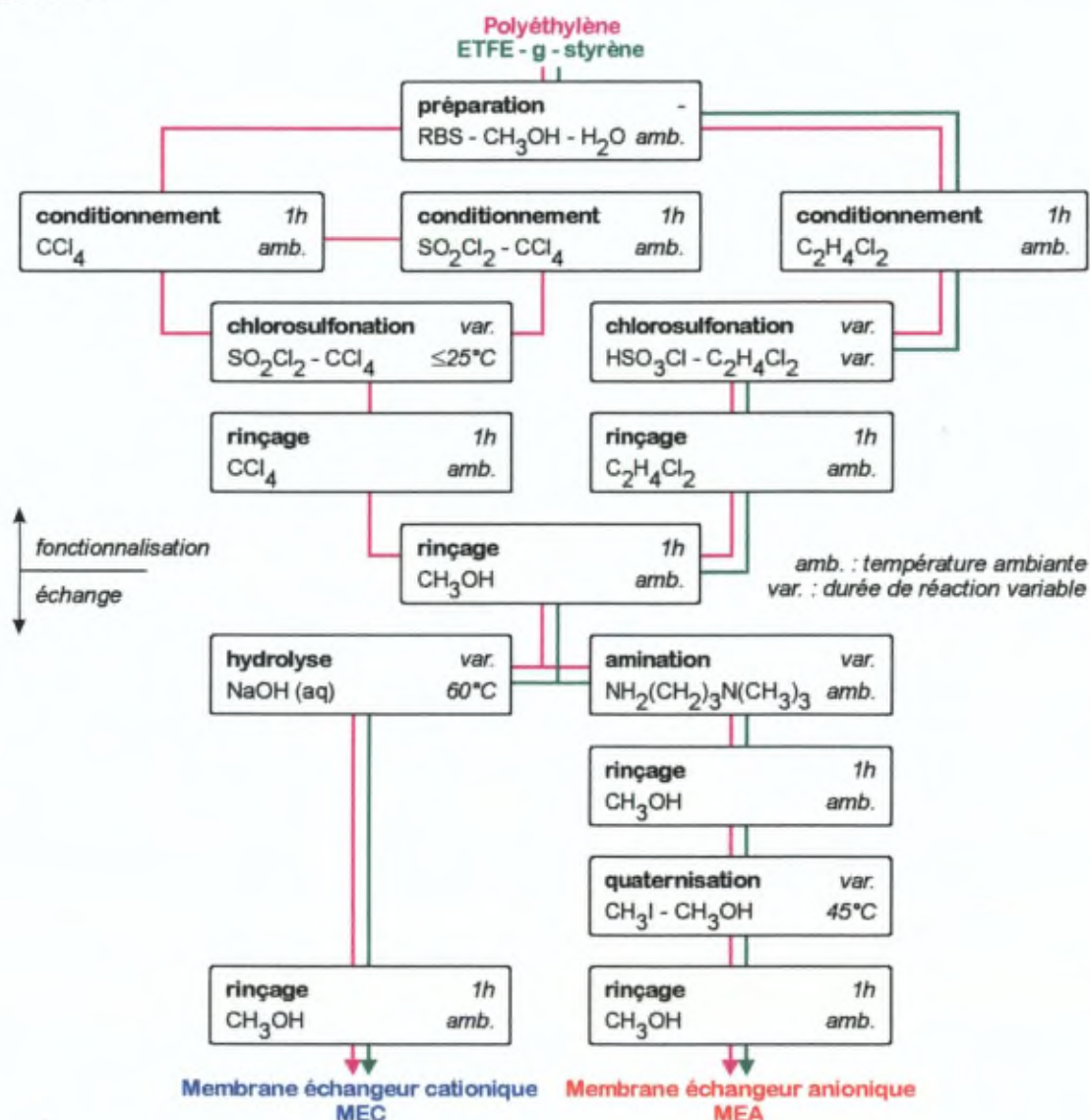


Fig. 1 Schéma réactionnel global de la synthèse de nos membranes échangeurs ioniques

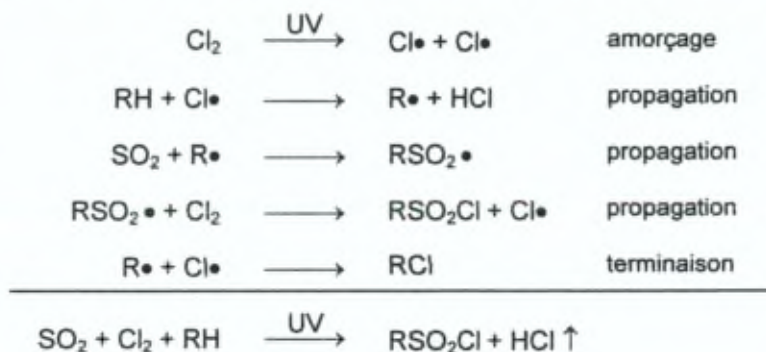
4. Références

- [1] R. Simons, *Australian Patent Office* Av-B-22557/88 (1988)
- [2] R. ElMoussaoui, H. Hurwitz, *ULB Patent* PCT/BE 94/00014 (1994)
- [3] R. ElMoussaoui, H. Hurwitz, *Solvay Patent* PCT/BE 94/00630 (1995)
- [4] R. Simons, *Electrochimica Acta*, 31(9) (1986) 1175

II. REACTIONS DE CHLOROSULFONATION

1. Chlorosulfonation aliphatique

L'importance de la réaction de chlorosulfonation dépend du substrat sur lequel elle se déroule. La réaction de chlorosulfo-de-hydrogénation aliphatique a été décrite et réalisée par Reed [1-2]. Il s'agit d'une substitution par radical libre [3]. La réaction se déroule typiquement de la manière suivante



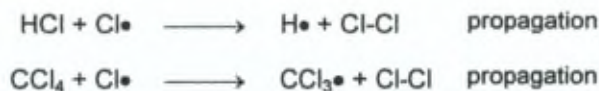
Tab. 1 Chlorosulfonation photochimique aliphatique

Ces réactions sont peu affectées par la polarité du solvant. Elles procèdent par arrachement d'un hydrogène par l'espèce activée et propagation de la propriété radicalaire au substrat (). La chlorosulfonation est une réaction en compétition avec la chloration.

L'utilisation de chlorure de sulfuryle tant pour la chloration que pour la chlorosulfonation est très courante [4]. A des fins de chloration, le tétrachlorure de carbone est également utilisé [5].

Dans les alcanes, les hydrogènes tertiaires sont préférentiellement arrachés, suivi des hydrogènes secondaires. La sélectivité de l'étape d'arrachement de l'hydrogène dépend de la température et de la nature du radical. Elle décroît si la température augmente.

Selon le mécanisme décrit ci-dessus, seule une réaction de terminaison peut survenir. Les étapes de propagation peuvent être particulièrement nombreuses en présence de solvants réactifs ou de gaz dissous. Parmi celles-ci on a



2.Chlorosulfonation aromatique

La chlorosulfonation aromatique peut être réalisée par substitution par un radical libre, à l'instar de la chlorosulfonation aliphatique [3]. Toutefois, les procédés radicalaires présentent l'inconvénient majeur de conduire à la formation de paires de cycles. La propriété radicalaire est stabilisée par les orbitales π des noyaux aromatiques.

La réaction de chlorosulfonation aromatique par l'acide chlorosulfonique est une étape secondaire de la réaction de sulfonation [6]. Elle est néanmoins largement utilisée pour synthétiser des aromatiques porteurs de groupes chlorosulfonyles [2]. La réaction principale est la substitution électrophile aromatique réalisée par H_2SO_4 ou SO_3 ou HSO_3Cl . Les travaux ont essentiellement portés sur la compréhension des mécanismes de sulfonation ainsi que sur la formation de sulfones, autre réaction secondaire [7].

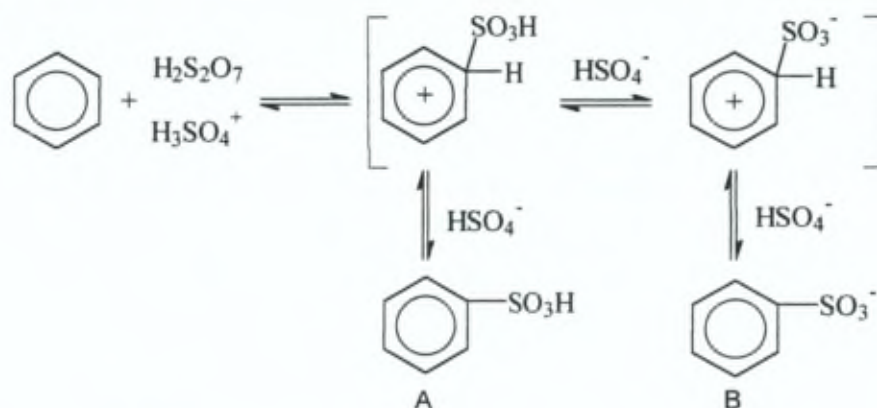


Fig. 1 Sulfonation aromatique : mécanismes réactionnels possibles

La réaction de sulfonation est réversible. Cependant, à basse température, la vitesse associée à la réaction de désulfonation est faible [8]. Il est admis que l'étape déterminante est réalisée par la formation d'une espèce réactive intermédiaire cationique ou neutre (A ou B Fig. 1).

La formation du groupe chlorosulfonyle au départ de l'aromatique sulfoné procède par substitution nucléophile à l'équilibre [9-10].

La fonctionnalisation d'un groupe phényle par un chlorosulfonyle se décompose donc en deux étapes successives dont une substitution électrophile aromatique (sulfonation) et une substitution nucléophile. Dans ce qui suit, nous développerons quelques caractéristiques de ces deux étapes dans le cas particulier de l'utilisation de l'acide chlorosulfonique comme agent de sulfonation. Pour ce type de réaction, nous envisagerons les effets des propriétés des solvants sur les mécanismes réactionnels de ces deux étapes.

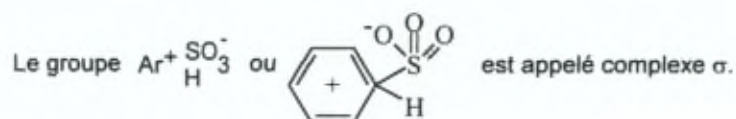
2.1. Sulfonation des aromatiques

Van Albada [6] s'est attaché à déterminer l'effet du solvant sur le mécanisme de sulfonation des cycles aromatiques par l'acide chlorosulfonique. Il est généralement établi que la sulfonation survient par présence de trioxyde de soufre SO_3 dans le milieu réactionnel. L'acide chlorosulfonique ne libère pas de trioxyde de soufre. La réaction de l'acide chlorosulfonique avec des cycles aromatiques conduit à la sulfonation, à la chlorosulfonation et à la formation de ponts sulfones entre cycles. Ces deux dernières réactions sont typiquement considérées comme secondaires.

L'auteur a choisi deux solvants fortement différents du point de vue de la polarité et de la capacité à former des ponts hydrogènes : le dichlorométhane et le nitrométhane.

L'analyse spectroscopique UV de l'effet de solvant sur la formation du groupe électrophile montre l'association d'une molécule aromatique utilisée comme sonde (para-nitrotoluène ou anthraquinone) avec au moins une molécule d'acide chlorosulfonique en milieu dichlorométhane. Dans le nitrométhane, l'étude spectroscopique conclut à la protonation de la sonde qui interagit avec deux molécules d'acide.

Van Albada propose deux mécanismes réactionnels pour la sulfonation aromatique dans le nitrométhane (Tab. 2). Il privilégie le second car celui-ci présente un groupe très électrophile protoné SO_3H^+ . Ce mécanisme est cependant incompatible avec les observations cinétiques de l'auteur. Notons que ce groupe peut être solvato par le nitrométhane ce qui a pour effet de réduire son caractère électrophile.

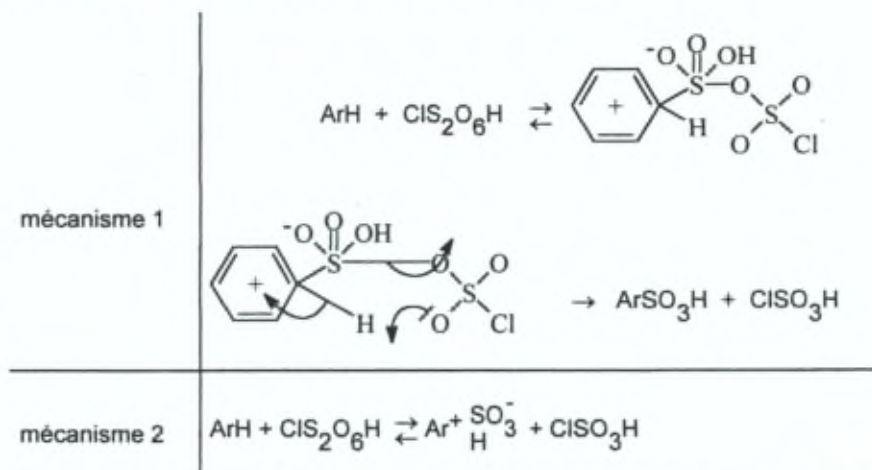


mécanisme 1	$\text{ArH} + \text{MeNO}_2, \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{Ar}^+ \text{SO}_3^- + \text{MeNO}_2$ $\text{Ar}^+ \text{SO}_3^- + \text{MeNO}_2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ar}^+ \text{SO}_3\text{H} + \text{MeNO}_2$
mécanisme 2	$\text{MeNO}_2 \text{H}^+ + \text{MeNO}_2, \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{MeNO}_2 + \text{MeNO}_2, \text{SO}_3 \text{H}^+$ $\text{ArH} + \text{MeNO}_2, \text{SO}_3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ar}^+ \text{SO}_3\text{H} + \text{MeNO}_2$

Tab. 2 Mécanisme de sulfonation aromatique par l'acide chlorosulfonique dans le nitrométhane

Dans le dichlorométhane (Tab. 3), on observe la consommation de deux molécules d'acide par molécule convertie. Ceci peut s'expliquer par la formation d'une paire ionique. L'acide chlorosulfonique est faiblement solvato dans ce solvant et des ponts H peuvent se former entre molécules d'acides

avec les oxygènes relativement basiques du groupe SO_3 . La formation du complexe σ constitue l'étape déterminante et conduit à envisager deux mécanismes réactionnels.



Tab. 3 Mécanisme de sulfonation aromatique par l'acide chlorosulfonique dans le dichlorométhane

Aucune preuve expérimentale ne permet de privilégier l'un ou l'autre de ces mécanismes.

2.2. Effet de solvant sur la substitution nucléophile

L'effet de solvant dans la substitution nucléophile dépend du type de SN et particulièrement de la distribution des charges partielles à l'état excité (Tab. 4). Le solvant peut contribuer au départ du groupe partant par solvation ou être lui-même l'agent nucléophile.

	distribution de charges à l'état excité	effet de polarité du solvant sur la vitesse	réaction
SN2	dispersion	légèrement négatif	$\text{RX} + \text{Y}^- \rightarrow \text{Y}^{\delta-} \cdots \text{R} \cdots \text{X}^{\delta-}$
SN2	augmentation	très positif	$\text{RX} + \text{Y} \rightarrow \text{Y}^{\delta+} \cdots \text{R} \cdots \text{X}^{\delta-}$
SN2	diminution	très négatif	$\text{RX}^+ + \text{Y}^- \rightarrow \text{Y}^{\delta-} \cdots \text{R} \cdots \text{X}^{\delta+}$
SN2	dispersion	légèrement négatif	$\text{RX}^+ + \text{Y} \rightarrow \text{Y}^{\delta+} \cdots \text{R} \cdots \text{X}^{\delta+}$
SN1	augmentation	très positif	$\text{RX} \rightarrow \text{R}^{\delta+} \cdots \text{X}^{\delta-}$
SN1	dispersion	légèrement négatif	$\text{RX}^- \rightarrow \text{R}^{\delta+} \cdots \text{X}^{\delta-}$

Tab. 4 Effet de solvants sur l'espèce activée en substitution nucléophile [3]

De manière générale, tout solvant qui tend à accroître la distribution de charge à l'état excité conduit à augmenter la vitesse de la réaction de substitution. La séquence d'ionisation dépend de la polarité du solvant : $\text{HCOOH} > \text{H}_2\text{O} > \text{MeOH} > \text{acétone} > \dots > \text{Et}_2\text{O} > \text{C}_6\text{H}_6$.

La distribution de charges considérée dans le mécanisme de substitution nucléophile permet de définir plusieurs cas de paires ioniques sous l'influence d'un solvant (Fig.2) : $R - X \rightleftharpoons R^{\delta+} X^{\delta-}$ [3]



Fig. 2 Effet de solvant sur la paire ionique

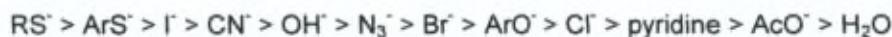
Dans un solvant apolaire, l'existence de charges partielles ou complètes peut conduire à une agrégation des espèces sous forme de paires ou de multiplets ioniques dans lesquels le groupe partant peut être stabilisé. Lorsqu'il existe une charge ponctuelle, le cation M^+ de M^+Y^- joue un rôle sur la stabilité de l'agrégat.

Cependant, l'effet du solvant est directement lié à la nature des groupes attaquants et partants. Par exemple, dans le cas d'un solvant protique, le comportement d'accepteur de protons de l'anion peut être interprété en terme de rayon ionique : grand ion, caractère accepteur de protons faible et inversement. Bien évidemment, la force ionique va jouer un rôle déterminant dans la distribution de charges à l'état excité.

La solvation affecte la nucléophilicité en modifiant le contact entre espèces réagissantes.

Dans un solvant polaire protique, la séquence nucléophile des anions est $I^- > Br^- > Cl^-$ à cause de la formation d'une coque de solvation d'autant plus importante que le rapport Z^2/r est grand.

En solvant protique, Edwards & Pearson [3] ont proposé la séquence nucléophile suivante :



Dans un solvant aprotique, la séquence s'inverse.

Le caractère « mou – mou » et « dur – dur » joue un rôle déterminant dans la réaction entre le substrat et le nucléophile. En d'autres termes, les nucléophiles les plus mous (« soft ») auront tendance à exercer une attraction relative plus grande sur les chaînes alkyls que sur les protons.

3. Références

- [1] C.F. Reed, *US Patent 2.046.090*, (1933)
- [2] J.C. Gilbert, *Sulfonation and Related Reactions*, Wiley NY (1965), 126
- [3] J. Marsh, *Advanced Organic Chemistry 4th ed.*, Wiley NY (1992)
- [4] T. Tabushi, H. Kitaguchi, *Synthetic Reagents*, 4, Wiley NY (1981), 336.
- [5] J.W. Hawari, P. Davis, J. Engel, J.C. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, (1985), 4721
- [6] M.P. van Albada, H. Cerfontain, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, (1977) 1548 & 1557
- [7] H. Cerfontain, *Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation*, Wiley, NY (1968)
- [8] A.A. Spryskov, *J. Gen. Chem.*, USSR, 30 (1960) 2433
- [9] M.P. van Albada, H. Cerfontain, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2 (1980) 28
- [10] H. Gilman, A.H. Blatt, *Collective Organic Syntheses*, 1, Wiley NY (1967) 85

III. CHLOROSULFONATION DES POLYMERES

Les deux méthodes de chlorosulfonation du polyéthylène ont déjà fait l'objet d'études indépendantes et pas nécessairement orientées vers la synthèse des membranes d'électrodialyse. La chlorosulfonation du polystyrène - divinylbenzène a été largement étudiée dans le cadre des résines échangeurs d'ions. Aucune étude exhaustive n'a cependant été réalisée dans le cas des membranes ETFE greffée styrène.

1. Chlorosulfonation du polyéthylène

1.1. Chlorosulfonation photochimique

La chlorosulfonation procède au départ de différents mélanges réactionnels. Cependant, beaucoup d'auteurs utilisent la réaction de Reed, en présence des gaz dissous SO_2 et Cl_2 [1-3].

La fabrication industrielle des membranes en polyéthylène a fait l'objet d'un dépôt de brevet israélien [4] dans lequel les réactions requièrent d'être réalisées dans les conditions suivantes :

réactifs	Proportions	composé additionnel
$\text{SO}_2\text{Cl}_2 : \text{CCl}_4$	3:1 ou 4:1 en vol	HCl ou AlCl_3
SO_2 et Cl_2	Gaz	
SO_2Cl_2	Gaz	

La chlorosulfonation est étroitement liée à la morphologie du substrat [1]. La cinétique de fonctionnalisation est diminuée par un accroissement de la cristallinité. Réalisée à 15°C pour des temps de réaction de près de 30h, la concentration maximale en $\text{R-SO}_2\text{Cl}$ est de 3.8 meq/g pour un polyéthylène basse densité (taux de cristallinité de 28%) et de 2.8 meq/g pour un polymère de haute densité (taux de cristallinité de 54%). D'autre part, le rapport de concentration $\text{R-SO}_2\text{Cl} / \text{R-Cl}$ croît en fonction du taux de cristallinité. La substitution de R-H par $\text{SO}_2\text{Cl}\cdot$ ou $\text{Cl}\cdot$ peut se dérouler sur tout carbone jusqu'à saturation. En admettant que la substitution n'affecte pas la phase cristalline, les concentrations en sites échangeurs R-SO_3^- dans la phase amorphe atteignent 10mol/l d'eau contenu dans la membrane.

Cependant, DeKorossy et al [3] ont montré par diffraction de rayons X (XRD) et par microscopie électronique à balayage (SEM) qu'il existe une influence de la chlorosulfonation sur la microstructure du PE. Les $\text{Cl}\cdot$ modifient préférentiellement la surface des cristallites par rapport aux $\text{SO}_2\text{Cl}\cdot$. Des structures granulaires ont été mises en évidence et reflètent peut-être une agrégation des sites ioniques. Il semble également difficile de dissoudre les parties cristallines du PE après traitement.

1.2.Chlorosulfonation par l'acide chlorosulfonique

L'influence de l'attaque de chaînes de polyéthylène par l'acide chlorosulfonique a fait l'objet d'une série d'études [5-6]. Ce traitement a pour effet de générer des membranes échangeurs cationiques et l'hydrophilisation de la surface du polyéthylène.

La réaction est réalisée dans une solution d'acide chlorosulfonique (HSO_3Cl) dans le dichloroéthane ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) [7]. Comparé à des molécules modèles tel l'heptane, la réaction semble donner naissance à des produits contenant des $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $>\text{CO}$, $-\text{COO}^-$. Elle dépend fortement de la température et du degré de branchement du polymère. La conversion de la chaîne est nulle pour des températures inférieures à 273K. Enfin, contrairement aux molécules modèles, le substrat n'est pas dissous dans le milieu réactionnel et la réaction est partiellement contrôlée par les propriétés des échantillons tel le taux de cristallinité, la masse moléculaire, ...

La fonctionnalisation a pour effet de rendre le polyéthylène insoluble dans les solvants habituels, même pour des taux de conversion faibles. La réaction est uniforme comme en témoigne la microscopie. L'oxydation de la chaîne accompagne la chlorosulfonation. Le contenu en chlore augmente en fonction du contenu en soufre, ce qui reflète la formation de $\text{R-SO}_2\text{Cl}$ mais également la formation de lien C-Cl . Des doubles liaisons vinyliques ont également été révélées par infrarouge entre 1640 et 1660cm^{-1} .

Le traitement d'un monocristal de PE par l'acide chlorosulfonique [8] entraîne un accroissement de l'épaisseur lamellaire. Elle passe de 8nm dans le polyéthylène non traité à 12nm après réaction dans l'acide chlorosulfonique et rinçage. En conséquence, le temps de traitement d'une film dépend de la température et de l'empilement lamellaire.

2.Chlorosulfonation du polystyrène

La chlorosulfonation des membranes ETFE greffées styrènes porte essentiellement sur la fonctionnalisation des cycles aromatiques pour lesquels les vitesses de réaction sont considérablement plus élevées que sur une chaîne aliphatique [7].

La sulfonation et la réaction de chlorosulfonation du polystyrène ont été largement étudiées pour la synthèse de résines échangeurs d'ions constituées d'un copolymère styrène-co-divinylbenzène [9-10]. Précisons que la teneur en divinylbenzène des résines est en général supérieure ou égale à 10% en masse. La réaction se déroule typiquement dans une solution $\text{HSO}_3\text{Cl} - \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ en proportion 1:1 ou inférieure. Le solvant d'extraction en fin de réaction est le THF (tétrahydrofurane) [11]. La fraction molaire en sulfure est systématiquement supérieure à celle des chlorures tout au long de la cinétique de chlorosulfonation confirmant ainsi les deux étapes réactionnelles et l'existence de liens sulfones. Température et temps de réaction accroissent la capacité d'échange (cf. Partie 3 – Chap I – 2.2). La cinétique est sous contrôle diffusif. La réaction produit une substitution en para (Fig.1). L'étape de chloration est lente voire à l'équilibre. La dissolution de polystyrène fonctionnalisé non réticulé confirme

la présence de ponts sulfones. La cinétique de sulfonation est affectée par la structure de la résine. Il semble également que tous les monomères divinylbenzènes ne soient pas réactifs.

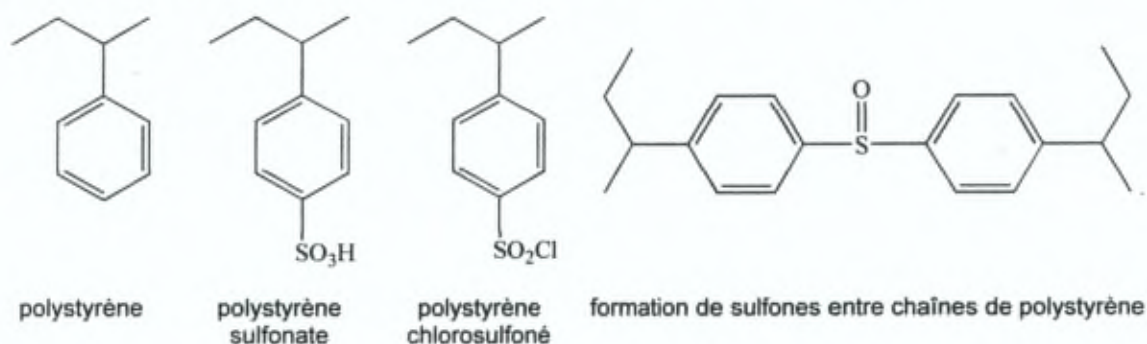


Fig. 1 Produits de la chlorosulfonation du polystyrène par l'acide chlorosulfonique

L'accroissement de la porosité du polystyrène-divinylbenzène [12] par modification de la fraction massique en divinylbenzène (de 10 à 50%) et par utilisation de diluants, est conservée après chlorosulfonation.

Le solvant utilisé au cours de la réaction de copolymérisation entre le styrène et le divinylbenzène affecte considérablement la microstructure [13]. Celle-ci est étendue pour des taux de divinylbenzène faibles et une synthèse réalisée dans un bon solvant du copolymère. Lors de l'utilisation de bons solvants au cours de la copolymérisation, les chaînes du copolymère obtenu s'étendent sous l'effet des solvants de Van der Waals ; tandis que les mêmes copolymères fonctionnalisés et hydrolysés se dilatent uniquement dans des solvants protiques. Les taux de gonflement avant et après chlorosulfonation et hydrolyse sont virtuellement identiques respectivement pour le toluène et pour l'eau.

L'effet du caractère mauvais solvant est extrêmement difficile à évaluer. En effet, quelque soit le solvant, les monomères peuvent jouer le rôle de bon solvant du copolymère. En utilisant un mauvais solvant lors de la synthèse, la structure initiale du copolymère n'est pas conservée après chlorosulfonation. Suite à la copolymérisation dans de mauvais solvants, les résines fonctionnalisées et hydrolysées gonflent tant dans des solvants de Van der Waals que dans l'eau.

L'analyse de la distribution des -Cl par microsonde révèle leur présence en surface des résines alors que la diffusion de l'acide chlorosulfonique est profonde [14]. Il est donc possible que l'élimination du produit de la réaction de chloration, à savoir l'acide sulfurique soit difficile. De plus la conversion des groupes phényles est plus élevée pour des teneurs en divinylbenzène faibles (<10%).

Pour des teneurs en divinylbenzène inférieures à 10% en masse [15], les copolymères sulfonés se présentent sous forme de gel de morphologie homogène révélée par microscopie électronique à balayage SEM.

3. Références

- [1] B. Bikson, J. Jagur-Grodzinski, D. Vofsi, *Polymer*, 20 (1979) 215
- [2] B. Bikson, J. Jagur-Grodzinski, D. Vofsi, *4th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea*, 4 (1973) 171
- [3] F. DeKorosy, E. Zeigerson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11 (1967) 909
- [4] F. DeKorosy, *English Patent*, 981 562 (1961)
- [5] J.A. Nelson, W.K. Vollmer, *US. Patent* 2 879177 (1959)
- [6] H. Hiroshi, K. Kinichi, *Asahi Garasu, Kenkyu Hokoku*, 12 (1962) 157
- [7] J. Hradil, J. Stamberg, *Coll. Czec. Chem. Comm.*, 37 (1972) 3868
- [8] M.J. Hill, D.G. Bradshaw, R.J. Chevili, *Polymer*, 33(4) (1992) 874
- [9] R.H. Wiley, T.K. Venkatachalam, *J. Polym. Sci. Part A*, 3 (1965) 1063
- [10] R.H. Wiley, *J. Polym. Sci.*, 4 (1966) 1892
- [11] S. Sevcik, J. Stamberg, *Coll. Czec. Chem. Comm.*, 32 (1967), 4230
- [12] J.R. Millar, D.G. Smith, W.E. Marr, T.R.E. Kressman, *J. Chem. Soc.*, (1963), 218
- [13] J.R. Millar, D.G. Smith, W.E. Marr, T.R.E. Kressman, *J. Chem. Soc.*, (1965), 304
- [14] M. Bacquet, M. Salunkhe, C. Caze, *Reac. Polym.*, 16 (1991-1992) 61
- [15] I. Rabia, Z. Bencheikh, H. Guettaf, F. Iayadene, A. Saggou, J. Zerouk, *Reac. & Funct. Polym.*, 31 (1996) 149

MODIFICATION

greffage du styrène dans l'ETFE

I. INTRODUCTION

II. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSMISSION

1. Matrices en ETFE
2. Greffage du styrène
3. Greffage du divinylbenzène
4. Greffage du styrène et du divinylbenzène
5. Références

III. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE SURFACE

1. Matrices en ETFE
2. Greffage du styrène
3. Greffage du divinylbenzène
4. Greffage du styrène et du divinylbenzène
5. Références

IV. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION RAMAN

1. Matrices en ETFE
2. Solutions de styrène et de divinylbenzène
3. Greffage du styrène
4. Greffage du divinylbenzène
5. Greffage du styrène et du divinylbenzène
6. Références

I. INTRODUCTION

La réalisation des membranes échangeurs d'ions sur des matrices polymères fluorées est née, dans les années 60, de la convergence de deux domaines de recherche. D'une part, Chapiro [1] s'intéressait à la transformation des polymères sous l'effet de particules à hautes énergies, et particulièrement au greffage de monomères induit par irradiation. D'autre part, la découverte des membranes perfluorées résistantes aux acides et aux bases concentrés dont le Nafion [2] a permis l'essor des procédés d'électrolyse à membranes et des piles à combustibles. L'intérêt croissant de ces membranes ionomères a justifié le développement de membranes concurrentes. Dans ce cadre, Chapiro réalisa des membranes échangeurs sur des matrices polymères totalement fluorées tel le Teflon (polytétrafluoroéthylène). Les greffages induits par irradiation de monomères acrylates sur des polymères totalement fluorés furent étudiés au cours des années 70 et 80 [3]. Les travaux les plus récents portent sur la modification du FEP (fluoro-éthylène-propylène) grâce à sa plus grande stabilité par rapport au Teflon [4]. Gupta, Scherer et al. ont largement étudié les méthodes de greffage en pré-irradiation ou en irradiation simultanée pour la modification du FEP par le styrène [3-6]. Ces greffons sont ensuite sulfonés afin de réaliser des membranes échangeurs de cations.

Plus récemment, ces mêmes groupes de recherches ont entrepris de développer des membranes échangeurs de cations et d'anions sur des matrices en ETFE (éthylène-tétrafluoroéthylène). Cette gamme de polymères présente des propriétés de stabilité thermique supérieures à celles du PVDF (polyvinylidène-di-fluoré), et une stabilité chimique comparable à celle des polymères totalement fluorés [7]. Rappelons que l'ETFE et le PVDF sont des polymères de composition chimique identique (CH_2 et CF_2). L'ETFE présente une structure alternée des monomères TFE et E tandis que le PVDF résulte de la polymérisation d'un seul monomère. Soumis à une irradiation à haute énergie, les ETFE subissent les dégradations observées habituellement sur les polymères totalement fluorés telles la réticulation, la rupture de chaînes, la formation de liaisons vinyliques $-\text{CH}=\text{CF}_2$ ou $-\text{CF}=\text{CF}_2$ et l'oxydation de la chaîne en présence d' O_2 [8]. Les mécanismes de dégradation sont évidemment directement influencés par la dose de rayonnement absorbée par les échantillons. Cependant, lorsque les chaînes contiennent des CH et des CF, l'élimination de HF sous l'effet de l'irradiation conduit à une augmentation du nombres de réticulations et d'insaturations [8]. HF est également le produit principal de la dégradation thermique des ETFE. Relevons également que les échantillons préalablement irradiés à dose élevée présentent une vitesse de dégradation thermique accrue. La composition éthylénique et fluoroéthylénique engendre des propriétés de surfaces légèrement moins hydrophobes que celles des polymères totalement fluorés [8].

Nous avons entrepris une étude spectroscopique infrarouge et Raman des matrices en ETFE, du greffage du styrène et du divinylbenzène afin d'élucider le mécanisme de greffage et l'influence de la matrice sur les greffons. A ce titre, nous mettrons en évidence les modifications morphologiques dans les matrices greffées. Cette étude a été réalisée en quatre étapes qui permettent de caractériser la matrice, le greffage du styrène, le greffage du réticulant et le greffage simultané du monomère et du réticulant.

II. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSMISSION

1. Matrices en ETFE

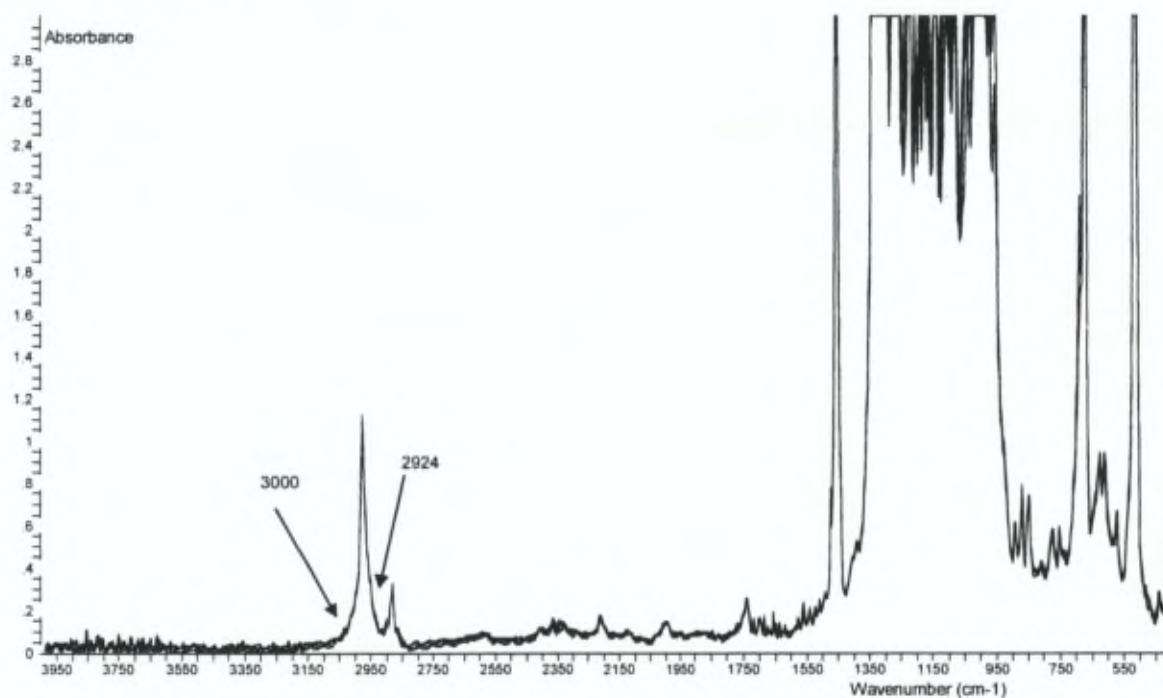


Fig. 1 Spectre infrarouge à transmission de l'ETFE Nowoflon ET non greffé

Les matrices Nowoflon et Tefzel sont toutes deux caractérisées par des spectres de transmission de reproductibilité élevée (exemple Nowoflon : Fig.1) au sein du même échantillons et entre plusieurs échantillons.

La comparaison des deux matrices (Fig.2) met en évidence de nombreuses différences de première importance. La structure des bandes CH présente deux pics dominants : 2975 et 2880cm^{-1} correspondant respectivement aux élongations antisymétrique et symétrique du groupe CH_2 . La localisation de ces bandes à plus haute énergie que dans le cas du polyéthylène (2924 et 2842cm^{-1}) est due, selon Radice et al.[9-10] à la forte polarisation de C-H (caractère plus positif des H) sous l'effet des groupes CF_2 dans l'ETFE. Une polarisation encore plus forte est à l'origine des épaulements à hautes énergies (3000cm^{-1}). La structure complexe des bandes d'élongation est attribuée à des erreurs d'alternance des groupes éthyléniques et fluoroéthyléniques lors de la synthèse du polymère. En effet, théoriquement parfaitement alternés, les échantillons peuvent présenter des portions de chaînes longues de CH_2 (4, 6 ou plus) réalisant ainsi des zones CH_2 "normales" à l'instar du polyéthylène. La

présence d'épaulements à basse énergie (2924 et 2842 cm^{-1}) correspond effectivement aux bandes d'absorption CH_2 du polyéthylène. Les absorbances totales des bandes d'élongation CH_2 sont plus grandes dans les échantillons Tefzel que dans les échantillons Nowoflon après normalisation de l'épaisseur (Fig.2). Ceci indique une plus grande fraction molaire de groupes éthyléniques dans le Tefzel. Les épaulements dus aux bandes normales sont quasi inapparents dans le cas du Tefzel. Ceci permet de conclure à une plus grande régularité de la structure alternée $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$ dans le Tefzel.

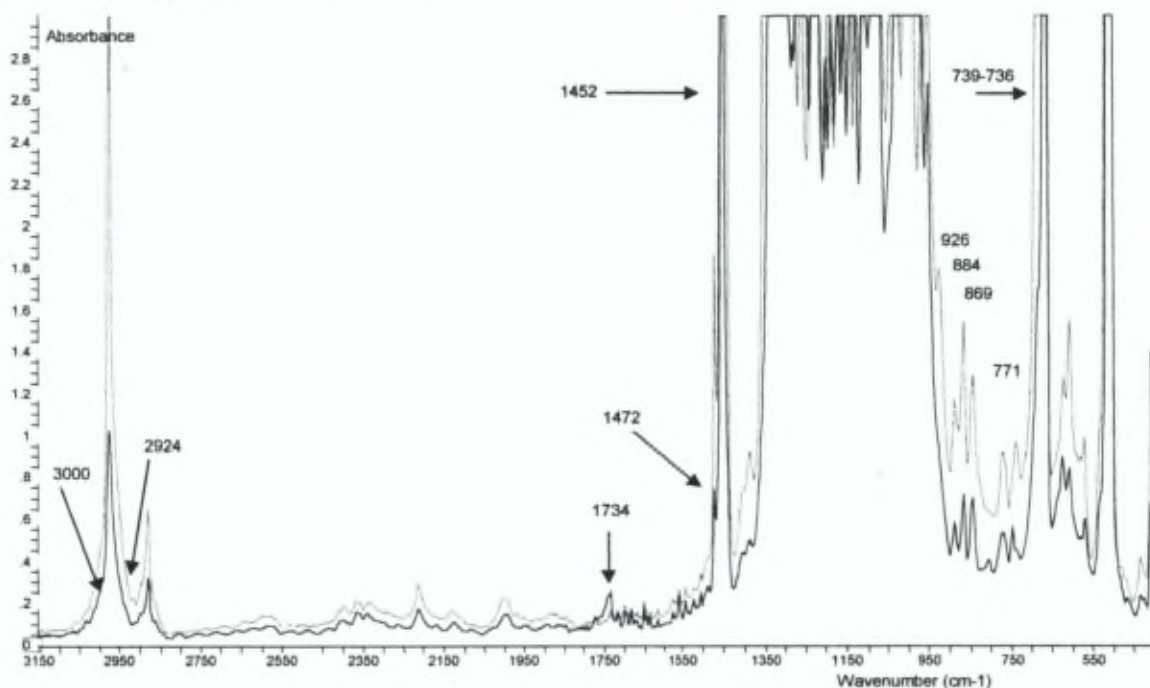


Fig. 2 Comparaison des matrices par infrarouge à transmission
(Nowoflon : trait plain, Tefzel : trait pointillé)

Le spectre de l'ETFE présente en général une série de pics de faible intensité : 2400, 2366, 2343, 2211, 2127, 1996 cm^{-1} . Les énergies et absorbances de ces pics sont indépendantes du choix de la matrice. Nowoflon présente un pic remarquable à 1734 cm^{-1} , absent du spectre du Tefzel. Il pourrait s'agir de l'élongation $>\text{C}=\text{CF}_2$.

Le pic à 1472 cm^{-1} n'est pas attribué avec certitude. Il pourrait s'agir de la déformation CCH de deux CH_2 dont l'un est impliqué dans une structure $(\text{CH}_2)_n$ et l'autre est au voisinage de groupes fluorés. Le pic à 1452 cm^{-1} est attribué sans ambiguïté aux déformations de CH_2 .

Les bandes à 926, 889, 869, 846, 771, 739-736, 624 et 570 cm^{-1} sont présentes dans les deux matrices. Les absorbances relatives varient selon la nature du film ce qui confère aux spectres une marque distinctive. Selon Kostov et al. [11], les énergies de 771 et 739-736 cm^{-1} reflètent les concentrations initiales en monomères. Nous avons utilisé ces bandes pour évaluer le rapport de concentration en monomères TFE (tétrafluoroéthylène) / E (éthylène), sur base des travaux de Kostov et al. [11-13]. Dans le cas du Tefzel, le rapport de concentration en monomères est de 50/50 tandis qu'il serait de 60/40 pour le Nowoflon.

Les bandes d'absorbance saturantes correspondent aux vibrations des groupes CF_2 de 1370 à 945 (élongations), 690 et 520cm^{-1} (attribués à des vibrations non spécifiées de CF_3). Radice et al. [10] ont montré par une étude thermique de l'ETFE que 1090cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation C-C de groupes $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ en conformation gauche. Cette même étude confirme le couplage des bandes d'élongations CF_2 et des bandes de déformations CC, CF_2 et CH_2 .

2. Greffage du styrène seul

solution binaire composée de styrène à 30% en volume dans le méthanol
(+ bleu de méthylène 0.05mg/ml et CBr_4 0.1mg/ml)

Afin de caractériser les films greffés, nous avons comparé leurs spectres avec celui du polystyrène (Fig.3). Ce spectre présente plusieurs zones remarquables (cf. Annexe I.1). Les élongations CH du cycle absorbent à 3081, 3059 et 3001cm^{-1} . Les énergies d'élongations des CH de la chaîne aliphatique générée par la polymérisation sont détectées à 2903 et 2852cm^{-1} . Les intensités des bandes comprises entre 2000 et 1700cm^{-1} caractérisent la monosubstitution des cycles phényles et résultent de la combinaison et des harmoniques des déformations hors du plan C-H. Les pics à 1493 et 1450cm^{-1} correspondent à des vibrations du cycle. Le pic à 1328cm^{-1} résulte de l'absorbance de déformation CCH dans le cycle (non visible à l'échelle de la Fig. 3). Les bandes à 760 et 700cm^{-1} correspondent à la déformation hors du plan des CH du cycle.

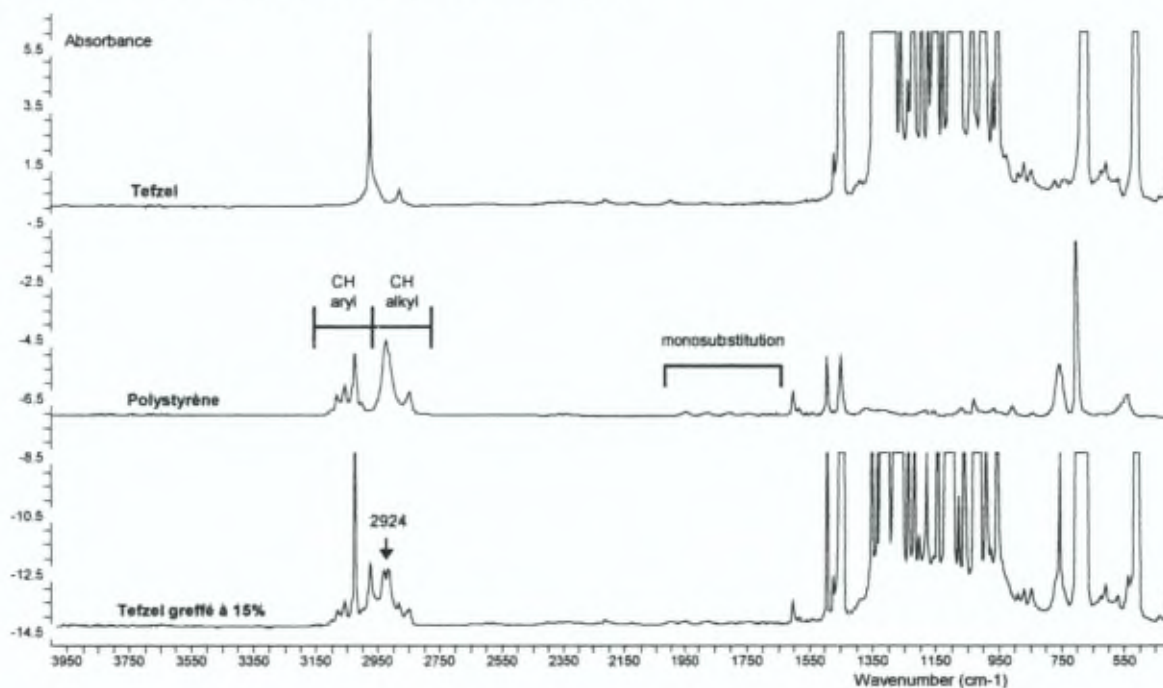


Fig. 3 Spectre infrarouge à transmission d'un film Tefzel greffé

Sont détectés suite au greffage les pics associés au polystyrène qui se superposent à ceux du Tefzel (Fig.3). Remarquons que pour des fractions massiques faibles dans le Tefzel (15%), l'élongation antisymétrique CH de CH_2 présente un doublet ($2930 - 2916\text{cm}^{-1}$) suite au greffage. Celui-ci est relevé pour toutes les fractions massiques (5 à 41%) sur le Nowoflon greffé. Par comparaison des

spectres du polystyrène et du Tefzel, le spectre du film greffé ne présente pas d'autres modifications des énergies de vibrations associées à chacun des constituants.

Pour des concentrations élevées (64% en masse et plus), seuls les pics associés à la mono-substitution du cycle phényl ($2000 - 1700\text{cm}^{-1}$) sont quantifiables. Toutes les autres bandes d'absorption saturent. Par conséquent, en infrarouge à transmission, les effets sur la fréquence de vibration de l'environnement styrénique ou fluoré ne sont pas détectés.

3. Greffage du divinylbenzène

solution binaire composée de divinylbenzène à 30% en volume dans le méthanol
(+ bleu de méthylène 0.05mg/ml et CBr_4 0.1mg/ml)

Comme pour le greffage du styrène, le spectre du film greffé correspond à la superposition des composants : divinylbenzène (dvb) et Tefzel ou Nowoflon.

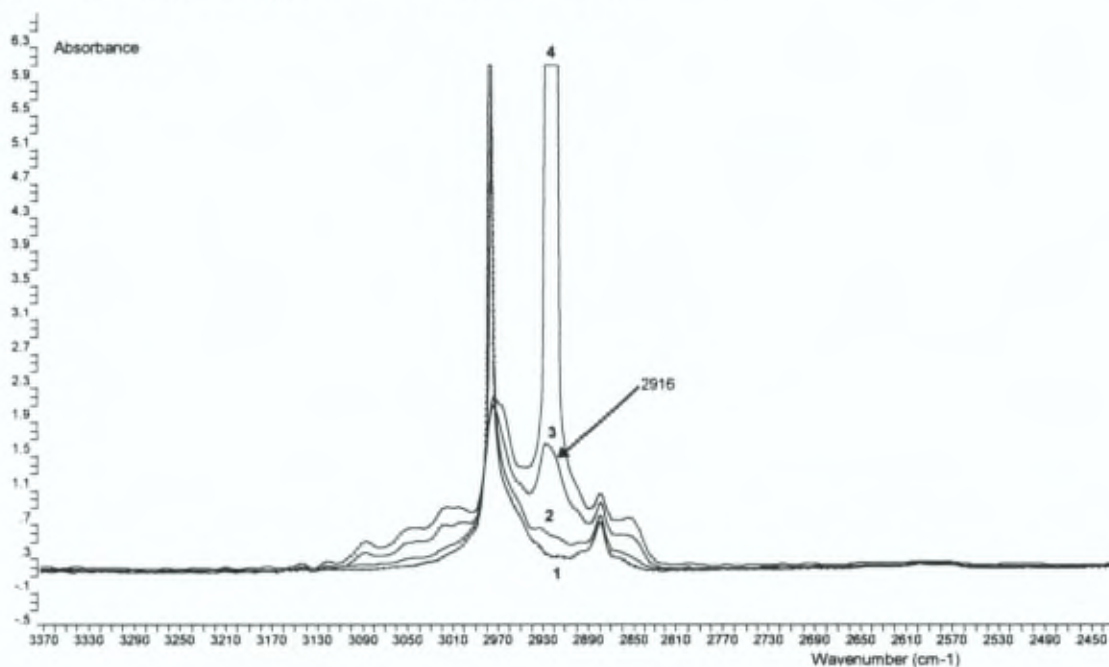


Fig. 4 Greffage du divinylbenzène dans le Tefzel par infrarouge à transmission
(1 = 1%, 2 = 4.7%, 3 = 9.6%, 4 = 14%)(la ligne pointillée correspond à la matrice non traitée)

Dans le Tefzel (Fig.4), on relève une séquence d'absorbance en fonction de la fraction massique greffée. Cette séquence est analysée dans le domaine des elongations CH ($3080 - 2800\text{cm}^{-1}$). Elle permet d'observer l'intensification des bandes d'absorption des CH_2 normaux (2924 et 2842cm^{-1}). Pour des contenus massiques en divinylbenzène compris entre 9.6 et 14%, la bande de l'elongation antisymétrique CH_2 normal atteint la saturation. Le greffage de 1% présente un spectre confondu avec celui du film non traité. La bande antisymétrique ne présente pas de doublet mais un épaulement à plus basse énergie, à 2916cm^{-1} .

Notons également la diminution des bandes d'elongations CH des CH_2 polarisés par les domaines fluorés à 2975 et 2880cm^{-1} .

4. Greffage d'une solution de monomères

solution ternaire composée de styrène à 30 % et de divinylbenzène à 2%
en volume dans le méthanol
(+ bleu de méthylène 0.05mg/ml et CBr_4 0.1mg/ml)

Le greffage d'une solution ternaire sur l'ETFE (cf. Synthèse – Introduction 2.1.) présente des spectres dont la composante dominante (outre la matrice) est le polystyrène (Fig.5).

Dans la matrice Tefzel, pour des teneurs faibles en styrène, on détecte le doublet CH_2 . Il n'est plus détectable pour des fractions massiques comprises entre 20 et 29%. Le spectre des greffages sur Nowoflon révèle l'existence du doublet pour toutes les valeurs de fractions massiques (jusqu'à 106%) (Fig.6). L'augmentation de la fraction massique en styrène conduit à la saturation entre autre de la bande d'élongation antisymétrique. De ce fait, il est difficile d'apprécier la morphologie du doublet. Les bandes de vibrations des liens CH polarisées (2975 et 2880cm^{-1}) décroissent avec le taux de greffage.

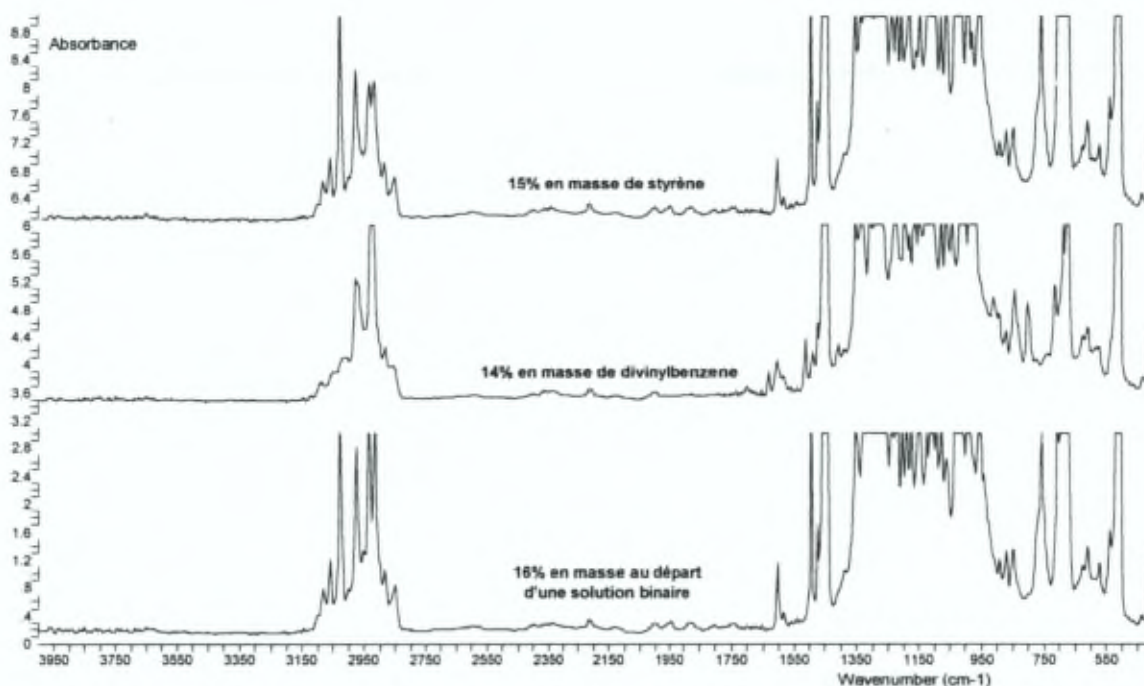


Fig. 5 Spectre infrarouge à transmission du Tefzel greffé styrène et dvb

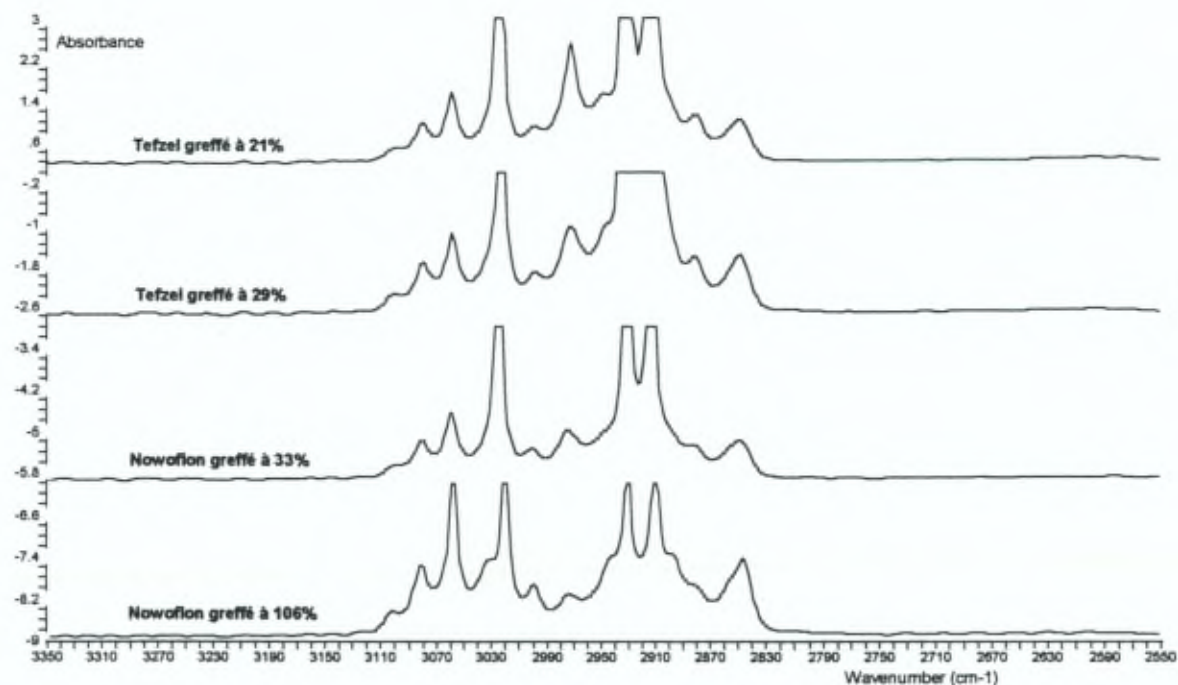


Fig. 6 Doublet de l'élongation antisymétrique CH_2 : nature de la matrice et taux de greffage
(l'absorbance maximale de chaque spectre est de 3)

5. Références

- [1] A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Wiley NY (1962)
- [2] W.G. Grot, *Macromol. Symp.*, **82** (1994) 161
- [3] B. Gupta, F.N. Buchi, G.G. Scherer, A. Chapiro, *J. Memb. Sci.*, **118** (1996) 231
- [4] M.V. Rouilly, E.R. Kotz, O. Haas, G.G. Scherer, A. Chapiro, *J. Memb. Sci.*, **81** (1993) 89
- [5] B. Gupta, M. Staub, G.G. Scherer, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **33** (1995) 1545
- [6] B. Gupta, F.N. Buchi, G.G. Scherer, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **32** (1994) 1931
- [7] H.F. Mark et al., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley (1990)
- [8] L.A. Wall, *Fluoropolymers*, Wiley-Interscience (1972)
- [9] S. Radice, N. Del Fanti, *Polymer*, **38**(11), 2753 (1997)
- [10] S. Radice, N. Del Fanti, *Macromolecules*, **27**, 2194 (1994)
- [11] A. Dobрева, Al. Nikolov, G.K. Kostov, *Cryst. Res. Technol.*, **27**(7) (1992) 903
- [12] G.K. Kostov, Al. Nikolov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**(13) (1995) 1545
- [13] G.K. Kostov, B. Bogdanov, Al. Nikolov, *J. Therm. Anal.*, **41**(4) (1994) 925

III. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE SURFACE

En complément de l'étude infrarouge à transmission, il nous a semblé opportun de caractériser l'état de surface des matrices et l'effet du greffage sur leurs propriétés superficielles. Nous envisageons les mêmes quatre étapes de caractérisation : (1) la matrice, (2) le greffage du styrène, (3) le greffage du réticulant et (4) le greffage simultané du monomère et du réticulant.

1. Matrices en ETFE

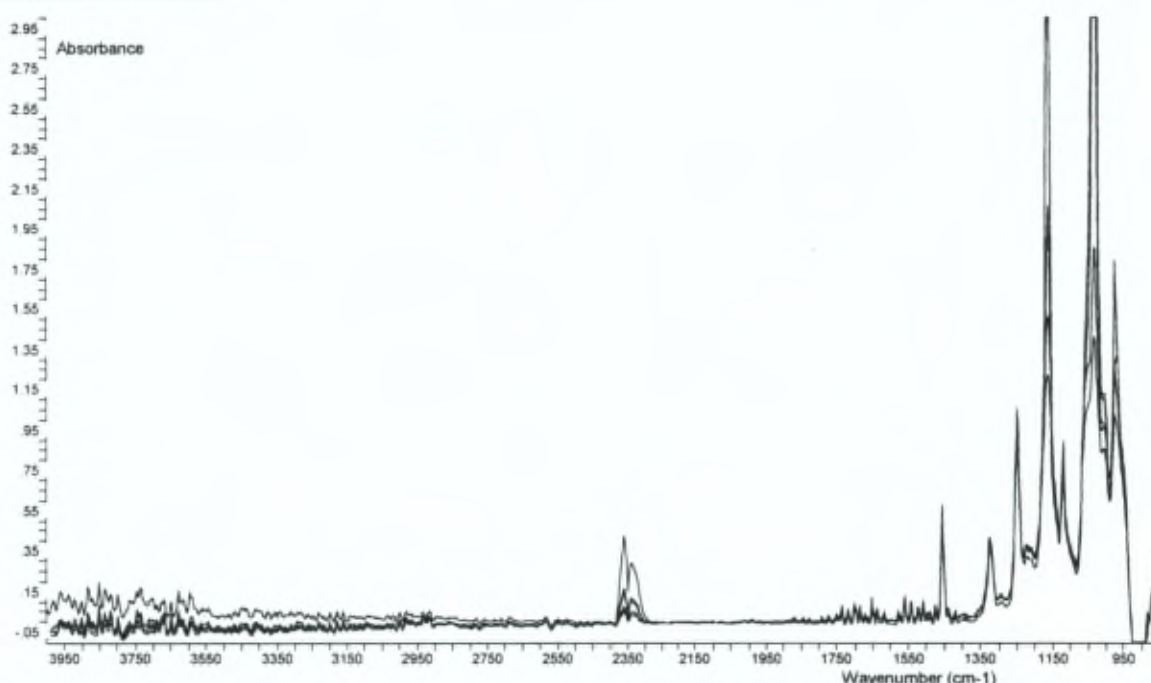


Fig. 1 Spectres ATR du Tefzel non greffé

Le Tefzel (Fig.1) présente une grande reproductibilité de son spectre ATR, réalisé sur des échantillons de 1 cm de large, 4 cm de long et sous une pression contrôlée. La reproductibilité des spectres du Nowoflon est, au contraire, plutôt faible (Fig.2). Cette caractéristique fondamentale distingue les deux matrices.

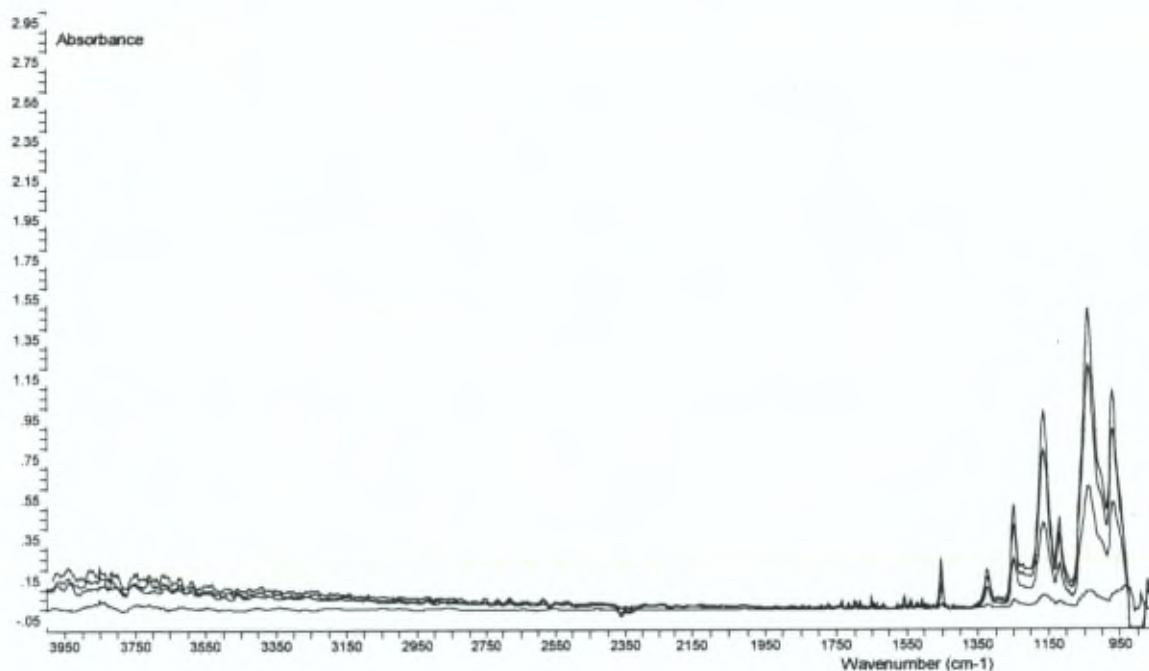


Fig. 2 Spectres ATR du Nowoflon non greffé

Les films Nowoflon et Tefzel présentent une différence notable dans l'allure de la bande centrée à $1034 - 1037 \text{ cm}^{-1}$ (Fig.3). Les autres pics sont présents en absorbance relativement comparables : $1452, 1322, 1248, 1163, 1118$ et 973 cm^{-1} . La reproductibilité des pics $1452, 1322, 1248$ et 1118 cm^{-1} est élevée dans le cas du Tefzel. Ils correspondent aux vibrations des groupes CF_2 . Les bandes comprises entre 1150 et 1050 cm^{-1} correspondent aux elongations C-C de blocs $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ [1-2].

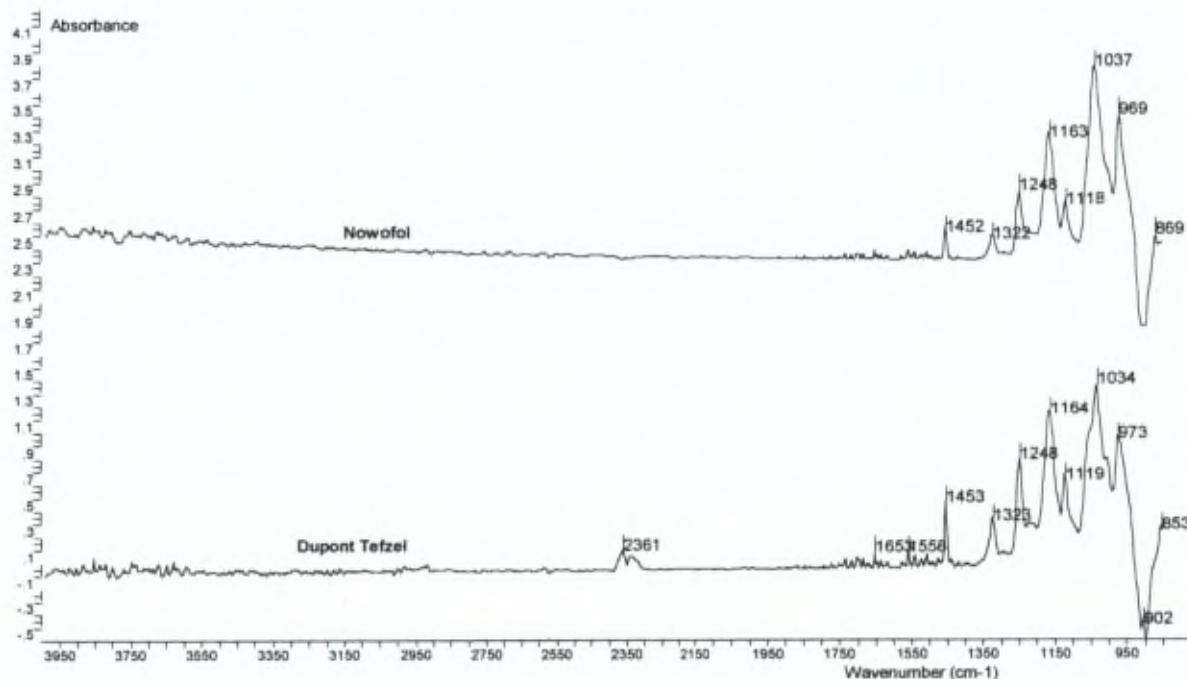


Fig. 3 Comparaison des spectres ATR des matrices Nowoflon et Tefzel

2. Greffage du styrène seul

solution binaire composée de styrène à 30% en volume dans le méthanol
(+ bleu de méthylène 0.05mg/ml et CBr_4 0.1mg/ml)

On ne distingue pas de modification remarquable du spectre en fonction de différentes teneurs en styrène comprise entre 15 et 78% en masse dans la zone des elongations CH (Fig.4). Cependant, le greffage génère un pic important à 897cm^{-1} dont l'absorbance fluctue avec la masse greffée. Ce pic ne correspond pas à une composante du polystyrène et son attribution sera discutée par la suite (Partie 4 – Chap VI – 3). Comparé au film non greffé, le spectre associé à la matrice Tefzel voit son absorbance réduite sans réelle détection des fonctions phényles. L'irreproductibilité des spectres du Nowoflon en absence de greffage ne permet pas d'apprécier les variations dues aux greffage.

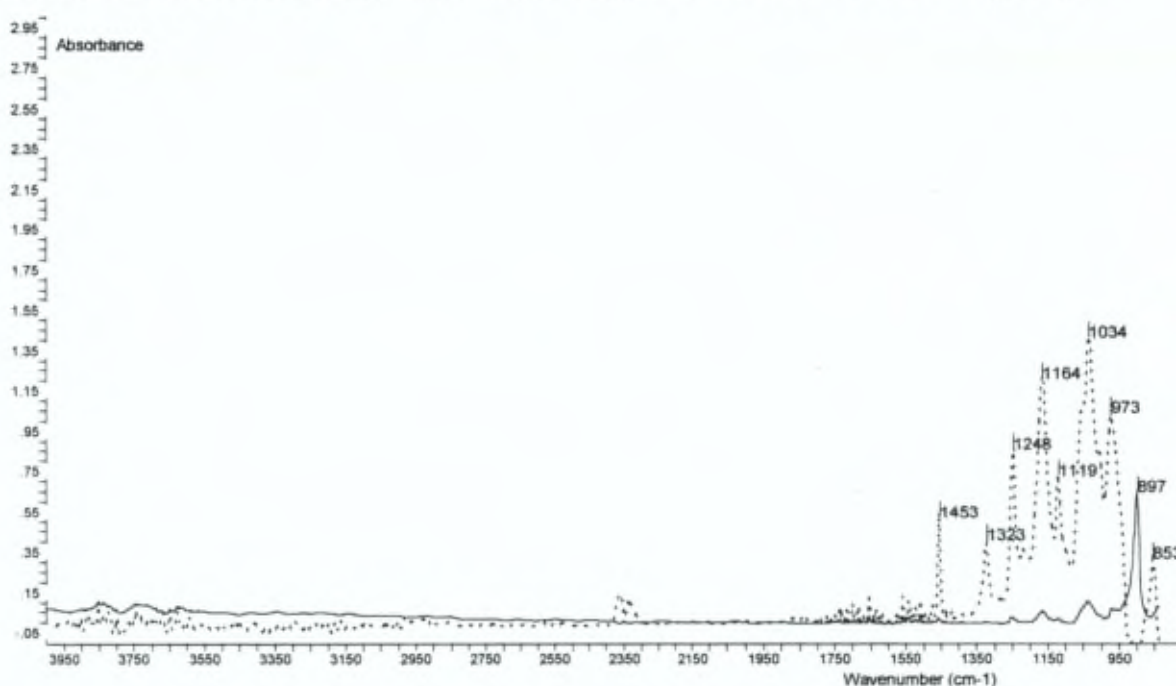


Fig. 4 Spectre ATR du greffage du styrène sur le Tefzel à 15% en masse
(la ligne pointillée correspond à la matrice non traitée)

3. Greffage du divinylbenzène

solution binaire composée de divinylbenzène à 30% en volume dans le méthanol
(+ bleu de méthylène 0.05mg/ml et CBr_4 0.1mg/ml)

Comme pour le greffage du styrène, on ne distingue pas d'absorbance particulière suite au greffage. Cependant, en fonction de la teneur massique de divinylbenzène introduit (de 1 à 14%), on observe une atténuation progressive de l'absorbance de la matrice (Fig.5). Pour 1%, le spectre est identique à celui d'un film non traité. Les spectres du greffage sur Tefzel présentent également le pic à 897cm^{-1} .

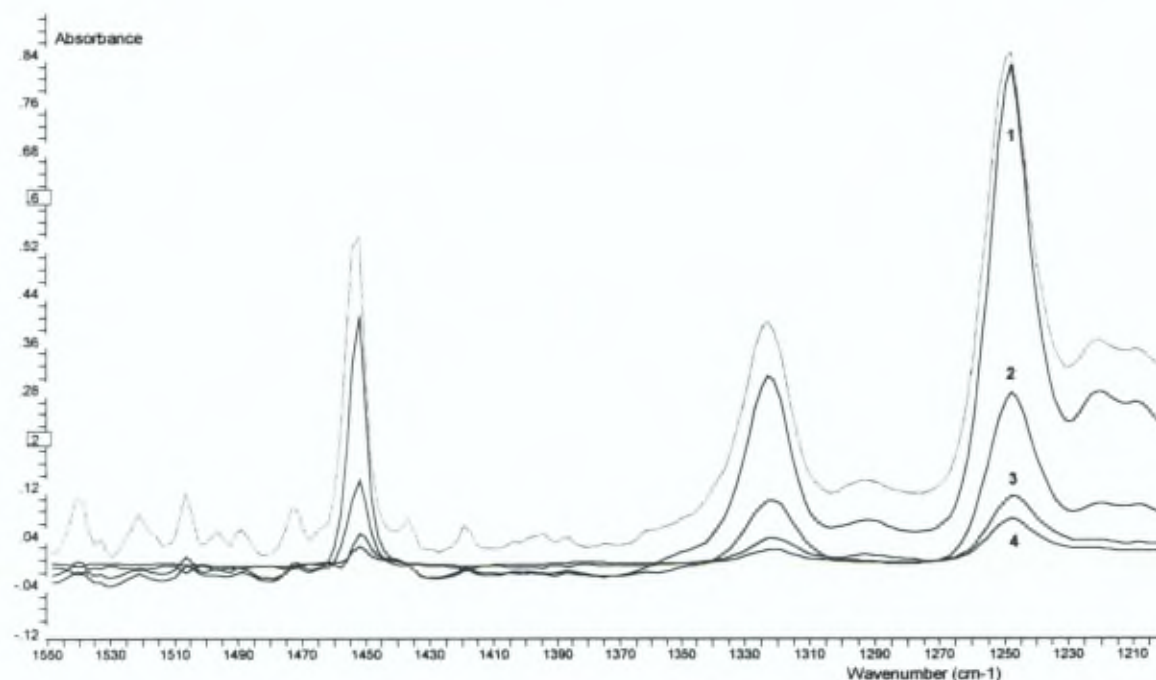


Fig. 5 Spectres ATR du greffage du divinylbenzène sur Tefzel (1 = 1%, 2 = 4.7%, 3 = 9.6%, 4 = 14%)
(la ligne pointillée correspond à la matrice non traitée)

L'existence d'un tel phénomène d'atténuation suggère que le greffage a pour effet de diminuer le taux de pénétration du faisceau incident. Nous pouvons supposer que le greffage conduit soit à générer une couche rigide dont la détection n'a pas été réalisée avec succès, soit à accroître la rugosité de surface. Ces phénomènes conduisent à une réduction importante du contact entre le cristal ATR et l'échantillon. Il est important de signaler que les polymères greffés sont caractérisés par des températures de transition vitreuse (T_g du polystyrène = 110°C) supérieures à la température ambiante ($T_{\text{amb}} = 22^\circ\text{C}$). La couche de surface pourrait donc être particulièrement rigide. L'hypothèse du greffage en surface du réticulant a également été suggérée par Bracq et Sherer [3].

4. Greffage d'une solution de monomères

solution ternaire composée de styrène à 30 % et de divinylbenzène à 2%
en volume dans le méthanol
(+ bleu de méthylène 0.05mg/ml et CBr_4 0.1mg/ml)

Comme dans les cas précédents, on observe une décroissance de l'absorbance de la matrice Tefzel en fonction du taux de greffage compris entre 16 et 61% en masse (Fig.6). Une valeur d'invariance de l'absorbance de la matrice est atteinte pour 31%. De plus, on relève l'extinction progressive de l'absorbance à 897cm^{-1} pour le film Tefzel et une croissance pour la matrice Nowoflon.

Les deux surfaces des films ne présentent pas la même rugosité au toucher. L'analyse spectroscopique montre que cette rugosité est associée à un accroissement de l'effet d'extinction de l'absorbance de la matrice. Ce phénomène particulier aux greffages dans une solution ternaire pourrait être relié à une différence de réactivité des faces.

Vu l'absence de reproductibilité des mesures sur la matrice Nowoflon, il serait dangereux d'interpréter les effets du greffage comme nous l'avons fait pour la matrice Tefzel. Remarquons toutefois que même pour des fractions massiques greffées importantes (de 13 à 121% en masse), on ne distingue pas de bandes d'absorbance associées à la présence de styrène.

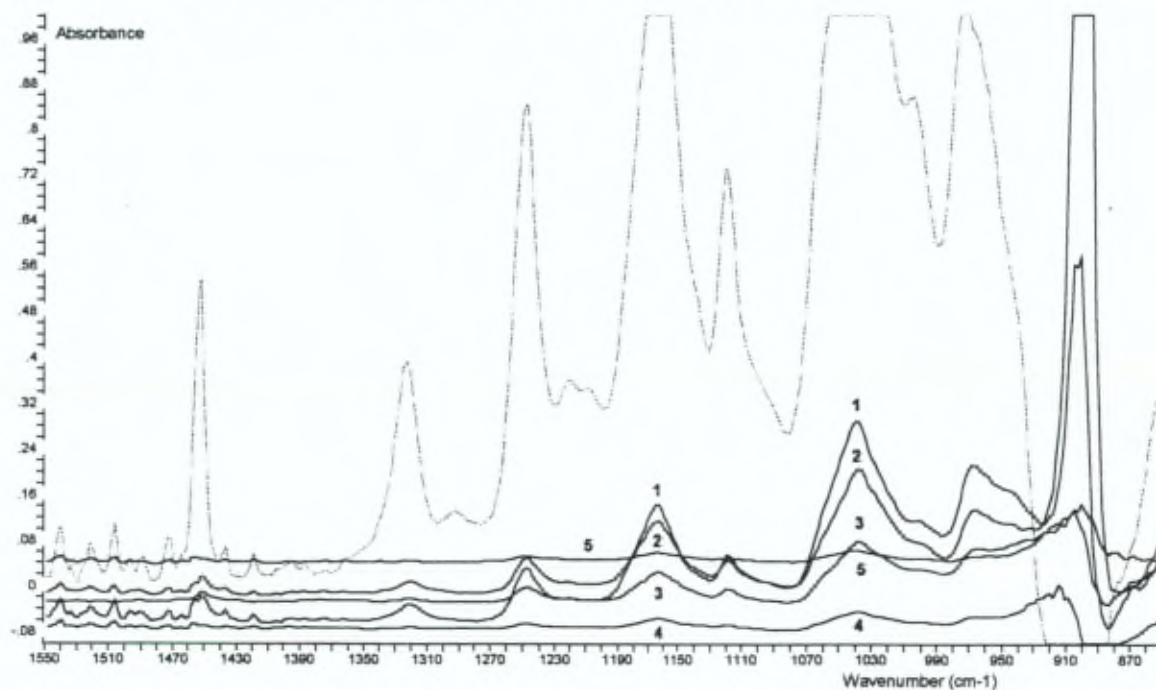


Fig. 6 Spectres ATR du greffage de solution de monomères sur Tefzel
(1 = 16%, 2 = 21%, 3 = 29%, 4 = 31%, 5 = 61%)
(la ligne pointillée correspond à la matrice non traitée)

5. Références

- [1] S. Radice, N. Del Fanti, *Polymer*, **38**(11), 2753 (1997)
- [2] S. Radice, N. Del Fanti, *Macromolecules*, **27**, 2194 (1994)
- [3] H.P. Brack, G.G. Scherer, *PMSE*, **79** (1998) 457

IV. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION RAMAN

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, l'interprétation des spectres infrarouges obtenus par transmission est rendue difficile à cause de l'absorbance élevée des vibrations CF. La spectroscopie Raman permet de contourner cette difficulté et d'approfondir l'analyse du greffage du styrène dans des matrices en ETFE [1-3]. Ce type d'étude n'a encore jamais été effectué à notre connaissance. Notre étude se décompose comme dans le cas des mesures infrarouges en quatre parties : la matrice, le greffage du styrène, le greffage du réticulant et le greffage simultané du monomère et du réticulant.

1. Matrices en ETFE

Afin d'obtenir des spectres interprétables, les échantillons ont été pliés en 4 couches réalisant ainsi une épaisseur de l'ordre de 0.5mm.

Tant pour Nowoflon que pour Tefzel (Fig.1), les spectres de la matrice sont caractérisés, comme en infrarouge à transmission, par une reproductibilité élevée. Cette caractéristique est particulièrement appréciable en Raman. Remarquons que pour des intensités incidentes de 250mW, les échantillons présentent une faible fluorescence.

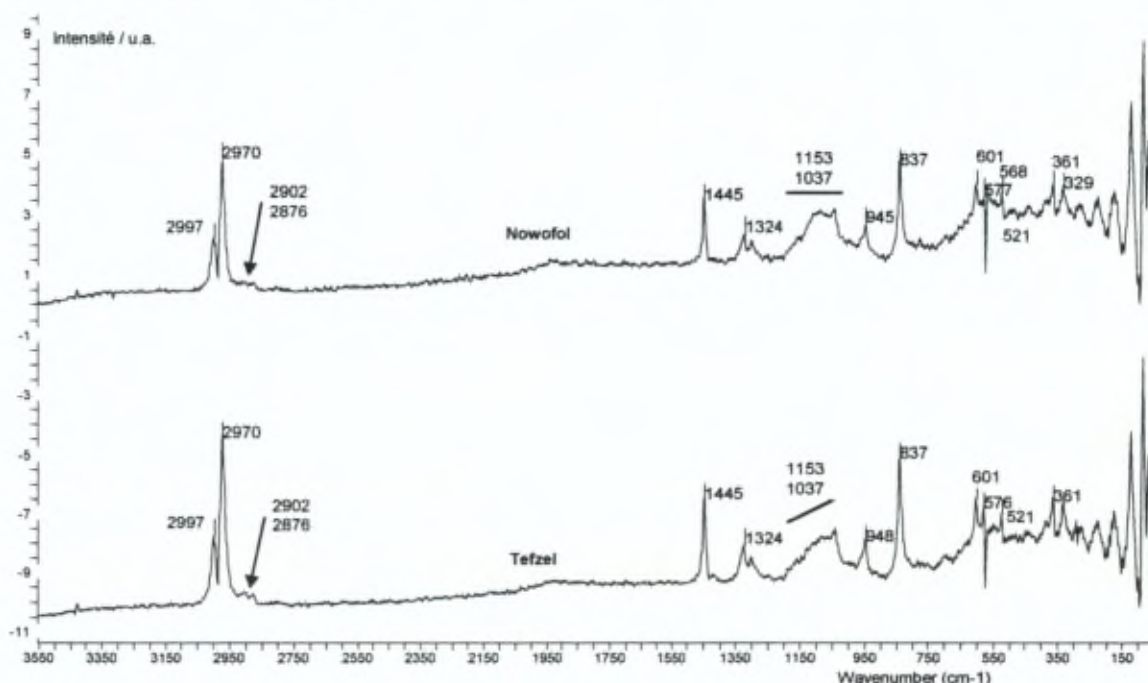


Fig. 1 Comparaison Raman des matrices Nowoflon et Tefzel

A cause de la différence d'épaisseur des échantillons, les spectres du Nowoflon sont moins intenses que ceux du Tefzel. Les spectres ne présentent pas de différences d'allure mise à part dans la zone d'émission de 1200 à 970 cm^{-1} .

Dans le domaine de vibration des élongations CH, les pics 2902 et 2876 résultent de la présence de défauts dans l'alternance des domaines éthyléniques et fluoroéthyléniques. Les pics à 2997 et 2970 cm^{-1} correspondent aux élongations CH des groupes $\text{CH}_2\text{-CF}_2$. Zabel et al. [1] ont montré que la zone d'émission 1500 à 500 cm^{-1} contient des informations sur la structure de l'ETFE. On relève particulièrement 1153, 1057 et 1037 cm^{-1} correspondant respectivement à un élément de symétrie Bg, à l'élongation C-C de $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$ ($n > 2$) et à un élément de symétrie Ag. Zabel montre l'invariance des intensités des éléments Bg sous l'effet de la polarisation de la lumière [4]. La bande à 1444 cm^{-1} est la première harmonique des déformations de rotation dans le plan des CH_2 .

2. Solutions de monomères non greffés

solution binaire composée de styrène ou de divinylbenzène
à 50% en volume dans différents solvants
(méthanol, tétrachlorure de carbone, nheptane, acétone, toluène)

2.1. Monomères et leur polymérisation

Dans la mesure où la spectroscopie Raman est une technique de mesure moins utilisée que l'infrarouge, il nous semble utile de présenter les spectres des monomères en absence de solvant et qui seront introduits par la suite par greffage : le styrène et le divinylbenzène (Fig.2). Notons que La polymérisation des monomères modifie considérablement leur spectre Raman.

Sans nous étendre longuement sur l'attribution des bandes qui est fournie en annexe, nous retiendrons les bandes 2900, 2856, 1632 et 1000 cm^{-1} . La polymérisation conduit à l'apparition des bandes à 2900 et 2856 cm^{-1} qui correspondent aux élongations CH des CH_2 normaux. Elle conduit également à la disparition de 1632 cm^{-1} qui correspond à l'élongation de la double liaison C=C. La bande à 1000 cm^{-1} correspond à une vibration du cycle phényle et elle n'est pas affectée par la polymérisation. Son intensité pourrait donc servir de référence interne. Remarquons également que, en première approximation, le rapport des intensités des bandes 1632 et 1000 cm^{-1} est de 1:1 pour le styrène et de 2:1 pour le divinylbenzène. Cette particularité reflète la présence du nombre de liaisons vinyles dans le monomère.

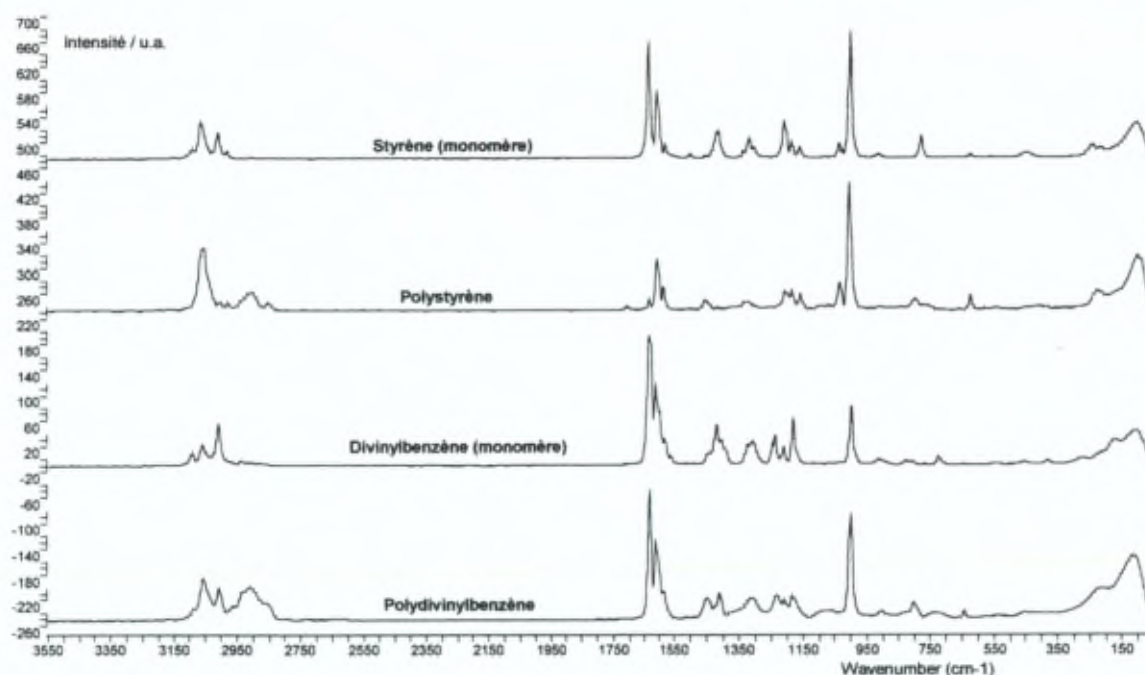


Fig. 2 Spectres Raman des monomères et de leurs polymérisations

Nous avons également suivi le degré d'avancement de la polymérisation par la réduction d'intensité de la bande de la double liaison vinyle. Nous remarquons que la polymérisation complète du divinylbenzène est difficile à réaliser. Au départ d'un rapport 2 pour 1, on tend au cours de la polymérisation vers un rapport 1 pour 1. Cette série d'expérience de polymérisation a été réalisée dans le porte échantillon Raman sous l'effet de la chaleur. Bien évidemment, la réaction est considérablement ralentie lorsque les conditions de morphologie vitreuse sont atteintes.

2.2. Effet de solvants dans les solutions binaires et ternaires

Afin de confirmer le choix de la référence (1000cm^{-1}), nous avons observé l'effet de certains solvants du polystyrène (Tab.1) sur le spectre Raman du styrène et du divinylbenzène. Nous avons choisi le tétrachlorure de carbone, le méthanol, l'heptane, le toluène et l'acétone. Tous ces solvants forment des mélanges homogènes avec le styrène et le divinylbenzène.

solvant	solubilité pour le polystyrène	solubilité pour l'ETFE taux de gonflement / %
styrène	solvant	0
CCl_4	solvant	4.5
toluène	solvant	0
acétone	solvant pauvre	4.1
méthanol	non solvant	0
n-heptane	non solvant	0

Tab. 1 Tables de solubilité du polystyrène et de l'ETFE (Encyclopedia of Polymer Science)

Nous avons analysé les effets de solvants sur des bandes qui caractérisent le monomère en terme d'intensités absolues et relatives.

solvant / intensité	1000 cm ⁻¹	1632 cm ⁻¹	1602 cm ⁻¹	1632/1000	1602/1000
styrène	702.59	641.05	397.61	0.91	0.57
CCl ₄	448.37	422.11	245.85	0.94	0.55
toluène	391.76	395.54	252.04	1.01	0.64
acétone	310.53	373.49	235.52	1.20	0.76
méthanol	160.75	206.82	124.84	1.29	0.78
heptane	64.72	113.20	64.12	1.75	0.99
polystyrène	36.53	—	14.90	—	0.41

Tab. 2 Intensités absolues et relatives pour le styrène en fonction des solvants
(fractions volumiques 1:1 soit styrène à 50% en volume)

Le tableau ci-dessus (Tab. 2) nous fournit les informations suivante.

- au plus le solvant du polystyrène est un bon solvant, au plus les intensités d'émission sont élevées
- le rapport d'intensités dépend du solvant.
- au plus le solvant devient un mauvais solvant, au plus le rapport 1632/1000 croît et s'écarte de l'unité.
- en présence de toluène, la fraction volumique en cycle est maintenue constante. Le toluène ne semble pas contribuer à une augmentation de l'intensité de la bande phényle (1000) par rapport à la double liaison. Notons qu'une mesure effectuée en présence de benzène montre une augmentation du rapport 1632/1000 (≈ 0.7)

Le protocole de greffage usuel consiste à utiliser une solution ternaire de fractions volumiques 1:3 en styrène dans le méthanol à 2% en volume de divinylbenzène. Toutefois, certaines expériences ont été réalisées dans un mélange 1:1:1 en fractions volumiques de styrène, de méthanol et d'un second solvant.

solvant / intensité	1000 cm ⁻¹	1632 cm ⁻¹	1602 cm ⁻¹	1632/1000	1602/1000
cc14-methanol	70.26	90.03	54.30	1.28	0.77
toluène-methanol	125.36	141.37	94.64	1.13	0.75
acétone-methanol	153.12	224.39	140.47	1.47	0.92
heptane-methanol	63.72	104.04	60.11	1.63	0.94

Tab. 3 Intensités absolues et relatives pour le styrène en fonction des solvants (1:1:1)

Les rapports présentés ci-dessus reflètent les effets des deux solvants (Tab. 3). L'adjonction de méthanol à de bons solvants modifie considérablement les intensités absolues et relatives de bandes 1630 et 1000cm^{-1} .

Afin de caractériser l'effet de l'environnement chimique due à la matrice ou au solvant sur le polystyrène greffé et polymérisé, nous avons également étudié la bande à 1602cm^{-1} qui correspond à une vibration du cycle dépendant d'un élément de symétrie différent de 1000cm^{-1} . Nous avons observé qu'en solution binaire (monomère : solvant), le rapport d'intensité 1602/1000 croît selon le caractère mauvais solvant du polystyrène (Tab. 2). En présence de deux solvants, l'effet mauvais solvant l'emporte également sur le caractère bon solvant dans la détermination des valeurs de rapports d'intensités relatives (Tab. 3).

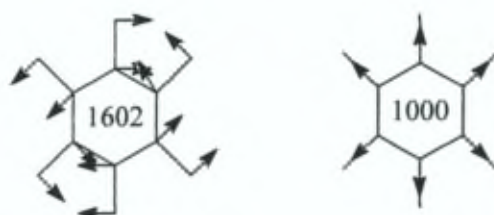


Fig. 3 Vibrations associées aux énergies 1602 et 1000cm^{-1}

En absence de solvant, la formation de polystyrène s'accompagne d'une diminution du rapport d'intensité 1602/1000 de 0.6 environ (valeur dans le styrène) vers 0.4 (valeur dans le polystyrène). Cette valeur de 0.4 a également été relevée sur des échantillons commerciaux de polystyrène. Elle caractérise donc la forme polymérisée.

Dans le cas où le polystyrène est directement mélangé aux solvants ci-dessus, on constate que l'effet du toluène conduit à une réduction considérable des intensités relatives par rapport au monomère (Tab.4). L'effet de l'acétone est le même sur le polystyrène que sur le styrène. Le CCl_4 conduit à une réduction de 0.6 à 0.4 de l'intensité relative dans le polystyrène par rapport au monomère. De plus, la présence de tétrachlorure de carbone donne le même rapport d'intensités que pour le polymère seul.

solvant/ intensité	1000cm^{-1}	1602cm^{-1}	1602/1000
polystyrène	36.54	14.90	0.41
PS + Acétone	11.99	9.60	0.80
PS + CCl_4	7.04	2.83	0.40
PS + Toluène	169.06	39.72	0.23

Tab. 4 Effet du solvant sur le polystyrène

Dans le cas du divinylbenzène, l'effet de solvant est spectaculaire. Par rapport au divinylbenzène liquide seul, les intensités relatives 1632/1000 sont globalement réduites de 50% en absence de polymérisation (Tab. 5).

Dans des systèmes à deux solvants, à l'instar du styrène, le caractère "mauvais solvant" domine les rapports d'intensités des bandes 1632 et 1000cm^{-1} .

solvant / intensité	1000 cm^{-1}	1632 cm^{-1}	$1632/1000$
divinylbenzène	92.53	201.67	2.18
CCl_4	3.45	3.49	1.01
toluène	6.63	4.34	0.65
méthanol	3.69	3.89	1.05
heptane	4.29	4.69	1.09

Tab. 5 Intensités absolues et relatives pour le divinylbenzène en fonction des solvants (1:1)

3. Greffage du styrène seul

solution binaire composée de styrène à 30% en volume dans le méthanol
(+ bleu de méthylène 0.05mg/ml et CBr_4 0.1mg/ml)

Le greffage du styrène dans une matrice ETFE (Fig.4) engendre des spectres de superposition des composantes, le polystyrène et l'ETFE. Aucune bande associée à une double liaison vinylique n'est détectée. La région de 1200 à 940cm^{-1} caractérise la morphologie de l'ETFE et est affectée par le processus de greffage. Ainsi, la bande à 947cm^{-1} diminue considérablement ou disparaît. Aucune différence significative n'a été relevée entre le Tefzel et le Nowoflon.

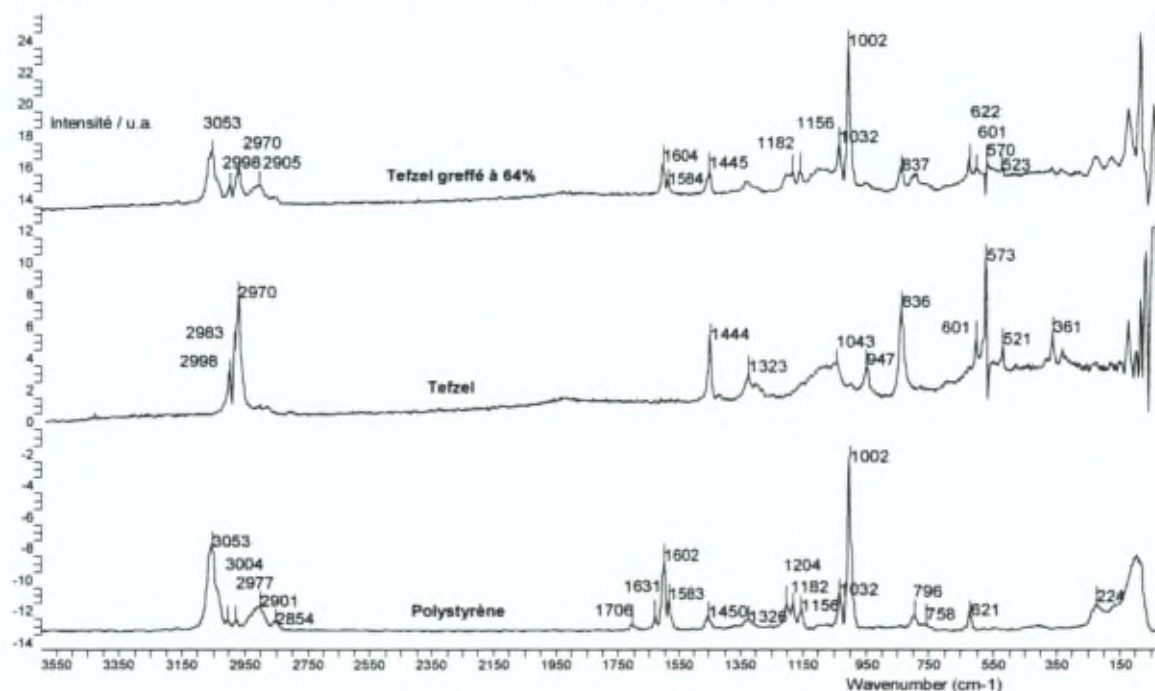


Fig. 4 Spectres Raman du greffage du styrène sur Tefzel

4. Greffage du divinylbenzène

solution binaire composée de divinylbenzène à 30% en volume dans le méthanol
(+ bleu de méthylène 0.05mg/ml et CBr_4 0.1mg/ml)

Le spectre obtenu après greffage résulte largement de la superposition des spectres de l'ETFE et du divinylbenzène polymérisé (Fig.5).

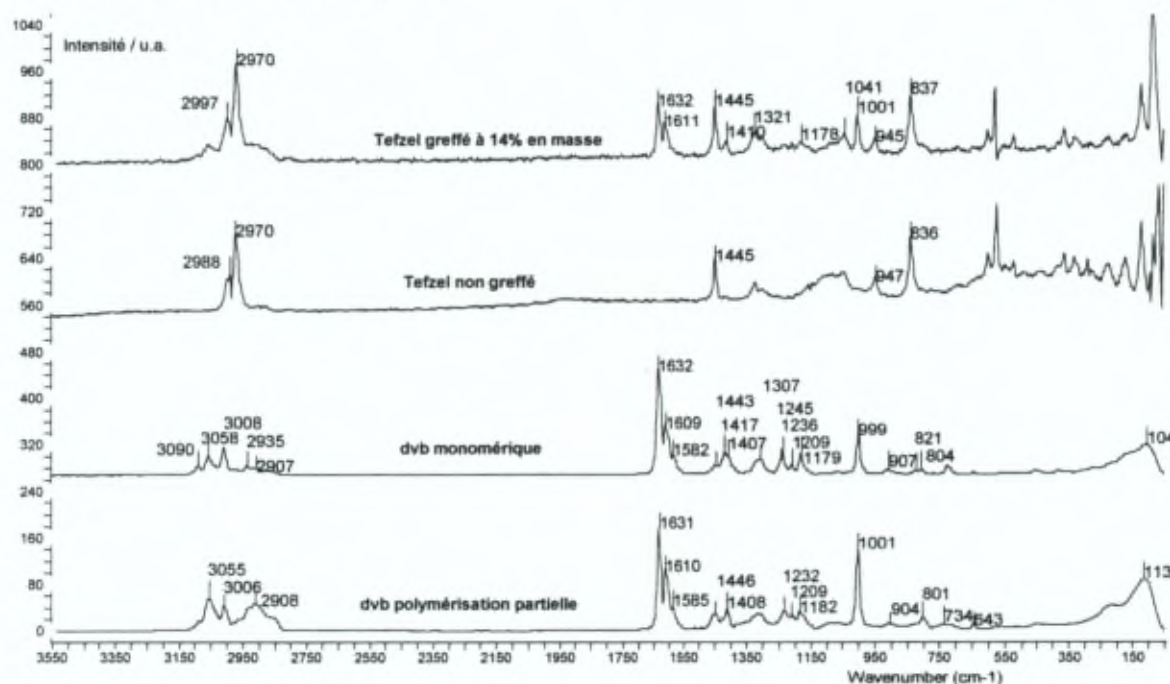


Fig. 5 Spectres Raman du greffage du divinylbenzène sur Tefzel

Nous observons cependant une modification importante du spectre dans la zone comprise entre 1200 et 940 cm^{-1} qui caractérise la morphologie de l'ETFE. La modification de l'allure du spectre dans le domaine 1200 à 940 cm^{-1} est apparente dès 1% de taux de greffage en divinylbenzène (Fig.6). Il est peu probable que celui-ci puisse générer des modifications importantes de la structure. Il est raisonnable de penser que la morphologie de l'ETFE ait été modifiée par l'irradiation plus que par la fixation du réticulant. Notons également que pour une teneur en divinylbenzène de 1% en masse, on détecte un pic à 1006 cm^{-1} au lieu de 1000 cm^{-1} attribué à une vibration globale du cycle.

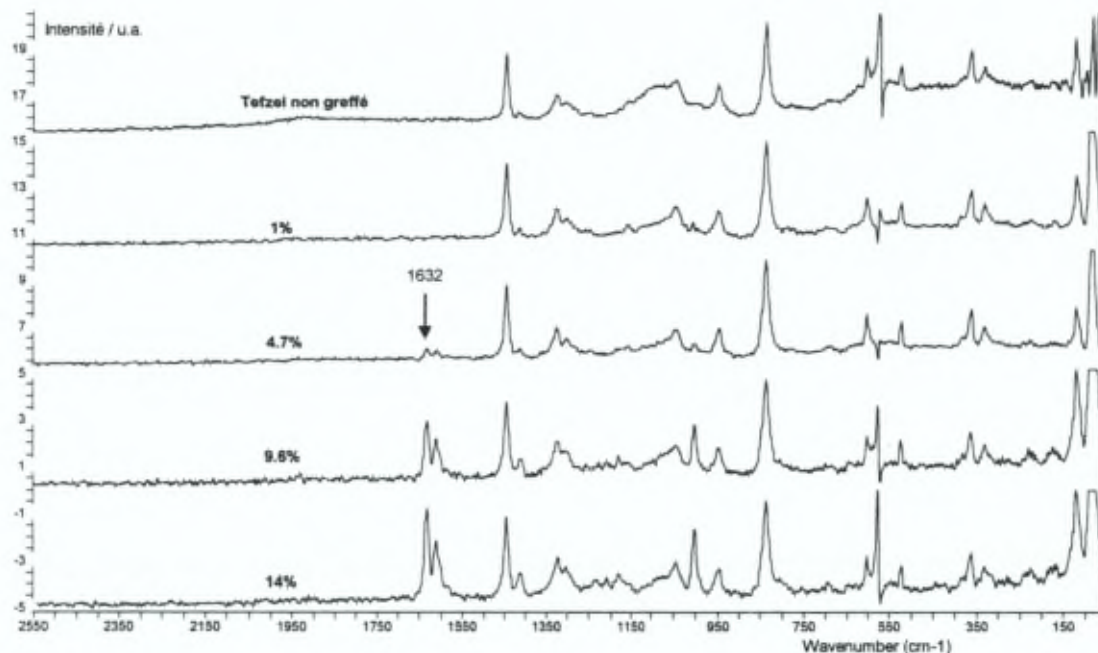


Fig. 6 Modifications morphologique suite au greffage du divinylbenzène révélées par Raman

Contrairement au greffage du styrène, on détecte une bande à 1632cm^{-1} qui correspond à l'élongation de la double liaison vinylique. Le produit de la réaction de polymérisation conserve un nombre important de liaisons vinyliques. La conversion n'est donc pas totale.

(Notons que la zone comprise entre 600 et 550cm^{-1} est marquée par une bande interférométrique)

5. Greffage d'une solution de monomères

solution ternaire composée de styrène à 30 % et de divinylbenzène à 2%
en volume dans le méthanol
(+ bleu de méthylène 0.05mg/ml et CBr_4 0.1mg/ml)

5.1. Greffage

Les spectres (Fig.7) correspondent à la superposition du spectre du polystyrène et de celui de l'ETFE accompagnée par la modification de l'allure du spectre dans le domaine 1200 à 940cm^{-1} (cf précédemment).

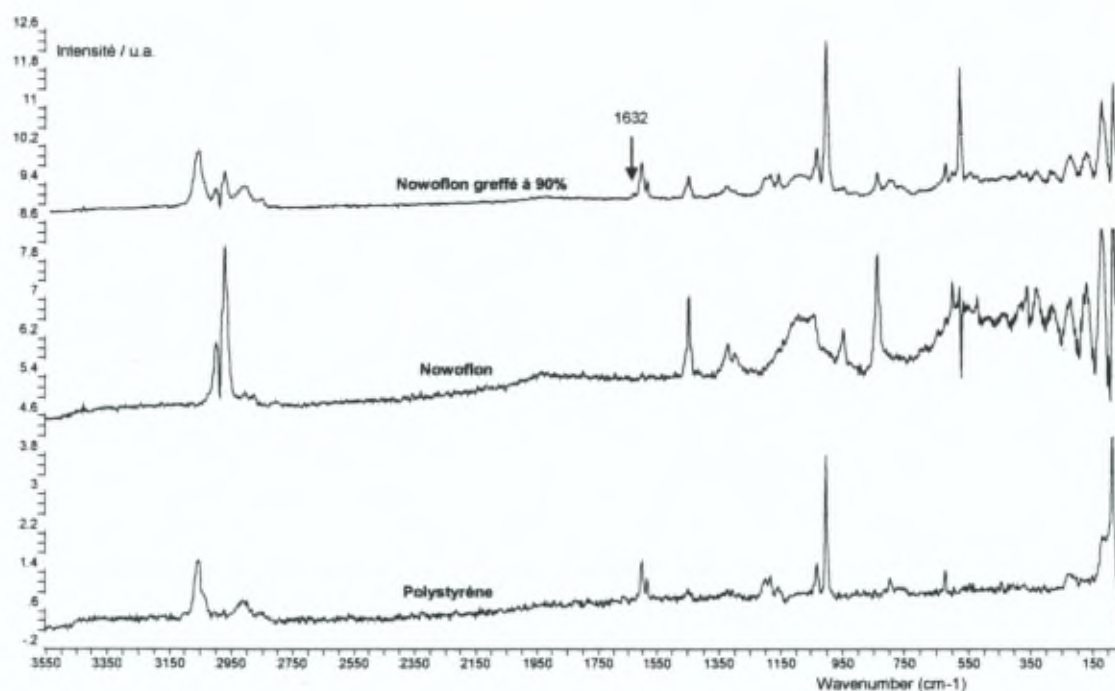


Fig. 7 Spectres Raman du greffage sur le Nowoflon dans une solution binaire

On détecte cependant un pic de faible intensité centré sur 1632cm^{-1} tant pour le Nowoflon que pour le Tefzel (Fig.8). Ce pic n'est pas détecté lors du greffage du styrène seul. La hauteur relative de ce pic par rapport à 1000cm^{-1} décroît en fonction du taux de greffage. Le rapport d'intensité des bandes 1632cm^{-1} (double liaison vinyle) à 1444cm^{-1} qui caractérise la matrice est indépendant du taux de greffage dans le Tefzel mais pas dans le Nowoflon.

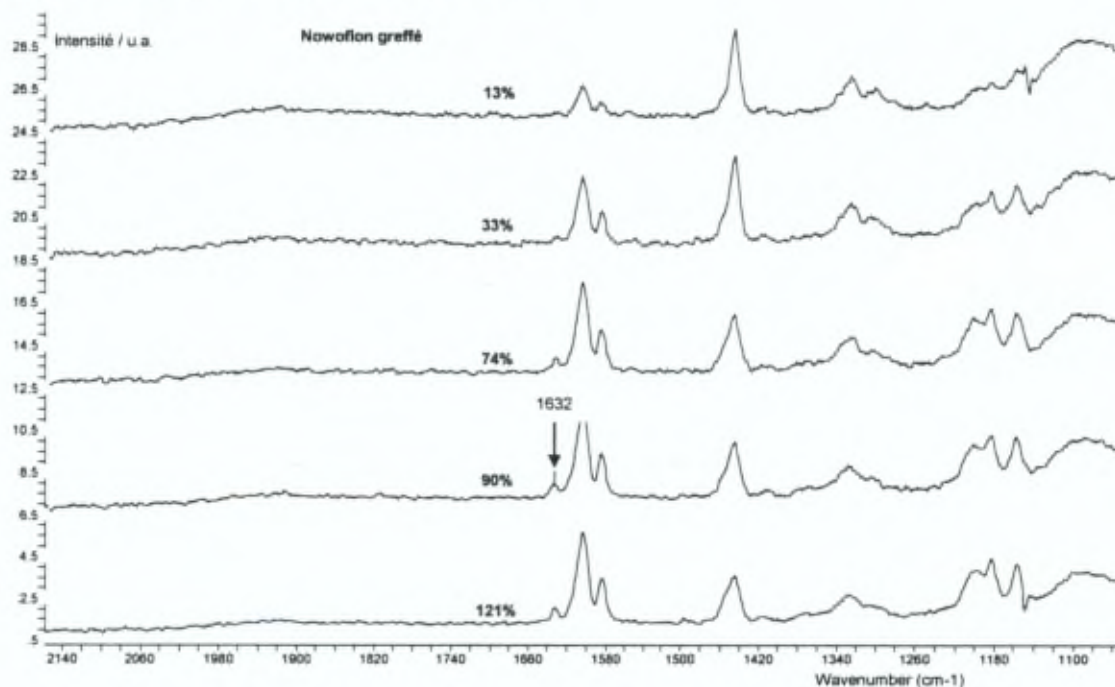


Fig. 8 Particularités spectroscopiques Raman du greffage sur le Nowoflon

En comparaison des spectres Raman du greffage du styrène et du divinylbenzène, il semble évident que la détection de la double liaison vinylique dépende de ce dernier. A l'instar de la polymérisation du réticulant seul, toutes les doubles liaisons ne sont pas consommées..

5.2. Effet de l'environnement chimique des groupes phényles

De manière à déterminer l'influence du solvant ou de la matrice sur les intensités des bandes Raman des groupes greffés, nous avons mis ces films en présence de différents solvants qui affectent les spectres du styrène et du polystyrène. Nous avons eu recours aux bandes 1602 et 1000cm^{-1} associées aux groupes greffés (cf. ce chapitre § 2.2).

solvant / intensité	1000 cm^{-1}	1602 cm^{-1}	1602/1000
ETFE greffé 28%	13.15	4.50	0.34
+ CCl_4	5.65	1.81	0.32
+ toluène	7.89	2.19	0.28
+ méthanol	8.52	2.79	0.33
+ heptane	9.90	3.06	0.31
styrène	702.59	397.61	0.57
polystyrène	36.53	14.90	0.41

Tab. 6 Effet de solvant sur les films greffés

Comme dans le polystyrène (Tab. 4), on n'observe pas de progression évidente des intensités absolues. Les effets sur les intensités de bandes sont faibles entre le film sec et les films traités par les solvants. Les valeurs des rapports d'intensité sont quasi invariantes en fonction de la nature des solvants qu'ils soient bons ou mauvais y compris pour le toluène. Elles sont cependant inférieures à celles relevées dans du polystyrène.

Ces résultats nous conduisent à penser que

1. le gonflement de la phase styrène dans la matrice ETFE greffée par un solvant est largement contrôlée par la matrice ETFE;
2. le polystyrène greffé ressent l'environnement chimique de l'ETFE ;
3. quelque soit le solvant, l'effet sur le polystyrène greffé est comparable à celui observé avec le polystyrène seul sans solvant ;
4. la présence de l'ETFE semble remplacer l'effet de bon solvant ;
5. le polystyrène semble jouer le rôle de son propre solvant.

6. Références

- [1] P.J. Hendra, C.H. Jones, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 52 (1991) 41
- [2] W.F. Maddams, *Spectrochimica Acta Part A - Molecular Spectroscopy*, 50(11) (1994) 1967
- [3] P.J. Hendra, J.K. Agbenyega, *The Raman Spectra of Polymers*, Wiley (1993)
- [4] K. Zabel, N.E. Schlotter, J.E. Rabolt, *Macromolecules*, 16 (1983) 446
- [5] D.I. Bower, W.F. Maddams, *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*, Cambridge Solid States Science Series (1989)

V. CINÉTIQUE DE GREFFAGE ETUDIÉE PAR MÉTHODES SPECTROSCOPIQUES

Nous présentons dans ce chapitre l'étude de la cinétique de greffage utilisant les outils spectroscopiques développés dans les chapitres précédents et qui nous ont permis de caractériser nos échantillons.

1. Cinétique de greffage

Nous avons montré dans les chapitres précédents qu'un certain nombre de différences existent entre les matrices Nowoflon et Tefzel. Afin de parfaire notre compréhension des effets des films, nous avons réalisé des études cinétiques du greffage du styrène et du divinylbenzène sur ces matrices. Au cours de la présentation de ces résultats, nous analyserons les influences propres à chaque type de matrice ETFE. Dans ce contexte, nous développerons les corrélations entre les différentes techniques spectroscopiques.

Les expériences de cinétiques nécessitent plusieurs échantillons de matrice Nowoflon ou Tefzel modifiées par le(s) monomère(s) en fonction du temps de contact avec la solution de greffage. Toutes les réactions de modification ont été réalisées dans les mêmes conditions décrites précédemment. Pour rappel, après irradiation par bombardement électronique sous air, les films sont mis en contact avec une solution de monomères dans le méthanol à une température de 341K.

solution binaire composée de divinylbenzène à 30% en volume dans le méthanol
(+ bleu de méthylène 0.05mg/ml et CBr₄ 0.1mg/ml)

solution ternaire composée de styrène à 30 % et de divinylbenzène à 2%
en volume dans le méthanol
(+ bleu de méthylène 0.05mg/ml et CBr₄ 0.1mg/ml)

L'analyse cinétique a été réalisée en comparant les émissions Raman et absorbances infrarouges des vibrations associées aux cycles phényles, aux doubles liaisons vinyles et aux vibrations internes à l'ETFE. Nous avons évalué la fraction massique greffée par pesée. Les hauteurs de pics en Raman et en infrarouge à transmission ont été évaluées par rapport aux lignes de base voisine de part et d'autre de ces pics. Les valeurs d'absorbance ou d'intensité relatives sont calculées par le rapport des hauteurs ainsi déterminées de deux pics.

NOWOFLON

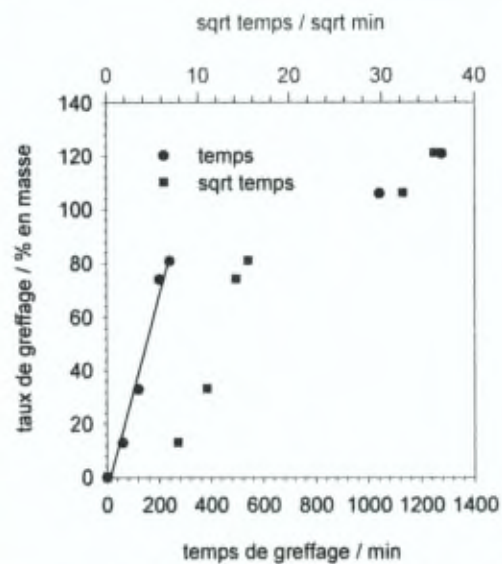


Fig. 1

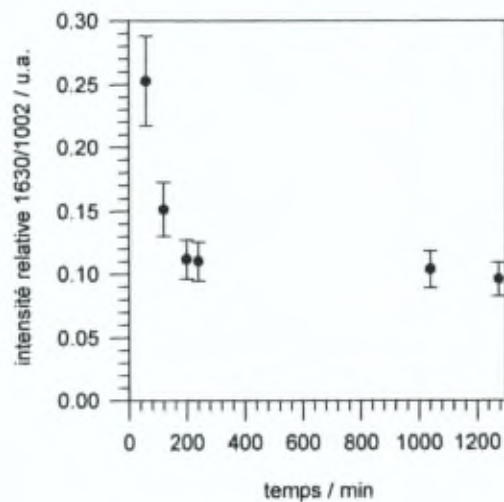


Fig. 2

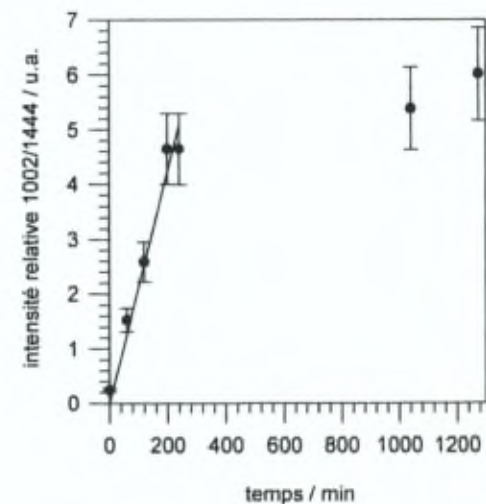


Fig. 3

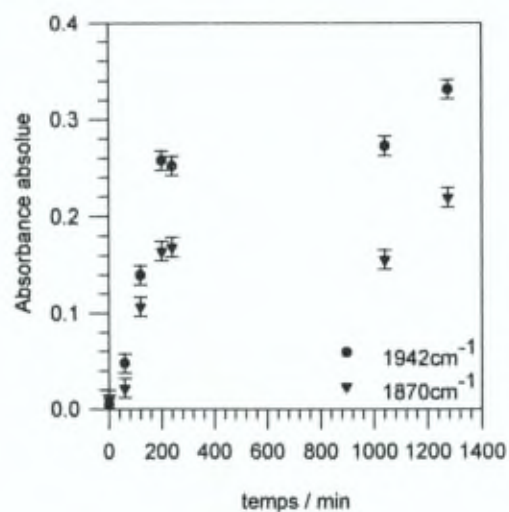


Fig. 4

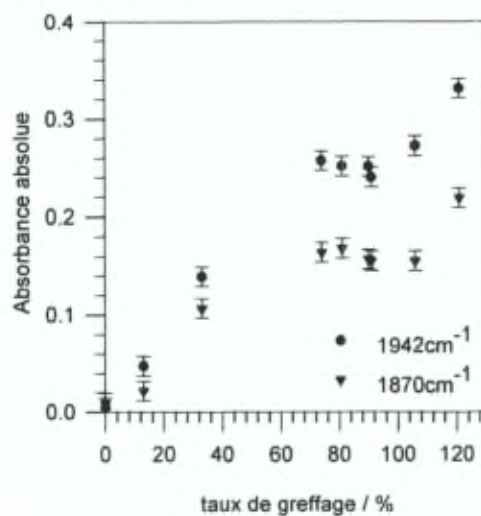


Fig. 5

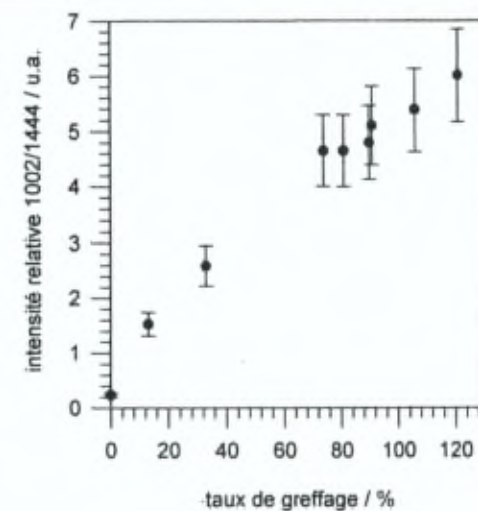


Fig. 6

TEFZEL

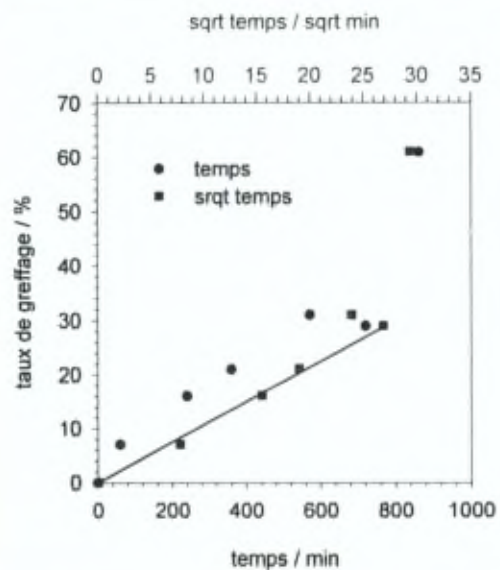


Fig. 7

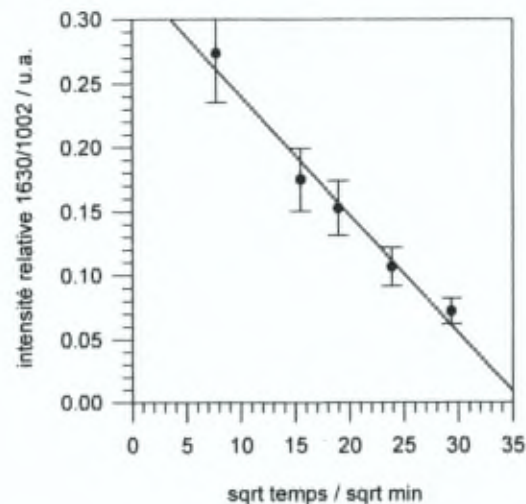


Fig. 8

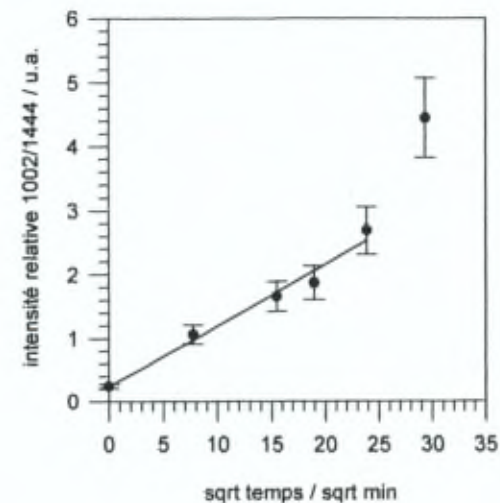


Fig. 9

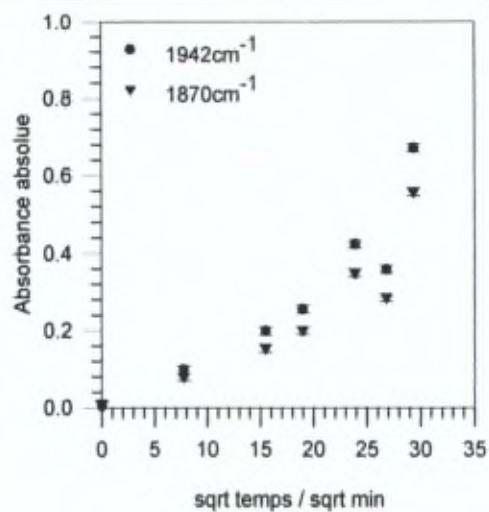


Fig. 10

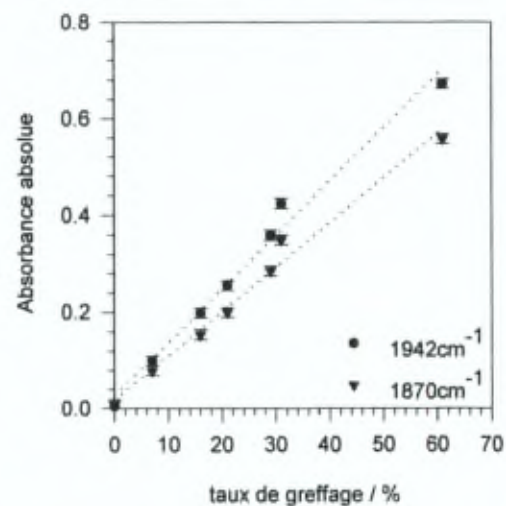


Fig. 11

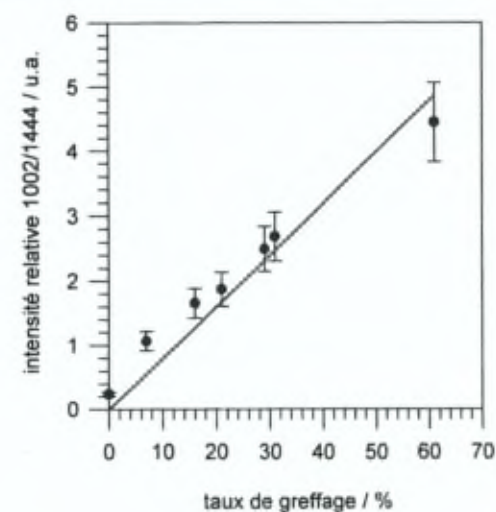


Fig. 12

TEFZEL ET DIVINYLBENZENE

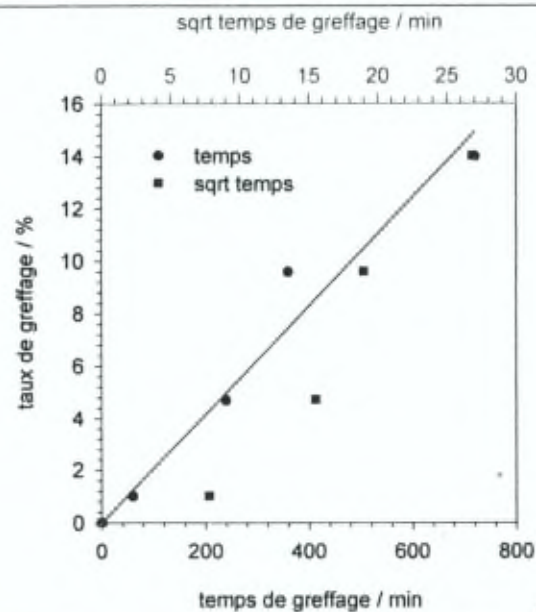


Fig. 13

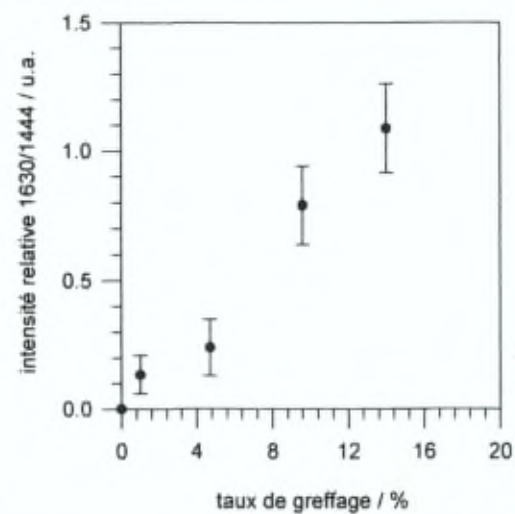


Fig. 14

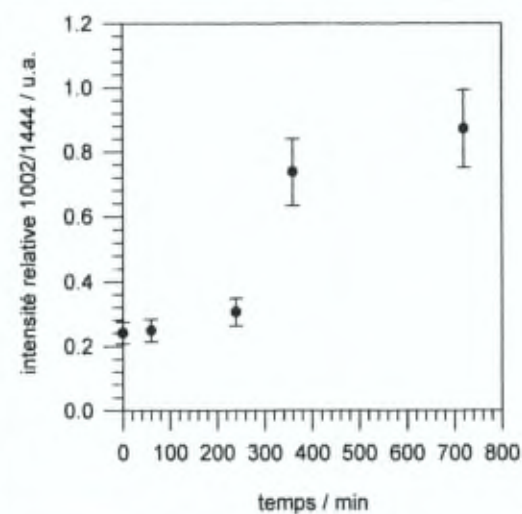


Fig. 15

Nous avons donc choisi les bandes suivantes.

énergie / cm^{-1}	type de vibration	identifie le/la	Raman	FTIR
1000	élongation - déformation du cycle phényle	styrène et divinylbenzène	☒	
1444	rotation dans le plan de CH_2 (1 ^{er} harmonique)	ETFE	☒	
1472	élongation C-C de $\text{CH}_2\text{-CH}_2$	ETFE		☒
1632	élongation vinylique C=C	styrène et divinylbenzène	☒	
1871	déformation hors du plan de CH et combinaison	monosubstitution phényl		☒
1942	déformation hors du plan de CH et combinaison	monosubstitution phényl		☒
2211	valeur de référence de la ligne de base	ligne de base		☒

Tab. 1 Choix des énergies de vibrations Raman et infrarouge pour une analyse quantitative

Sur Nowoflon, le taux de greffage progresse de manière linéaire en fonction du temps jusqu'à 300 minutes environ (Fig. 1). Par contre, le taux de greffage sur Tefzel semble présenter un comportement linéaire en fonction de la racine carrée du temps de greffage, pour des temps inférieurs à 800 minutes (Fig. 7). Ceci nous indique que le greffage dans cette matrice est contrôlé par la diffusion du styrène.

Les techniques Raman et infrarouge à transmission confirment les comportements cinétiques mis en évidence par la mesure de la fraction massique greffée. Sur Nowoflon, on relève un comportement linéaire de l'absorbance absolue (Fig. 4) des bandes de la monosubstitution (1942 et 1870 cm^{-1}) pour des temps de greffage inférieurs à 300 minutes par rapport à la ligne de base (2211 cm^{-1}). En Raman, par rapport à un pic de l'ETFE (1444 cm^{-1}), l'émission des groupes phényles à 1000 cm^{-1} croît également de manière linéaire en fonction du temps jusqu'à 300 minutes environ (Fig. 3). Tant en infrarouge qu'en Raman, on remarque une accumulation importante des points pour des taux de greffages de l'ordre de 80% qui correspond à 300 minutes de réaction (Fig. 5-6). Nous pensons que cette barrière de 80% / 300 minutes correspond à une réorganisation importante du polymère greffé en deux phases distinctes de polystyrène et d'éthylène-tétrafluoroéthylène.

Dans le Tefzel, les spectroscopies Raman (Fig. 9) et infrarouges à transmission (Fig. 10) révèlent un comportement qui se rapproche d'une fonction linéaire de l'émission relative (1000/1444 cm^{-1}) et de l'absorbance absolue (1942 et 1870 cm^{-1}) avec la racine carrée du temps. Cette linéarité s'étend jusqu'à 800 minutes de réaction et 30% de taux de greffage. Le taux de greffage passe alors brusquement de 30% à 60% (Fig. 7, 11-12). Cependant, la linéarité entre le taux de greffage et l'absorbance ou l'intensité relative est respectée (Fig. 11-12). Nous pensons que ce saut correspond à une modification brutale de l'organisation de la phase ETFE. Les tensions mécaniques introduites par le greffage diminuent l'enchevêtrement de la matrice et contribuent ainsi à un accroissement du volume libre.

Le greffage du divinylbenzène seul (Fig. 13-14) montre une croissance linéaire de la fraction massique en fonction du temps de réaction. Cette relation n'est pas confirmée par les mesures

d'intensité relative de la bande 1000cm^{-1} des groupes phényles par rapport à 1444cm^{-1} , une bande de l'ETFE (Fig. 15). Par rapport à la matrice, le nombre de liaison vinylique (1632cm^{-1}) évolue approximativement de manière linéaire avec le taux de greffage (Fig. 14). Ceci confirme que la polymérisation du divinylbenzène ne s'accompagne pas d'une ouverture simultanée des deux doubles liaisons vinyliques. En d'autres termes, comme le montre la littérature concernant le divinylbenzène [1-3, 8-9], les deux liaisons vinyliques ne présentent pas la même réactivité. Le greffage ne semble donc pas affecter la réactivité des deux liaisons vinyliques du divinylbenzène. Quant au solvant (méthanol), il agit directement sur la polarisabilité des groupes phényles et modifie ainsi l'intensité absolue de leurs vibrations (Fig. 15).

Nous avons déjà envisagé le comportement spectroscopique lié au divinylbenzène. Nous avons conclu à l'augmentation du nombre de doubles liaisons pendantes au cours du greffage et à l'effet de composition en monomères de la matrice sur le greffage du divinylbenzène. Le nombre de doubles liaisons résiduelles par groupe phényle décroît en fonction du taux de greffage pour les deux matrices (Fig. 2, 8, 16). De plus, le rapport 1632/1002 tend vers une valeur minimale de l'ordre de 0.05. La linéarité en fonction de la racine carrée du temps a été clairement établie dans le cas du Tefzel (Fig. 16). Ceci est cohérent avec le processus de diffusion du styrène dans cette matrice et avec la variation linéaire des intensités relatives Raman en fonction du taux de greffage (Fig. 12).

Le comportement de la chaîne pendante est donc différent lorsque le divinylbenzène est incorporé dans une chaîne de styrène ou lorsqu'il est le seul monomère. A l'instar de ce que l'on observe dans la polymérisation du styrène et du divinylbenzène [4-6], la réticulation survient en deux étapes distinctes. Le monomère est incorporé dans la chaîne et la double liaison pendante présente une réactivité réduite. Ensuite, sous l'effet de l'allongement de la chaîne, cette double liaison potentiellement active réagit avec un radical de bout de chaîne. Le divinylbenzène réticule donc essentiellement la phase polystyrène.

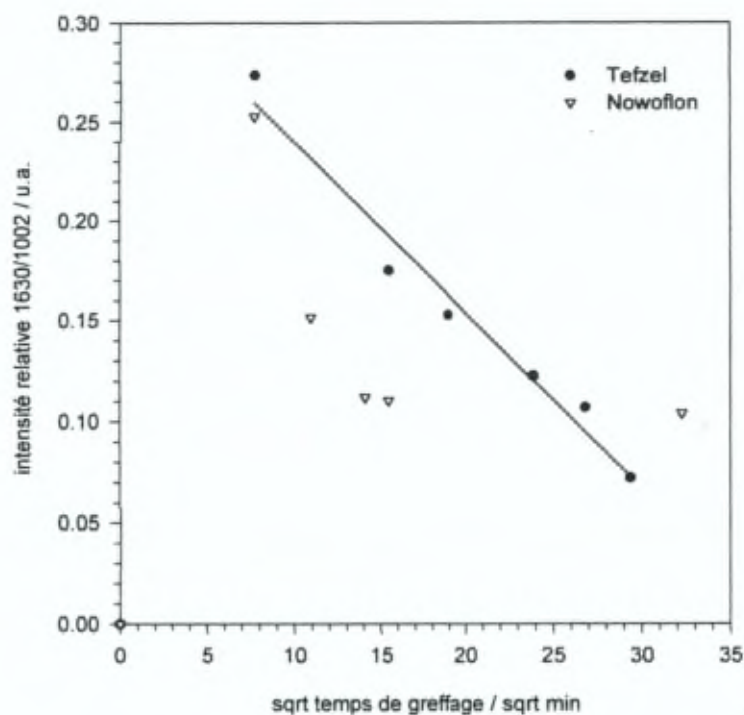


Fig. 16 Double liaison vinylique et groupes phényles

Enfin, la comparaison des cinétiques de chacun des monomères dans le Tefzel montre que seul le greffage du styrène est sous contrôle diffusif. (Fig. 17)

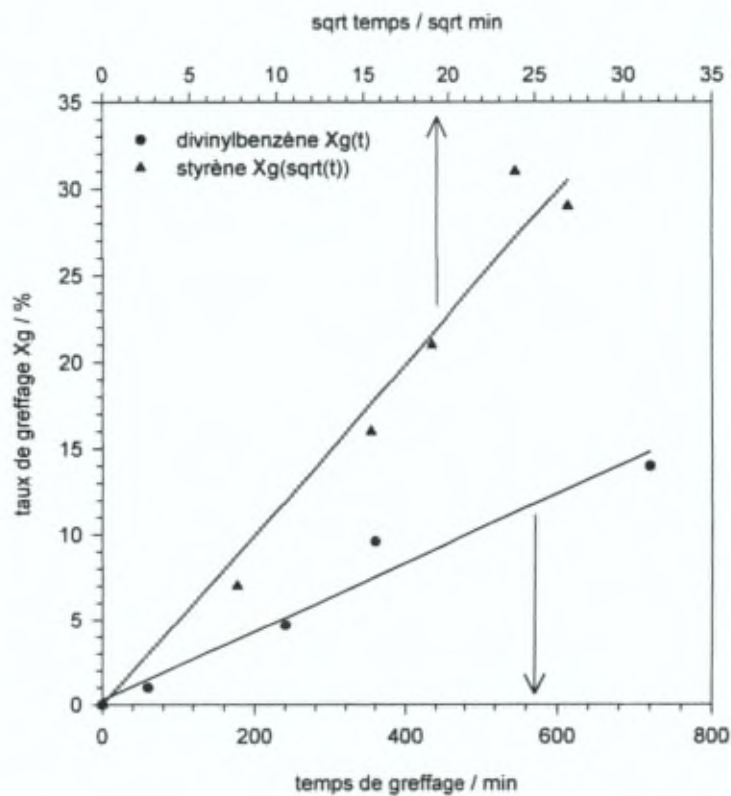


Fig. 17 Greffage du divinylbenzène ou du styrène sur Tefzel

2. Copolymérisation du styrène et du divinylbenzène

Afin de nous permettre de mieux interpréter nos résultats, nous allons brièvement exposer les résultats majeurs de la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène, amorcée par une fonction peroxyde. Sajjadi et al. [6] ont démontré la validité de la théorie de Tobita et Hamielec [7] dans la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène pour des concentrations volumiques en réticulant comprise entre 4 et 8%.

Wiley [8] a déterminé les rapports des constantes de vitesse d'ouverture des liaisons vinyliques entre les monomères au cours de la réaction de polymérisation amorcée par peroxydes. Les travaux de Mikos et al. [1-2] ont confirmé ces résultats et démontré la différence de réactivité entre les deux liaisons vinyliques du réticulant en cours de polymérisation.

$$r_{ij} = \frac{k_i}{k_j}$$

- pour $i = 1$ constante cinétique d'ouverture de la double liaison du styrène
- pour $j = 2,3$ constante cinétique d'ouverture de la première ou de la seconde double liaison du para- ou du méta-divinylbenzène

Monomères	remarques	rapport de réactivité
styrène (1) – méta-divinylbenzène (2)	première double liaison	$r_{12} = 0.88$
styrène (1) – para-divinylbenzène (2)	première double liaison	$r_{12} = 1.18$
styrène (1) – méta-divinylbenzène (3)	seconde double liaison	$r_{13} = 2.26$
styrène (1) – para-divinylbenzène (2)	seconde double liaison	$r_{12} = 1.18$

Tab. 2 Réactivité du styrène et du divinylbenzène en solution

Ces résultats obtenus à 60°C peuvent être extrapolés avec prudence jusqu'à 80°C comme en témoignent les résultats de Wiley [9]. La diminution de réactivité de la forme para par rapport au styrène est attribuée à la stabilisation par résonance du radical du para-divinylbenzène. Ce tableau (Tab. 2) met également en évidence que le styrène est moins réactif que le méta-divinylbenzène dans des conditions de polymérisation amorcée par peroxydes.

La composition massique en monomères de divinylbenzène commercial est typiquement de 6% d'isomère ortho-, de 63% de méta- et de 31% de forme para-. L'accroissement du nombre de doubles liaisons pendantes du divinylbenzène en fonction du temps de greffage repose sur l'incorporation principalement de la forme méta- dont la seconde double liaison est moins réactive.

La diminution du nombre de doubles liaisons pendantes par rapport à la fraction de cycle phényles au cours de la réaction de greffage du styrène au départ d'une solution contenant les deux monomères est associée à la mobilité de la chaîne de polystyrène. Le site de propagation peut, par allongement de la chaîne, rencontrer une double liaison du méta- ou du para-divinylbenzène. La concentration résiduelle en double liaison correspond sans doute à des formes méta-divinylbenzène qui n'ont pas pu réagir.

3. Modèle cinétique

Nous proposons le modèle suivant pour expliquer le comportement linéaire du greffage en fonction du temps dans le Nowoflon et en fonction de la racine carrée du temps dans le Tefzel. Ce modèle consiste en la combinaison d'un processus de diffusion de monomère et de propagation de chaîne.

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} - k_p C$$

$C(x,t)$ concentration en styrène
 D coefficient de diffusion du styrène
 k_p pseudo constante de propagation du styrène
 $k_p = k'_p [M\bullet]$

La concentration en monomères absorbés par la matrice est déterminée par le flux entrant, soit

$$M = \int_0^t J dt \quad \text{où } J = 2D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=\lambda}$$

après application des conditions limites suivantes

- x varie entre $-\lambda$ et λ sachant que l'épaisseur de la membrane est 2λ
- $(C)_{x=-\lambda} = (C)_{x=\lambda} = C_0$, la concentration du styrène en cœur de solution
- pour tout x , $(C)_{t=0} = 0$
- $(M)_{t \rightarrow \infty} = M(\infty)$

on obtient la solution suivante

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{k + (2n+1)^2} \right) \left\{ k\tau + \frac{(2n+1)^2}{k + (2n+1)^2} [1 - \exp^{-(k + (2n+1)^2)\tau}] \right\}$$

sachant que

- $M(t)$ est la concentration en monomères absorbés à l'instant t
- $\frac{M(t)}{M(\infty)}$ définit le taux de greffage en unité réduite

→ $k = \frac{k_p}{D} \left(\frac{2\lambda}{\pi} \right)^2$ est l'expression de la constante cinétique en unité réduite

→ $\tau = D t \left(\frac{\pi}{2\lambda} \right)^2$ soit le temps de greffage exprimé en unité réduite

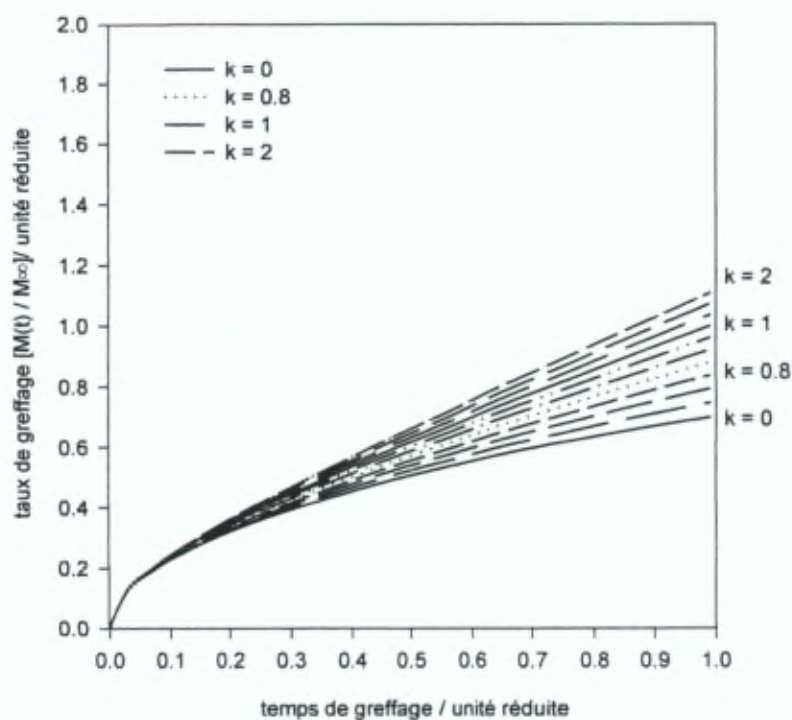


Fig. 18 Modèle de diffusion propagation - fonction du temps

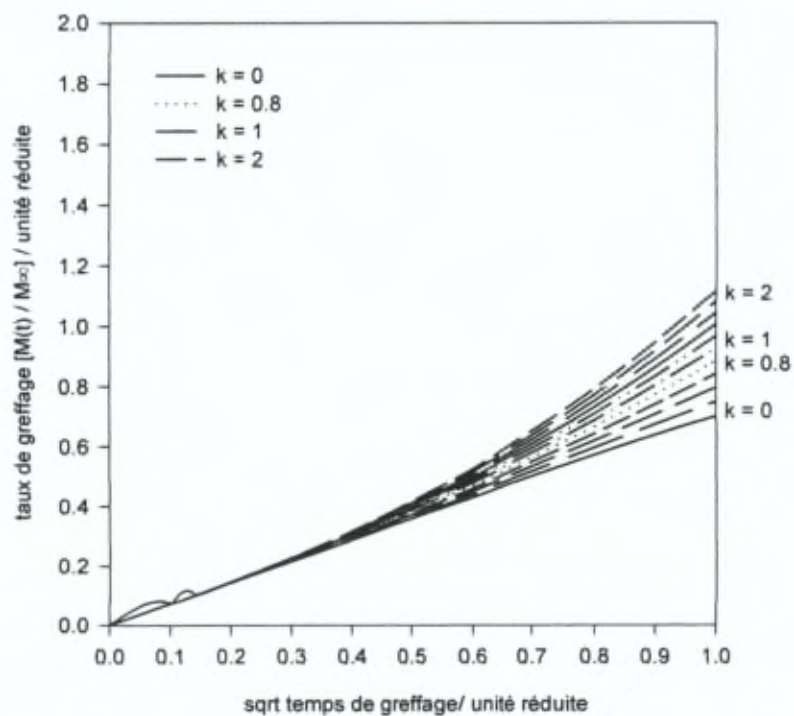


Fig. 19 Modèle de diffusion propagation : racine carrée du temps

Pour un même temps, si le coefficient de diffusion D est grand, la cinétique est contrôlée par la propagation, c'est à dire par la réaction chimique. Au contraire, si D est petit, la cinétique est sous le contrôle du processus de diffusion.

La diffusion est le phénomène dominant pour des taux de greffage faibles et des temps courts (Fig. 19). L'accroissement de la fraction massique greffée s'accompagne d'une modification de la cinétique qui est placée sous le contrôle de la propagation de la chaîne (Fig. 18).

4. Application du modèle

Compte tenu du modèle développé ci-dessus, il semble évident que la matrice Nowoflon favorise une cinétique de greffage contrôlée par la propagation de la chaîne. Au contraire, le Tefzel induit un contrôle par la diffusion. A supposer que la réactivité des deux monomères soit indépendante de la nature de la matrice, nous pourrions en déduire que dans le cas du Nowoflon, les mobilités des monomères sont plus élevées que dans le Tefzel, ce qui induit respectivement un contrôle par la propagation de la chaîne pour l'un et un contrôle par la diffusion pour l'autre. Nous pensons que cette différence pourrait être reliée à la présence d'un volume libre plus important dans la matrice Nowoflon. Elle pourrait également refléter la composition et l'alternance TFE / E dans ces deux matrices.

La comparaison des cinétiques de greffage des monomères seul met en évidence que le comportement de propagation domine le greffage du divinylbenzène. Ceci indique que la vitesse de polymérisation (propagation) de ce monomère est supérieure à celle du styrène dans les mêmes conditions. Ce résultat est confirmé par les différences de réactivité des monomères dans la polymérisation du styrène en présence d'un mélange d'isomères de divinylbenzène. Nous pouvons donc en conclure que la matrice ne semble pas affecter la réactivité relative des monomères.

5. Références

- [1] A.G. Mikos, C.G. Takoudis, N.A. Peppas, *Polymer*, **28**(6) (1987) 998
- [2] A.G. Mikos, C.G. Takoudis, N.A. Peppas, *Macromolecules*, **19**(8) (1986) 2174
- [3] H.F. Mark et al., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley (1990)
- [4] K. Dusek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **32**(3) (1967) 1182
- [5] J. Malinsky, J. Klaban, K. Dusek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **34**(2) (1969) 711
- [6] S. Sajjadi, S.A.M. Keshavarz, M. Nekoomanesh, *Polymer*, **37**(18) (1996) 4141
- [7] H. Tobita, A.E. Hamielec, *Polym. Int.*, **30** (1993) 177 & 195
- [8] R.H. Wiley, S. Rao Prabhkara, J.I. Jin, K.S. Kim, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **4** (1970) 1453
- [9] R.H. Wiley, G. Devenuto, *J. Polym. Sci., Pt A*, **2**(12) (1964) 5347

Note : les résultats consignés dans les figures 1 à 7 ont été confirmés par d'autres chercheurs (AM Clarinval)

VI. DISCUSSION DES MODIFICATIONS OBSERVEES PAR SPECTROSCOPIES

Afin de faciliter la lecture nous avons choisi de répartir la discussion en trois points.

propriétés		description
1. matrices	cœur de phase surface	comparaison des matrices ETFE Tefzel et Nowoflon
2. monomères	caractérisation de la polymérisation effet de solvant sur les monomères effet de solvant sur les polymères	rôle du caractère bon ou mauvais solvant étude de solution à un ou deux solvants
3. matrices greffées	greffage du monomère greffage du réticulant greffage du monomère et du réticulant	monomère : styrène réticulant : divinylbenzène solutions binaires et ternaires

1. Propriétés des films non greffés

L'interprétation des résultats de spectroscopie infrarouge et Raman permet d'accéder aux caractéristiques *de cœurs de phase*. L'analyse des bandes d'absorption infrarouge de l'ETFE à 771 et à $739\text{-}736\text{cm}^{-1}$ permet d'évaluer la composition en monomères des films [1]. A partir de cette analyse, le Nowoflon serait composé à 60% de tétrafluoroéthylène et à 40% d'éthylène. Le rapport des concentrations en monomères dans le Tefzel serait de 50/50. Les études d'absorbance totale de toutes les elongations CH entre 2975 et 2842cm^{-1} montrent que ces dernières sont plus importantes dans le Tefzel que dans le Nowoflon. Ceci corrobore notre détermination de la composition en monomères des matrices. Les absorbances des CH polarisés par les liens CF (2975 et 2880cm^{-1}) sont plus élevées dans le Tefzel que dans le Nowoflon en comparaison des absorbances de bandes CH normales (non polarisées) à 2924 et 2880cm^{-1} . Dans le Tefzel, les configurations alternées TFE/E sont donc plus fréquentes que dans le Nowoflon. Il en résulte une plus grande probabilité de voisinage entre CF_2 et CH_2 . Dans le Nowoflon, on suppose l'existence de domaines éthyléniques et tétrafluoroéthyléniques plus étendus. Rappelons aussi qu'une bande est détectée dans le Nowoflon à 1734cm^{-1} . Il s'agit de l'elongation $>\text{C}=\text{CF}_2$.

La spectroscopie *Raman* nous a permis de caractériser les matrices originales et greffées avec plus de précision que dans le cas de l'infrarouge à transmission grâce à l'absence de bandes de fortes intensités liées aux vibrations CF. De plus, nous avons été à même de réaliser une étude de l'effet de solvant sur les monomères, sur les polymères et de l'effet de la matrice sur le greffage.

A l'instar de l'infrarouge à transmission, dans les spectres Raman, les intensités de toutes les bandes CH sont plus élevées dans le Tefzel que dans le Nowoflon. Les bandes d'élongations antisymétriques et symétriques des liaisons CH polarisées ($2997 - 2970\text{cm}^{-1}$) ou normales ($2902 - 2876\text{cm}^{-1}$) ont été détectées avec succès. Malgré la plus grande difficulté de comparaison entre matrices, l'analyse de ces bandes corrobore les conclusions avancées aux termes des caractérisations infrarouges. La zone comprise entre 1200 et 1000cm^{-1} permet d'apprécier la différence entre les matrices. Selon Zabel [4], elle caractérise des élongations C-C impliquées dans des structures tel que $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ ($n>2$). En comparaison de l'ensemble des bandes des spectres Raman, l'intensité de la bande à 1057cm^{-1} est plus intense dans le Nowoflon que dans le Tefzel. Ceci confirme l'hypothèse de l'existence de domaines blocs dans le Nowoflon. Ce résultat n'est pas incompatible avec la composition monomérique de la matrice pour laquelle nous avons trouvé 60% de TFE et 40% de E.

Le groupe de symétrie de l'ETFE est C_{2h} [4]. L'ETFE présente les même éléments de symétrie que le polyéthylène. Il est caractérisé par 4 classes d'éléments de symétrie : E, i, C_2 et σ . La résolution de ce problème conduit à 4 éléments de symétrie Ag (6 modes) et Bg (3 modes) actifs en Raman, et Au (3 modes) et Bu (6 modes) actifs en infrarouge. Dans le cas d'une paraffine, les éléments Ag sont associés aux vibrations du squelette (élongation et déformation) et à la déformation CH_2 . Bu, Bg et Au correspondent respectivement au balancement, à la rotation et à la torsion hors du plan des CH_2 [5].

L'étude de la *surface* des matrices par infrarouge ATR révèle les faits suivants.

- a. On ne détecte aucunes bandes d'élongations CH. Seules les bandes associées aux vibrations CF ne sont détectées. En tenant compte des indices de réfraction de l'ETFE (1.403) et du cristal ATR en ZnS (2.5) [10], qui sont des paramètres de la loi d'Harrick (Partie2 – II – 3), nous avons déterminé que la profondeur de pénétration du faisceau infrarouge est de l'ordre de $0.3\mu\text{m}$ dans le domaine des élongations CH.
- b. Les bandes d'élongations C-C comprises entre 1150 et 1050cm^{-1} reflètent l'existence de blocs CH_2 . Tant pour le Nowoflon que pour le Tefzel, ces bandes ne sont pas reproductibles. Dans ce domaine, la profondeur de pénétration du faisceau incident est de $2\mu\text{m}$, sur base de la loi d'Harrick.
- c. Les bandes tétrafluoroéthyléniques sont détectées dans un domaine d'absorbance correspondant à une épaisseur de $2\mu\text{m}$. La forte reproductibilité des spectres ATR du Tefzel dans les domaines des vibrations CF démontre la grande régularité de ce film par rapport au Nowoflon.

- d. Ces observations sont confirmées par les valeurs de tensions superficielles des groupes éthyléniques et fluoroéthyléniques qui prouvent la plus grande hydrophobicité des composés CF_2 (Tab. 1) et leur plus grande abondance à la surface des films.

groupes	tension superficielle / mN m^{-1} (20°C)	groupes	tension superficielle / mN m^{-1} (20°C)
$-\text{CH}_2-$	36 ⁽¹⁾	$-\text{CF}_2-$	23 ⁽¹⁾
$-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n-$	31 ⁽²⁾	$-(\text{CF}_2 - \text{CF}_2)_n-$	18.5 ⁽²⁾
$-\text{CH}_3$	30 ⁽¹⁾	$-\text{CF}_3$	15 ⁽¹⁾
PEHD $M_n = 7000$ branché	35.3 ⁽¹⁾	ETFE 50/50 statistique	27.6 ⁽¹⁾

Tab. 1 Tensions superficielles par groupes à 20°C

[⁽¹⁾Encyclopedia of Polymer Science [10] - ⁽²⁾Fluoropolymers [12]]

L'étude de la surface des matrices nous permet donc de proposer que

- la distribution des domaines éthyléniques est fortement hétérogène sur une profondeur de 0.3 à 2 μm .
- par opposition au Nowoflon, le Tefzel présente une grande régularité des domaines TFE sur une épaisseur de 2 μm .
- les domaines éthyléniques sont inexistantes en surface sur une épaisseur de 0.3 μm .

2. Propriétés des monomères

Les effets de solvants sur les monomères et sur les polymères peuvent s'interpréter d'une part en termes d'intensité absolue, et d'autre part en terme d'intensité relative. En passant d'un bon solvant à un mauvais solvant du polystyrène, les bandes caractéristiques du styrène voient leurs intensités réduites tant pour la double liaison vinylique (1630cm^{-1}) que pour les vibrations du cycle à 1602 et 1000cm^{-1} . Les rapports d'intensités 1630/1000 et 1602/1000 croissent en passant d'un bon à un mauvais solvant. La similarité de comportement des intensités relatives démontre un effet dominant sur le cycle. Cette séquence est en bon accord avec les valeurs de coefficients de solubilité utilisés dans la relation d'Hildebrand qui permet de prévoir la solubilité d'un polymère.

$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ où l'enthalpie de mélange d'un solvant s et d'un polymère p est définie par

$$\text{la relation d'Hildebrand } \Delta H_m = V \phi_p \phi_s (\delta_p - \delta_s)^2 > 0$$

$$\delta_i^2 = \frac{\Delta H_{\text{vap},i}}{v_i} \text{ permet la détermination du coefficient de solubilité pour } i = p \text{ ou } s$$

v_i : volume partiel molaire, V : volume total du système, ϕ_i : fraction volumique pour $i = p$ ou s

La condition de solubilité est rencontrée lorsque $\delta_p \approx \delta_s$.

composé	μ / D	$\epsilon / 25^\circ C$	δ table (cal/cm ³) ^{0.5}	δ calc (cal/cm ³) ^{0.5}
CCl ₄	0	2.228	8.6	9.3
styrène		2.43	9.1 (PS)	9.2
toluène	0.36	2.379	–	9.4
C ₂ H ₄ Cl ₂ 1.1	2.06	10.36	–	9.3
acétone	2.88	20.7	9.9	10.1
CH ₃ OH	1.70	32.63	14.5	15.2
heptane	0	+/-2	–	7.8

Tab. 2 Paramètres physicochimiques des solvants utilisés

L'effet du toluène sur le rapport d'intensité 1630/1000 est plus inattendu. En effet, les solutions sont composées à 50% en volume de styrène et à 50% de toluène. Nous nous attendons donc à un rapport d'intensité de l'ordre de 0.5. Or nous obtenons un rapport de 1.0. Nous avons comparé ce système avec une solution 50/50 en benzène/styrène pour laquelle nous avons trouvé un rapport de 0.7. Ceci est en meilleur accord avec les prévisions. Nous pouvons émettre deux hypothèses. (1) Le toluène n'affecte pas les vibrations du styrène par interaction entre cycles. (2) Le toluène amplifie l'intensité de la vibration vinylique.

En réalisant des solutions ternaires composés entre autres de méthanol, les intensités absolues et relatives sont du même ordre qu'en présence du mauvais solvant seul. Le mauvais solvant masque les effets des bons solvants sur le styrène.

La comparaison de l'effet de solvant entre le monomère et le polystyrène est beaucoup plus complexe. Nous avons cependant mis en évidence que le rapport d'intensité 1602/1000 passe de 0.6 à 0.4 du styrène au polystyrène. Cette diminution reflète évidemment la polymérisation de la chaîne et particulièrement une diminution de l'intensité de 1602cm⁻¹ par la formation d'une chaîne alkyl. La valeur de 0.4 est inchangée lorsque le solvant est le tétrachlorure de carbone. Elle décroît en présence de toluène et croît en présence d'acétone. Le rapport est quasi égal à celui observé avec le monomère.

La mise en solution du *divinylbenzène* entraîne une diminution considérable de l'intensité relative 1630/1000 de 2 (monomère seul) à 1 (solution). Ces rapports ne sont que faiblement affectés par le caractère bon ou mauvais du solvant. Le rapport de 2 correspond effectivement aux nombres de doubles liaisons vinyliques par cycle dans le monomère.

3. Propriétés des matrices greffées

La caractérisation spectroscopique *en cœur de phase* montre que le greffage du styrène n'affecte pas les énergies de vibrations des groupes appartenants à la matrice. Le pic d'élongation antisymétrique CH non polarisé (2924cm^{-1}) issu de la polymérisation du styrène présente un doublet. Ce doublet n'est pas observé dans le polystyrène seul. Nous pensons qu'il s'agit d'un effet d'interaction lié à la matrice. La chaîne aliphatique du polystyrène ressent les liaisons CF qui se trouvent dans son voisinage. Celles-ci polarisent le lien CH et favorisent ainsi une levée de dégénérescence. Le greffage de divinylbenzène ne conduit pas à la formation d'un doublet mais seulement d'un léger épaulement.

Dans les spectres des films greffés à partir d'une solution composée des deux monomères, le doublet de la bande antisymétrique CH normal est détecté comme dans le cas du greffage du styrène seul. La diminution de l'absorbance des bandes CH polarisée (2975 et 2880cm^{-1}) démontre tant dans le Nowoflon que dans le Tefzel, une dilution de la structure en ETFE au profit du polystyrène.

Les carbones α , β , et γ de la chaîne greffée indiquent leurs positions par rapport au groupe CF_2 . La projection de Newman (Fig.1-2) le long de l'axe α - β permet de décrire le système greffé selon deux représentations qui correspondent aux positions possibles (β et γ) du carbone substitué par le groupe phényle. Les configurations de chaînes ont été évaluées sur base des longueurs et angles de liaisons (page de gauche).

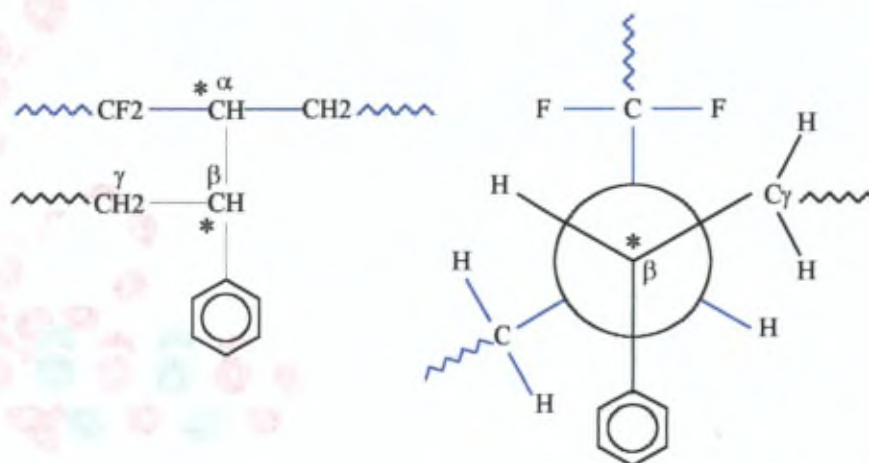


Fig. 1 Projection 1 : le carbone portant le groupe phényle est en position β du groupe CF_2

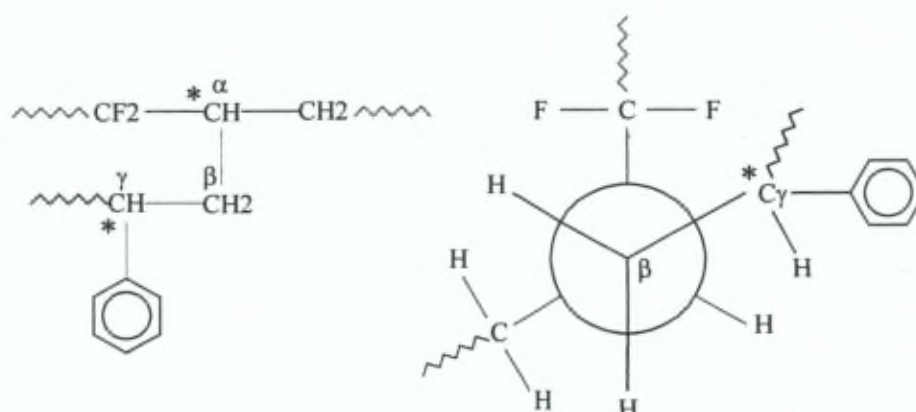


Fig. 2 Projection 2 : le carbone portant le groupe phényl est en position γ du groupe CF_2

Les projections représentées sur les figures ci-dessus (Fig. 1 & Fig. 2) démontrent que la configuration résultant de la position β du carbone substitué par le groupe phényle conduit à une plus grande proximité entre les CH_2 styréniques et les CF_2 . La projection de Newman rend difficilement compte des effets de la polymérisation du styrène. La présence des chaînes de polymère tant ETFE que PS entrave la libre rotation autour des carbones α et β . La représentation moléculaire (page de gauche) de cette même configuration montre une croissance de la chaîne styrène le long de la chaîne principale de l'ETFE. Cette proximité pourrait conduire à la levée de dégénérescence de la bande anti-symétrique CH_2 observée en infrarouge.

Les modifications spectrales en *Raman* qui surviennent par incorporation de styrène dans la matrice en ETFE sont difficiles à interpréter dans la zone 1200 à 940cm^{-1} car elles résultent entre autre d'une superposition des bandes du polystyrène et de la matrice.

L'analyse de *surface* des films greffés montre une réduction de l'absorbance absolue des bandes de la matrice en fonction du taux de greffage. Elle ne s'accompagne pas d'une détection des bandes caractéristiques du polystyrène ou du polydivinylbenzène. Ceci démontre que le greffage n'est pas superficiel. Il est raisonnable de penser, au vu de la structure de surface des films, que le greffage ne survient qu'au delà de $0.3\mu\text{m}$. L'étude de la dégradation des ETFE sous l'action de particules à hautes énergies montre, par ailleurs, que le produit principal est HF, résultant de la décomposition des sites $\text{CF}_2\text{-CH}_2$ [11]. Nous attribuons l'extinction progressive du signal à la formation d'une phase vitreuse de polystyrène. Elle développe une résistance mécanique qui s'oppose au contact intime entre le cristal d'ATR et le film greffé.

La *comparaison* des spectres ATR des films greffés styrène ou divinylbenzène seul à 14 - 15% en masse montre une superposition remarquable des spectres (Fig. 3). Au delà de ces valeurs, l'extinction ne progresse plus que légèrement. Le durcissement de la surface semble donc être équivalente pour les deux monomères. Nous pensons que le greffage de 15% correspond à la masse greffée uniquement dans les $2\mu\text{m}$ en deçà de la surface. La faible extinction pour des taux de greffage plus élevés suggère une légère modification de concentration dans la phase polymérisée sur ces $2\mu\text{m}$ de profondeur.

L'attribution de la bande à 897cm^{-1} est difficile. Il pourrait s'agir de l'élongation O-O du lien peroxydes ou d'un lien vinylidène $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$. L'intensité de l'élongation est habituellement considérée comme faible ce qui contraste avec nos observations. Cette bande a été détectée uniquement par ATR. Elle reste présente après greffage mais décroît cependant avec l'augmentation du taux de greffage. Elle est absente des matrices non greffées. En tenant compte du temps de diffusion des monomères vers les sites peroxydés, nous démontrerons, par la suite, que les sites peroxydes conservent une durée de vie de l'ordre de 200min malgré une température de greffage de 341K. Cette bande pourrait donc être attribuée à l'existence de lien peroxyde. L'absorbance importante qui est associée à cette bande constitue toutefois un contre-argument majeur.

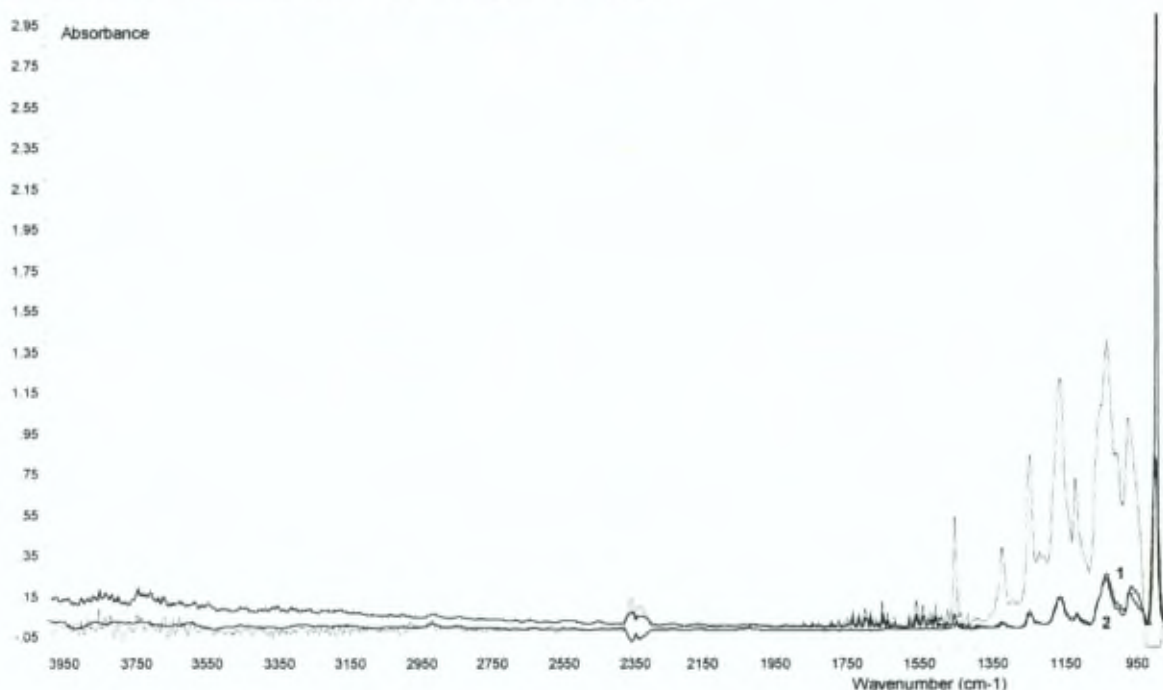


Fig. 3 Comparaison par ATR du greffage 15% en styrène (1) et 14% en dvb (2) sur Tefzel
(la ligne pointillée correspond à la matrice non traitée)

Les mesures *Raman* ont montré que pour des films greffés dans une solution de styrène et de divinylbenzène, l'effet de *solvant* devient indépendant de la nature de celui-ci. L'intensité relative des bandes 1602 à 1000cm^{-1} tend vers une valeur de 0.3 en moyenne. Elle est évidemment inférieure à la valeur de 0.6 du styrène mais également de celle du polystyrène, 0.4. Les intensités absolues sont également plus faibles que dans le (poly)styrène mais cela s'explique par une diminution de la concentration volumique en styrène. L'invariance de ces intensités relatives conduit à penser que l'effet de la matrice sur la chaîne greffée l'emporte sur les effets de solvants.

Le greffage du *divinylbenzène* dans les matrices en ETFE Tefzel présente des spectres *Raman* dans lesquels on détecte une double liaison vinylique à 1630cm^{-1} . Les intensités relatives de cette bande par rapport à 1000cm^{-1} ou à 1444cm^{-1} croissent de manière linéaire en fonction du taux de greffage (Fig. 4). Ces croissances résultent sans doute du caractère inerte d'une des doubles liaisons

vinyliques et de la difficulté de la polymérisation. Un taux de greffage de 14% n'est effectivement atteint qu'après 750min alors que, dans les mêmes conditions, il est de 30% pour le greffage du styrène.

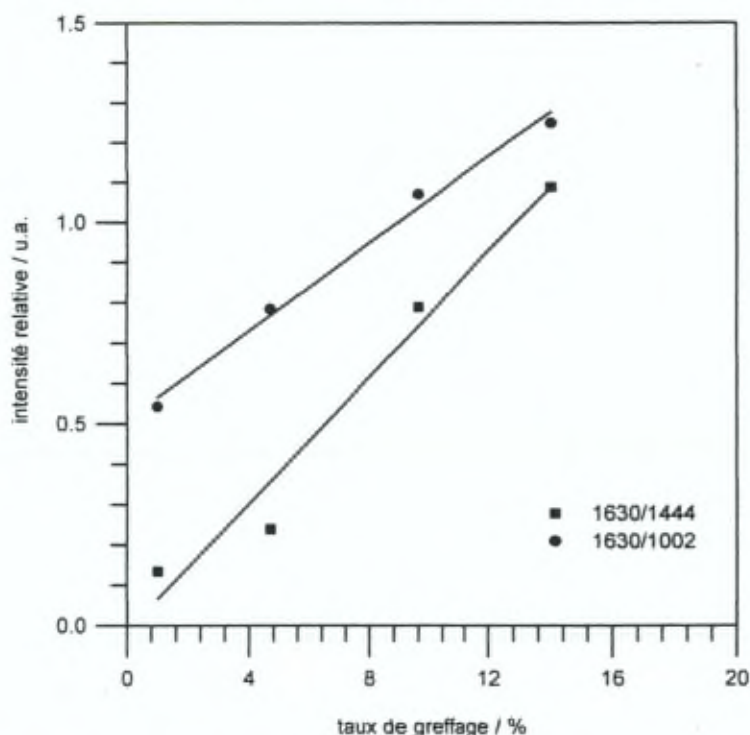


Fig. 4 Double liaison vinylique dans le greffage du divinylbenzène dans le Tefzel

Ces observations sont cohérentes avec les expériences de Wiley [9] sur la polymérisation d'isomères du divinylbenzène. Il a montré que l'isomère méta est plus réactif que l'isomère para. Il suppose que la propriété radicalaire est mieux stabilisée par résonance dans la structure para que dans la structure méta. Le divinylbenzène que nous avons utilisé dans nos expériences a été obtenu par distillation d'une solution technique à 55% d'isomères de DVB dont les 2/3 sont du méta-DVB. L'interprétation des intensités relatives 1630/1000 présente une difficulté conséquente aux résultats de nos études spectroscopiques sur l'interaction solvant-monomère. Nous n'avons pas pu déterminer de manière satisfaisante la chute du rapport d'intensité entre le divinylbenzène seul et sous forme de solution. Dans ces conditions, nous ne désirons émettre aucune hypothèse.

Les spectres Raman du greffage d'un *mélange* de monomères présentent une double liaison vinylique (Fig. 5). L'émission relative de cette bande pour le Tefzel est inférieure à celle pour le Nowoflon. De plus elle semble constante jusqu'à 60% de taux de greffage dans le Tefzel et croît dans le Nowoflon.

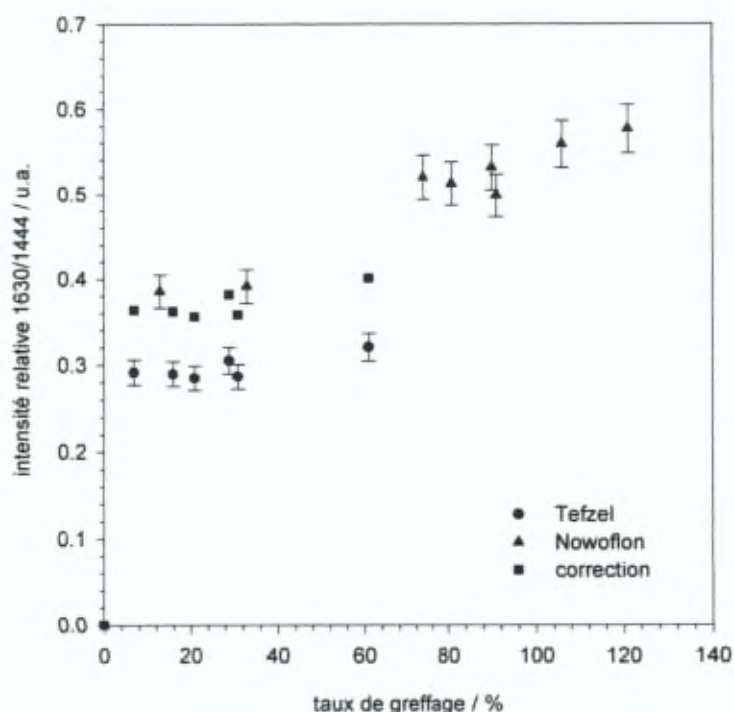


Fig. 5 Double liaison vinylique : effet de matrice

Les différences d'émission pour des taux de greffage inférieurs à 60% entre les matrices Tefzel et Nowoflon peuvent s'expliquer par le choix de la bande de référence de l'ETFE soit 1444cm^{-1} . Il s'agit d'une harmonique de la vibration de balancement de CH_2 proportionnelle à la concentration en groupe éthylénique. Nous avons montré précédemment que la concentration en CH_2 est plus élevée dans la matrice Tefzel (TFE/E = 50/50) que dans le Nowoflon (TFE/E = 60/40). En tenant compte de ces concentrations, nous avons calculé une intensité relative corrigée (Fig. 5 - ■ correction). Nous pouvons en conclure que nous observons le même phénomène dans les deux matrices. Ainsi, pour des taux de greffage inférieurs à 60%, aucune croissance n'est observée dans l'intensité relative 1630/1444.

L'existence de cette double liaison nous conduit à émettre plusieurs hypothèses :

- elle reflète la présence de styrène monomérique dont la fraction molaire reste constante jusqu'à 60% et croît ensuite. De plus, le styrène n'a pas pu être extrait par le toluène.
- elle reflète la présence de la chaîne vinylique pendante que nous avons détecté précédemment en présence de divinylbenzène
- des doubles liaisons sont générées en bout de chaînes de polymérisation
- des doubles liaisons sont engendrées dans la matrice

L'intensité relative de cette double liaison croît pour des taux de greffage supérieurs à 60%. Il peut soit s'agir d'une réelle augmentation de la concentration, soit d'un effet de dilution de l'ETFE.

Il est généralement admis que la conversion du styrène dans une copolymérisation styrène - divinylbenzène amorcée par un peroxyde n'est pas complète. Elle est comprise entre 90 et 99% alors que le taux de conversion du divinylbenzène est de 100% pour des concentrations de divinylbenzène inférieures à 10% en volume [6-7]. Cette hypothèse est confirmée par nos propres expériences de polymérisation du styrène dont les spectres présentent une faible émission vinylique à 1630cm^{-1} . Toutefois, le toluène doit extraire ces monomères car il est un bon solvant du polystyrène et il gonfle l'ETFE greffé comme nous l'avons démontré.

D'autre part, Dusek [8] a montré que, pour un taux de conversion de 100%, 30% des monomères divinylbenzènes ne sont incorporés que par une seule double liaison et ce pour des polymérisations en solution en absence de solvant. Ces approches sont en bon accord avec le fait que le solvant de nos greffages, le méthanol, ne peut jouer le rôle de solvant ni pour l'ETFE ni pour la phase polystyrène.

4. Références

- [1] G.K. Kostov, Al. Nikolov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**(13) (1995) 1545
- [2] S. Radice, N. Del Fanti, *Polymer*, **38**(11) (1997) 2753
- [3] S. Radice, N. Del Fanti, *Macromolecules*, **27** (1994) 2194
- [4] K. Zabel, N.E. Schlotter, J.F. Rabolt, *Macromolecules*, **16**, (1983) 446
- [5] D.I. Bower, W.F. Maddams, *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*, Cambridge Solid States Science Series (1989)
- [6] J. Zuo, et al., *J. Appl. Sci.*, **68** (1998) 363
- [7] B.T. Storey, *J. Appl. Polym. Sci. Part A*, **3** (1965), 265
- [8] K. Dusek, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **32** (1967) 1182
- [9] R.H. Wiley, G. Devenuto, *J. Polym. Sci.*, **2**(12) (1964) 5347
- [10] H.F. Mark et al., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2nd ed.*, Wiley NY (1990)
- [11] E.F. Vansant, *Irec Textbook FTIR*, UIA (1990)
- [12] L.A. Wall, *Fluoropolymers*, Wiley Interscience (1972)

FONCTIONNALISATION

introduction de groupes
précurseurs de sites ioniques

I. CHLOROSULFONATION PHOTOCHIMIQUE SUR POLYETHYLENE

1. Faits expérimentaux
2. Caractéristiques particulières de la chlorosulfonation de Reed

II. CHLOROSULFONATION CHIMIQUE DU POLYETHYLENE

1. Faits expérimentaux
2. Capacités d'échange

III. CHLOROSULFONATION CHIMIQUE DE L'ETFE GREFFE STYRÈNE

1. Systèmes modèles
2. Faits expérimentaux

IV. CINETIQUE DE CHLOROSULFONATION DU POLYETHYLENE

1. Chlorosulfonation photochimique du polyéthylène
2. Chlorosulfonation chimique du polyéthylène

V. EFFETS DES ETAPES DE RINCAGES

1. Effet de l'éther
2. Effet du méthanol
3. Références

I. CHLOROSULFONATION PHOTOCHIMIQUE DU POLYETHYLENE

Nos connaissances de la réaction de chlorosulfonation par voie photochimique dérivée de la réaction de Reed ont orienté la conception et le développement de nos réacteurs de synthèse (cf. Partie 2 – V). Elles nous ont permis d'établir un mode opératoire général appliqué aux films Hobon et Solvay.

gonflement	tétrachlorure de carbone ou réactif
réactif	chlorure de sulfuryle - tétrachlorure de carbone 4:1 en volume
température	273K
temps de réaction	inférieur à 4 heures
rinçage	CCl ₄ et méthanol ou éther
caractérisation	IR et Raman + DSC + colorimétrie après hydrolyse

1. Faits expérimentaux

1.1. Infrarouge à transmission

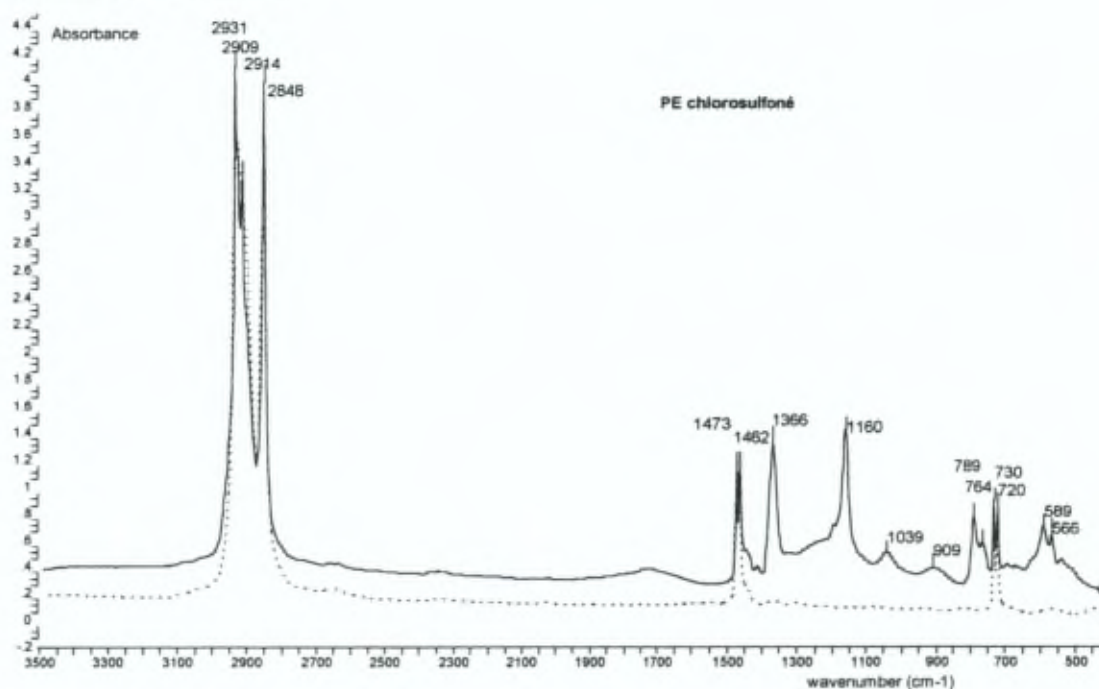


Fig. 1 Spectre infrarouge d'un film chlorosulfoné après 5 heures, rincé au CCl₄
(polyéthylène non modifié en pointillé)

La zone comprise entre 2940 et 2840cm^{-1} est associée aux élongations symétriques et antisymétriques CH des groupes CH_2 et CH_3 . Suite à la chlorosulfonation, les spectres *infrarouges* sont modifiés entre les doublets de déformations du polyéthylène dans un domaine de nombres d'ondes compris entre $1472\text{-}1462$ et $730\text{-}720\text{cm}^{-1}$, qui correspondent respectivement au cisaillement des CH_3 et au balancement des $(\text{CH}_2)_n$ (Fig. 1). L'absorbance de ces doublets est inférieure à 2.5 ce qui permet de les utiliser comme références.

Signalons également les trois domaines d'absorbance suivants :

- 3500 à 3200 cm^{-1} : élongations OH provenant du solvant (CH_3OH) ou de $\text{SO}_2\text{-OH}$;
- 2360 et 2339 cm^{-1} : vibrations associées à CO_2 ;
- 1900 à 1485 cm^{-1} : vibrations associées à H_2O gazeux.

Ces bandes ne présentent que peu d'intérêt dans notre étude spectroscopique bien que le domaine de vibration OH puisse rendre compte de la présence de forme $\text{R-SO}_2\text{-OH}$.

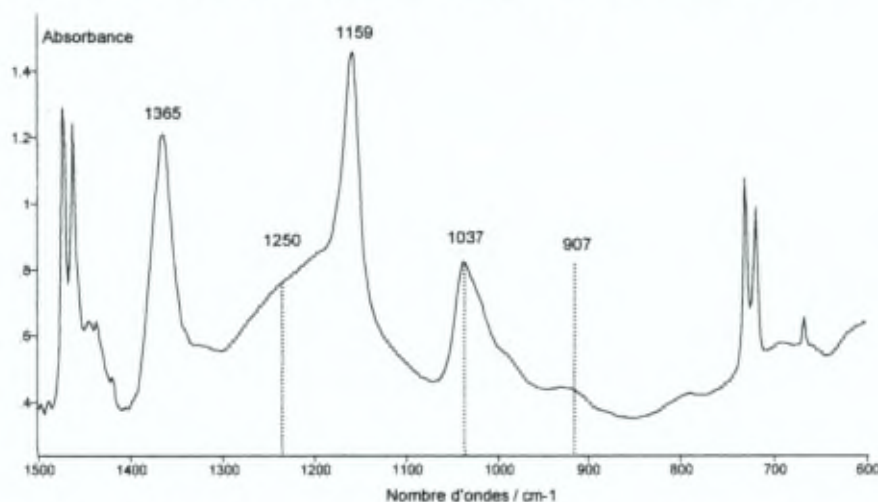


Fig. 2 Agrandissement de la zone entre les doublets du polyéthylène

Dans la zone comprise entre les doublets à $1472\text{-}1462$ et à $730\text{-}720\text{cm}^{-1}$, nous avons relevé les vibrations d'élongations antisymétriques et symétriques de SO_2 dans SO_2Cl à $1365\text{-}1159\text{cm}^{-1}$, et de SO_3H à $1250\text{-}1037\text{cm}^{-1}$. Relevons également la bande à 907cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation S-OH. La réaction se résume à une compétition entre la chlorosulfonation et la chloration. On s'attend donc à observer le pic d'élongation de C-Cl en $613\text{-}590\text{cm}^{-1}$.

Après extractions successives au méthanol et à l'éther, nous avons mis en évidence la disparition quasi-complète des bandes associées à SO_3H . Ces pics sont donc attribués à la formation d' H_2SO_4 en cours de réaction. Nous avons également observé la formation de gouttelettes insolubles acides dans le milieu réactionnel.



Aucune hydrolyse à l'air ambiant n'a pu être mise en évidence. Les films sont stables sans doute parce qu'une fois à l'air, le dessèchement de surface conduit à une réduction de la porosité. Ces

constatations ont permis d'aborder objectivement le problème de l'homogénéité de la fonctionnalisation ainsi que la description de la cinétique de chlorosulfonation.

1.2. Emission Raman

Les modifications du spectre Raman du polyéthylène consécutives à la chlorosulfonation sont importantes. La morphologie des bandes d'élongation CH est modifiée. Les élongations SO sont quasi indétectables ce qui n'est pas le cas de l'élongation S-Cl à 366cm^{-1} . Associées à la transformation, on relève également les bandes à 606 et 565cm^{-1} qui pourraient être associées à l'élongation C-S. Ces valeurs d'énergie représentent les maximum de ces larges bandes d'intensités moyennes à faibles.

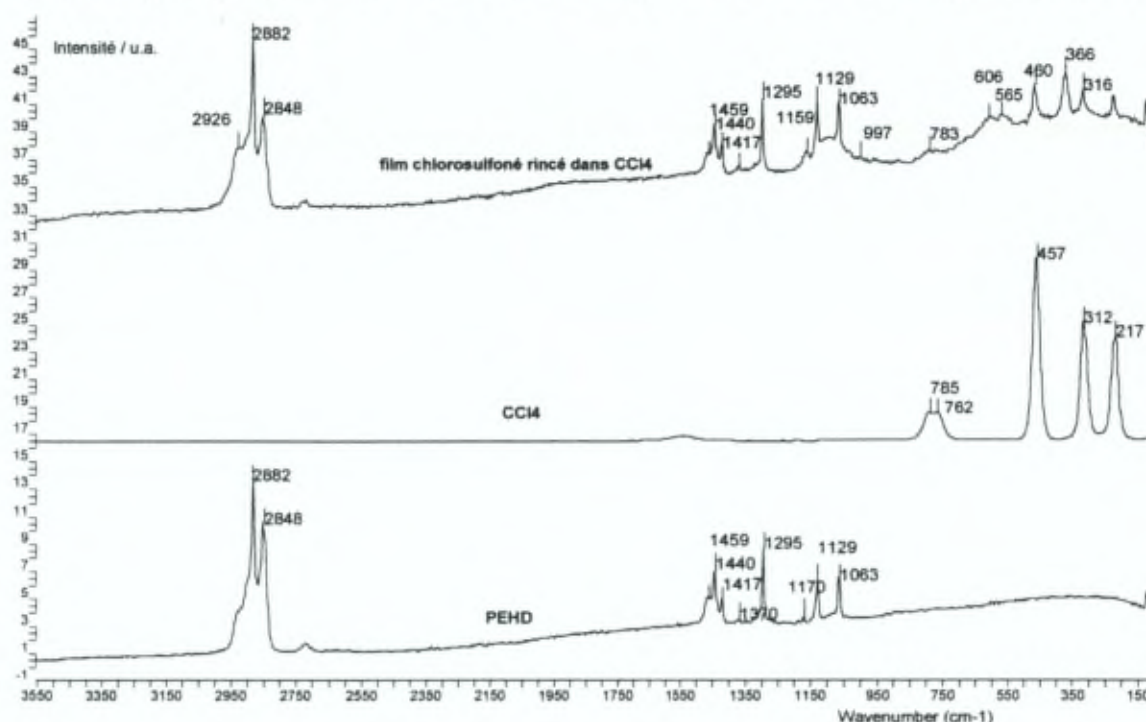


Fig. 3 Spectre Raman de la chlorosulfonation photochimique du polyéthylène

2. Caractéristiques particulières de la chlorosulfonation de Reed

Nous avons étudié l'effet du conditionnement des échantillons dans les milieux CCl_4 et SO_2Cl_2 : CCl_4 (4 : 1 en volume) pendant 12 heures avant illumination. Le temps de réaction est réduit de 30 minutes par le conditionnement préalable dans le réactif de chlorosulfonation. Le pre-conditionnement du film dans le milieu réactionnel n'est utile que si le film ne rencontre pas de l'air humide entre le conditionnement et la synthèse. En effet, lorsque le film est retiré du milieu réactionnel en cours de synthèse, le contact avec l'air génère une grande quantité d'acide sulfurique qui semble inhiber la réaction.

Des défauts d'homogénéité ont été observés après fonctionnalisation, échange et coloration. Les films chlorosulfonés ont été hydrolysés pour en faire des échangeurs cationiques. Il est alors possible d'échanger le cation sodium par le cation bleu de méthylène. Nous avons remarqué qu'en première

approximation, l'échantillon traité devient totalement bleu. Nous avons ensuite échangé le cation bleu de méthylène par l'ion potassium. Cet étape a révélé d'importantes disparités de coloration comme illustrées dans la figure ci-dessous (Fig. 4). Les zones les plus foncées (3 Fig. 4) correspondent à la physisorption irréversible du bleu de méthylène. Les zones claires (1 Fig. 4) résultent de l'échange du colorant par le potassium. Bien entendu, une situation intermédiaire peut être réalisée sur l'épaisseur du film (2 Fig. 4).

Nous avons confirmé ces observations par l'étude spectroscopique de l'hétérogénéité. Nous avons pu montrer des écarts d'absorbance de l'ordre de 50%. Ces écarts sont conservés après hydrolyse. De plus, les zones faiblement fonctionnalisées ne peuvent pas être converties en sulfonates.

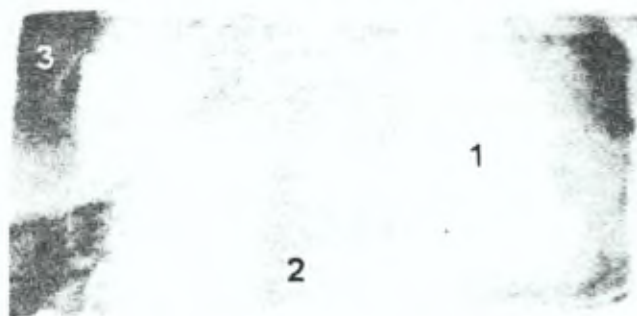


Fig. 4 Photographie d'un film MEC présentant des défauts d'homogénéité (échelle 1:2)

Nous pensons que ces défauts résultent à la fois

- de la structure cristalline du polymère
- de l'hétérogénéité de l'irradiation
- des mécanismes réactionnels de la chlorosulfonation

Les différentes matrices utilisées n'apportent pas d'amélioration fondamentale à l'homogénéité de la chlorosulfonation. L'absorbance maximale des bandes de vibrations SO_2 décroît selon le taux de cristallinité des films qui varie de 40% à 60%.

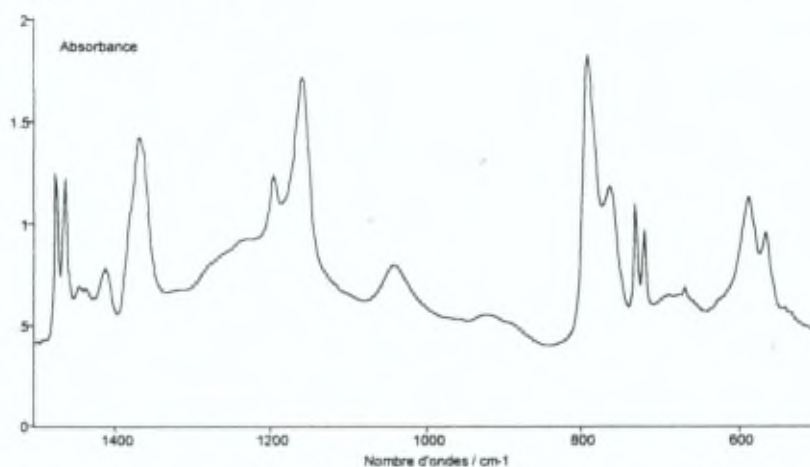


Fig. 5 Spectre d'un film chlorosulfoné pendant 6 heures avec saturation préalable en HCl de SO_2Cl_2

L'utilisation d' AlCl_3 ou d' HCl semble jouer un rôle important entre autre sur la qualité des films. Après 6 heures de réaction, les échantillons deviennent cassants en présence de ces composés.

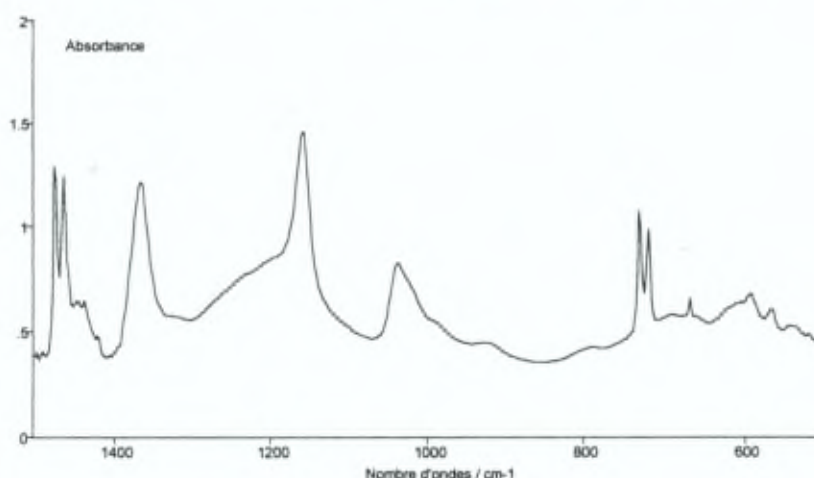
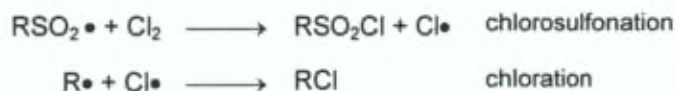


Fig. 6 Spectre d'un film chlorosulfoné pendant 6 heures sans HCl

Les pics de chlorosulfonation ainsi que les pics associés à H_2SO_4 sont plus intenses lorsque la solution est préalablement saturée en HCl (g) (Fig. 5) qu'en son absence (Fig. 6). Nous en déduisons que le taux de conversion de la chaîne est plus élevé en présence d' HCl (g). Remarquons également les absorptions élevées des bandes à 1420 et 1200 cm^{-1} (Fig. 5) qui n'ont pas pu être attribuées. Le rinçage au CCl_4 génère quelques pics supplémentaires à la chlorosulfonation à 792, 764, 588 et 566 cm^{-1} (Fig. 5). Au contraire, les rinçages successifs au CCl_4 et au CH_3OH permettent de constater l'extraction totale du tétrachlorure de carbone (Fig. 6). Nous avons observé que l'utilisation de AlCl_3 conduit à l'apparition de deux pics supplémentaires à 1412 et à 1296 cm^{-1} qui n'ont pas pu être attribués.

L'effet de la température sur la réaction de Reed a déjà été rapporté dans la littérature (cf. Partie 3 – III – 1). L'expérience montre, en effet, qu'une élévation de la température favorise la chloration au détriment de la chlorosulfonation. Les films deviennent cassants. La température du réacteur doit donc être maintenue constante par un thermostat à air ou à eau. La température optimale retenue est de 273K.



II. CHLOROSULFONATION CHIMIQUE DU POLYETHYLENE

Nous avons traité les films en polyéthylène par l'acide chlorosulfonique dans le but de générer des groupes $-\text{SO}_2\text{Cl}$ nécessaires à la formation ultérieure de sites ioniques.

La procédure expérimentale se décompose comme suit.

gonflement	dichloroéthane
réactif	acide chlorosulfonique - dichloroéthane variable
température	ambiance et supérieure
temps de réaction	variable
rinçage	dichloroéthane et méthanol ou éther
caractérisation	IR et Raman + DSC

1. Faits expérimentaux

1.1. Infrarouge à transmission

Les élongations antisymétriques et symétriques de $-\text{SO}_2$ dans $-\text{SO}_2\text{Cl}$ et $-\text{SO}_3\text{H}$ sont détectées par infrarouge à transmission (Fig. 1 & Fig. 2) respectivement à 1367 , 1160 , 1250 et 1037cm^{-1} .

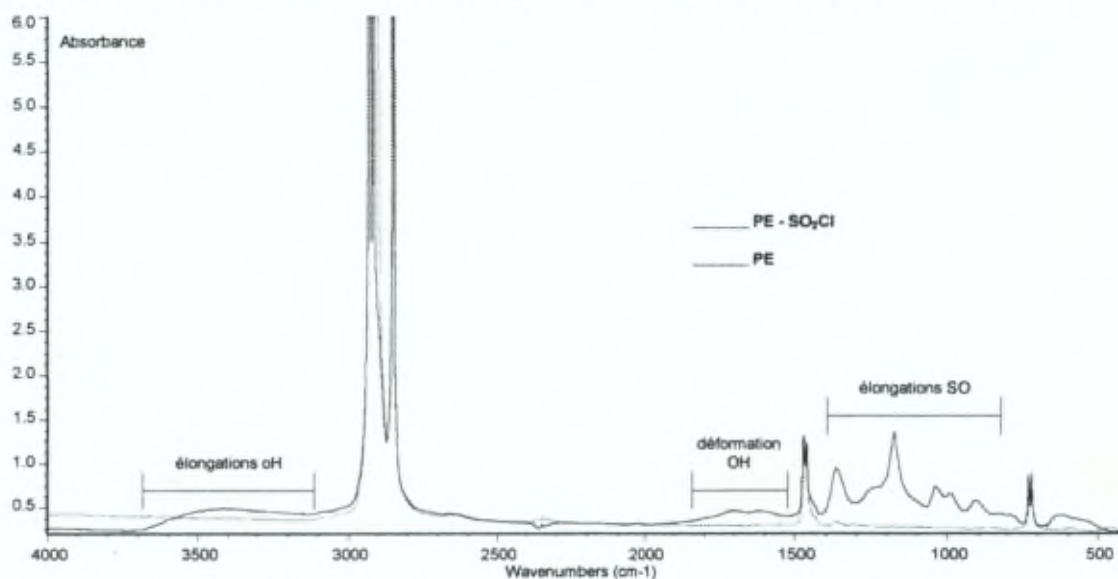


Fig. 1 Spectre infrarouge du polyéthylène chlorosulfoné par l'acide chlorosulfonique

La présence simultanée de ces deux groupes suggère que la réaction soit incomplète et/ou en deux étapes. La détection des elongations OH ($3600\text{--}3100\text{cm}^{-1}$) confirme la présence de formes $\text{SO}_2\text{--OH}$. L'analyse de la zone de déformation OH ($1800\text{--}1500\text{cm}^{-1}$) révèle deux pics distincts à 1720 et 1635cm^{-1} qui correspondent respectivement aux elongations C=O (carbonyle) et à la déformation SOH.

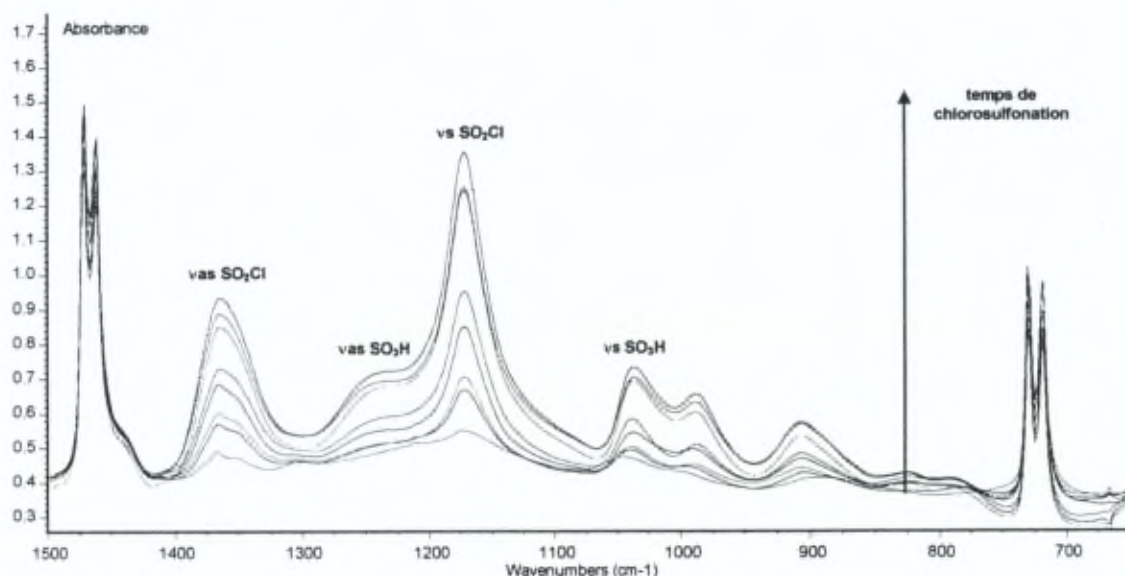


Fig. 2 Zones d'elongations SO_2 dans le polyéthylène chlorosulfoné

La bande à 1000cm^{-1} correspond à un produit secondaire de la réaction de chlorosulfonation (Fig. 2) dont l'attribution est difficile : elongation S-CH₃, lien éther et elongation S-H. La bande à 907cm^{-1} correspond à la vibration d'elongation S-OH. Ces deux pics ne subissent aucune modification au cours des étapes de réaction d'amination ou d'hydrolyse et se révèlent donc sans objet dans notre étude.

Après avoir subi une réaction de chlorosulfonation, les échantillons ont été rincés une heure au dichloroéthane, au méthanol et pendant vingt heures dans l'éther. Nous discuterons dans un autre chapitre de l'effet des étapes de rinçage sur les groupes R-SO₂Cl et R-SO₃H.

1.2. Emission Raman

La *spectroscopie Raman* (Fig. 3) révèle peu de modifications spectrales après fonctionnalisation. De nombreux produits soufrés issus de dégradations contribuent à émettre une fluorescence importante. Les bandes principales associées à la chlorosulfonation sont 365cm^{-1} qui caractérise la vibration d'elongation S-Cl et la zone comprise entre 673 et 530cm^{-1} que nous attribuons aux vibrations C-S. Le reste du spectre ne semble pas significativement modifié.

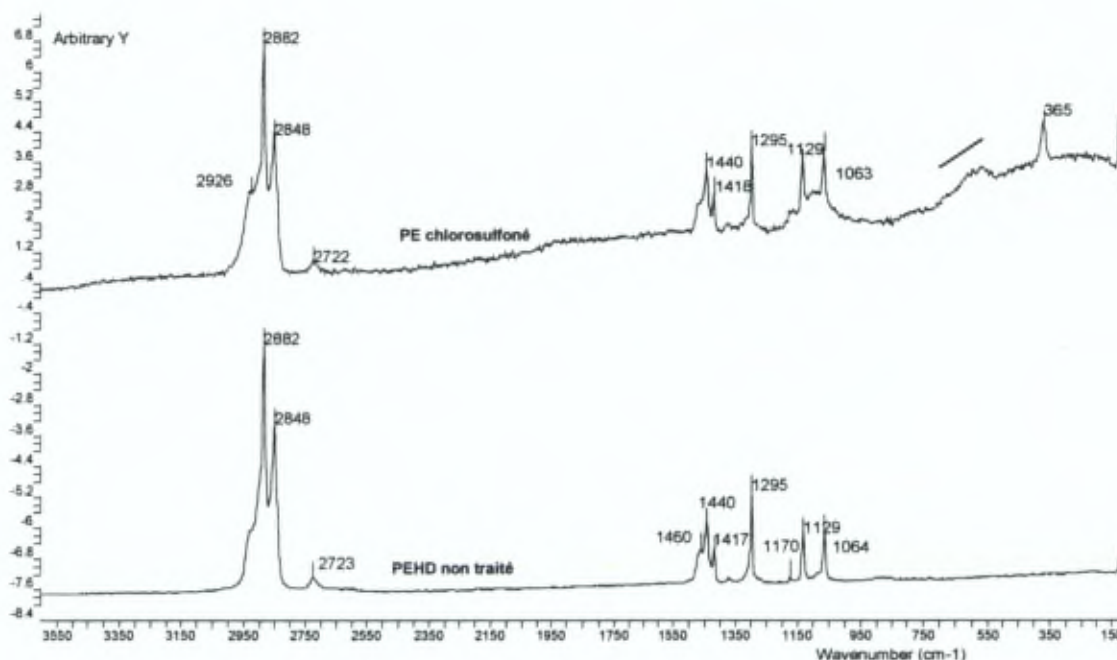


Fig. 3 Spectre Raman de chlorosulfonation du polyéthylène par l'acide chlorosulfonique

2. Capacité d'échange des MEC

La compréhension des mécanismes réactionnels de la chlorosulfonation du polyéthylène par l'acide chlorosulfonique requiert de mener la synthèse des membranes à son terme, c'est à dire de générer les sites fonctionnels. En effet, les spectres infrarouges ont clairement révélé la présence des groupes acides sulfoniques en concentration comparable à celle des groupes chlorosulfonyles. La conversion des sites chlorosulfonyles conduit à la formation de sites sulfonates dont le nombre maximum correspond au nombre total possible de sites $R-SO_2Cl$. Nous envisagerons ultérieurement l'interprétation des modifications spectrales dues à l'hydrolyse.

En maintenant constante la durée de l'hydrolyse pour des durées variables de chlorosulfonation, nous avons étudié la cinétique de chlorosulfonation grâce aux spectres infrarouges des MEC (Fig. 4). L'étape d'hydrolyse introduit un groupe $R-SO_3^- Na^+$ identifié par les bandes d'élongation antisymétrique et symétrique SO à 1220 et 1047cm^{-1} . Les effets des cations sur les bandes d'élongations du sulfonate feront l'objet d'une analyse attentive ultérieure (Partie 6 – I). Remarquons que la conversion des sites chlorosulfonyles en sulfonates n'est pas complète, quelque soit le temps d'hydrolyse compris entre 1 et 24 heures. Ceci suggère que l'accessibilité des ces sites à l'hydrolyse est difficile. Ce résultat caractérise particulièrement les films traités par l'acide chlorosulfonique par rapport à ceux obtenus par la réaction de Reed.

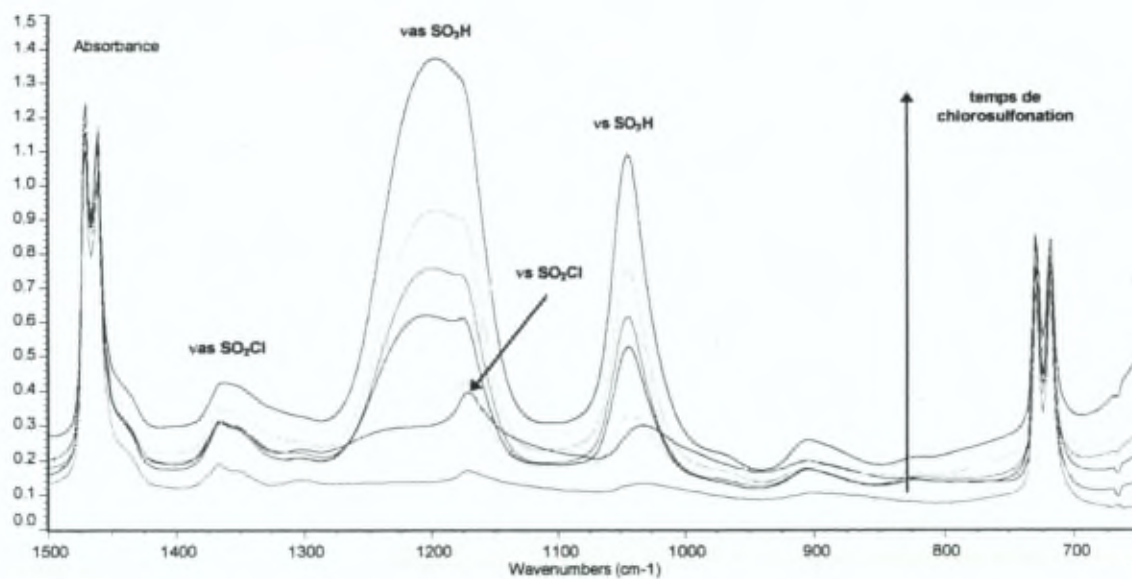


Fig. 4 Hydrolyse et cinétique de chlorosulfonation
 $-\text{SO}_3\text{H}$ correspond aux formes dissociées $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ ou Na^+

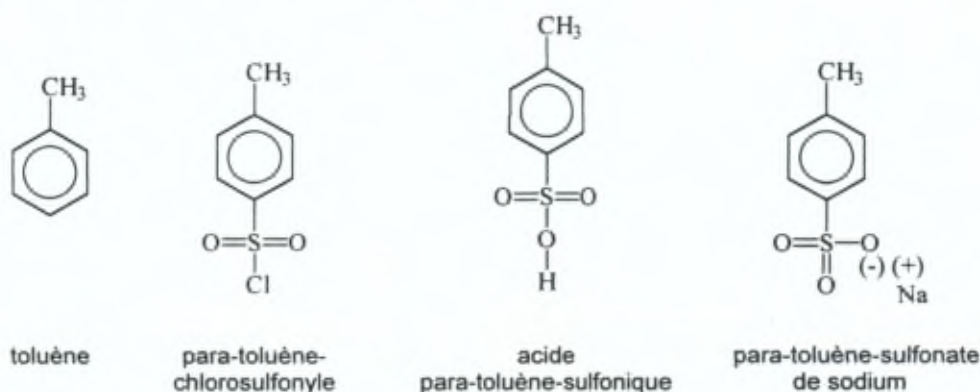
III. CHLOROSULFONATION DE L'ETFE GREFFE STYRENE

La chlorosulfonation de l'ETFE greffé styrène et réticulé divinylbenzène constitue l'étape d'introduction de groupes susceptibles d'être converti en sites échangeurs ioniques. Il s'agit, rappelons-le, d'une réaction en deux étapes au cours de laquelle, le cycle phényle subit une attaque électrophile pour donner un acide sulfonique. Cette dernière fonction est ensuite convertie par une substitution nucléophile en un groupe chlorosulfonyle.

Comme nous l'avons remarqué lors de l'étude du greffage du styrène sur l'ETFE, la caractérisation spectroscopique Raman semble plus facile à exploiter que la caractérisation infrarouge à transmission. Néanmoins, la conversion des groupes phényles peut être suivie en infrarouge. L'attribution des bandes Raman associées à la conversion des sites nécessite d'établir une base de comparaison avec des molécules dont les éléments de symétrie sont semblables à ceux de l'unité styrénique du polystyrène.

1. Systèmes modèles

Afin d'identifier avec précision les modifications spectroscopiques engendrées par la chlorosulfonation sur le polystyrène greffé, nous avons choisi de les comparer aux spectres du toluène et de ses dérivés utilisés comme molécules modèles. Nous avons également comparé nos résultats avec les spectres du polystyrène et des résines polystyrènes cationiques tel le Dowex ®. Nous avons choisi des produits commerciaux à 97% de pureté au moins.



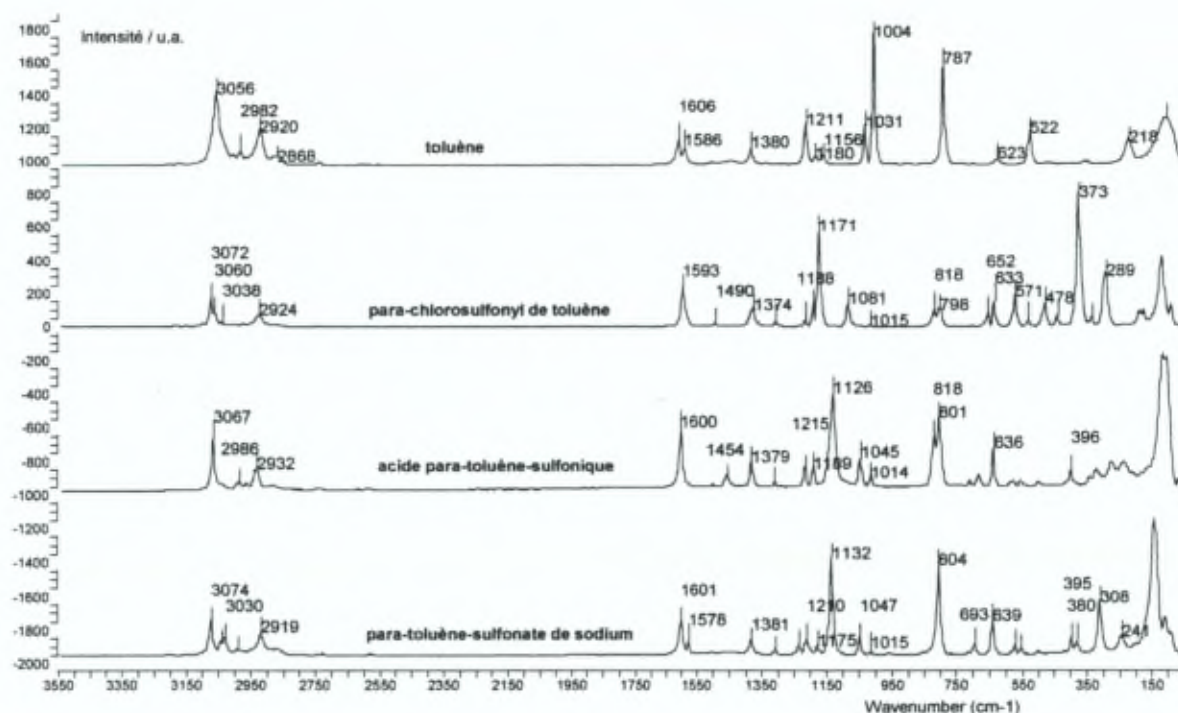


Fig. 1 Raman du toluène et de ses dérivés

Le spectre du toluène (Fig. 1) présente les bandes d'émission des elongations CH entre 3100 et 2800 cm^{-1} . Les bandes à 2920 et 2868 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations antisymétriques et symétriques de CH_3 . Les autres bandes sont associées aux elongations CH du cycle. Les bandes 1606, 1586, 1211, 1180, 1156 et 1031 cm^{-1} reflètent les déformations CH dans le plan du cycle. Les déformations CH du groupe méthyle émettent à 1380 cm^{-1} . La bande intense à 1004 cm^{-1} correspond à une déformation de l'ensemble du cycle dans le plan de celui-ci, tandis que l'émission à 787 cm^{-1} est due à une déformation hors du plan du cycle.

L'intensité et la position des bandes du toluène sont modifiées par la substitution du cycle (Fig. 1). L'introduction de $-\text{SO}_2\text{Cl}$ conduit à un déplacement de toutes les bandes vers des énergies plus élevées. De plus la morphologie des bandes CH a été modifiée. Les bandes à 1606 et à 1586 cm^{-1} disparaissent dans les formes chlorosulfonée et acide. Elles sont remplacées par la bande respectivement à 1593 et à 1600 cm^{-1} . Inversement, 787 cm^{-1} subit un déplacement d'énergie et se présente sous forme d'un doublet 818 - 798 dans la forme chlorosulfonée. Ce doublet est conservé sous la forme acide et reforme une bande unique dans le sel à 804 cm^{-1} . La bande à 1380 cm^{-1} se déplace légèrement après fonctionnalisation ce qui confirme qu'il s'agit de la déformation CH dans CH_3 . La bande caractéristique du cycle, à 1000 cm^{-1} est déplacée vers 1171 cm^{-1} sous la forme $\text{Ar-SO}_2\text{Cl}$, vers 1126 cm^{-1} dans $\text{Ar-SO}_3\text{H}$ et vers 1132 cm^{-1} dans $\text{Ar-SO}_3\text{Na}$. Le déplacement de la bande à 1000 cm^{-1} s'accompagne respectivement de celui de la bande à 1031 cm^{-1} vers 1081, 1045 et 1047 cm^{-1} . De plus la forme chlorosulfonée présente une bande caractéristique de l'elongation S-Cl à 373 cm^{-1} . Les bandes entre 700 et 500 cm^{-1} semblent caractériser les liaisons C-S. La modification morphologique observée entre 1500 et 1200 cm^{-1} est typiquement attribuée aux nombres de substituants sur le cycle.

Remarquons que lorsque le cycle est substitué par des alkyls (méthyles, vinyles, etc...), les déplacements en énergie de la bande 1000cm^{-1} ne dépassent pas quelques cm^{-1} (cf caractérisation du divinylbenzène). L'introduction d'un groupe fortement dipolaire déplace de manière spectaculaire cette bande de déformation.

Afin de caractériser la modification spectroscopique du polystyrène après chlorosulfonation et hydrolyse, nous avons choisi d'analyser le spectre d'une résine Dowex 50 ® (Fig. 2) constituée d'acide polystyrène sulfonique réticulé à 14% en masse par le divinylbenzène.

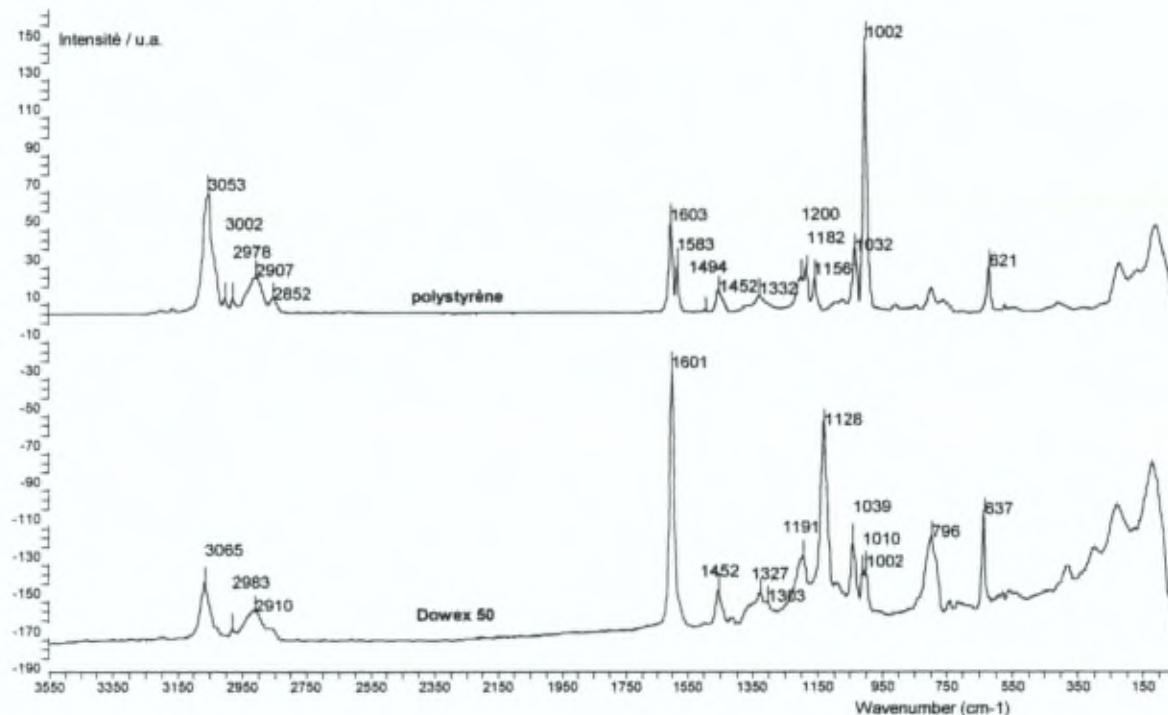


Fig. 2 Raman polystyrène - résine acide sulfonique Dowex 50 ®

La bande phényle initialement à 1000cm^{-1} est déplacée vers 1128cm^{-1} comme pour la molécule modèle. Le déplacement de la bande à 1032cm^{-1} est plus faible que dans les molécules modèles (1039cm^{-1}). On observe également une disparition de la paire de bandes à 1603 et à 1583cm^{-1} entre les deux spectres remplacé par une bande à 1601cm^{-1} (Fig. 2). Cette paire correspond à celle du toluène à 1606 et à 1586cm^{-1} . Ceci permet donc d'identifier la forme $\text{Ar-SO}_3\text{H}$. Remarquons qu'il subsiste un pic à 1002cm^{-1} . La synthèse du Dowex est réalisée en solution, il est donc peu probable que l'ensemble des cycles phényles du polystyrène n'ait pas réagi. En conséquence, le pic résiduel est attribuable à la fraction des cycles du divinylbenzène qui ne sont pas chlorosulfonés.

2. Faits expérimentaux sur ETFE

La chlorosulfonation des membranes ETFE greffées styrènes a déjà été étudiée au laboratoire par spectroscopie infrarouge. La spectroscopie Raman est utilisée afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes de chlorosulfonation dans les membranes. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la chlorosulfonation des films dérivés de la matrice ETFE Tefzel.

gonflement	dichloroéthane
réactif	acide chlorosulfonique - dichloroéthane var.:var.
température	ambiante et supérieure
temps de réaction	variable
rinçage	dichloroéthane et méthanol ou éther
caractérisation	IR et Raman

2.1. Infrarouge à transmission

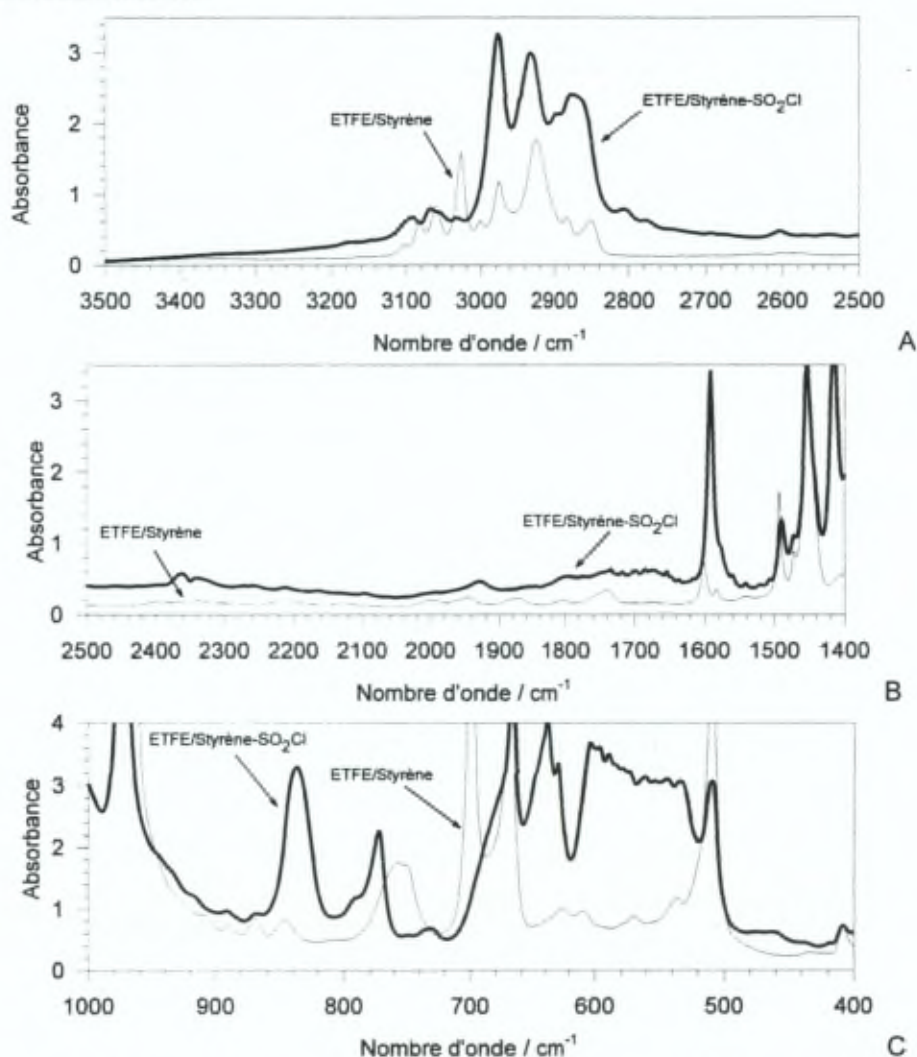


Fig. 3 Spectres infrarouge de la (chloro)sulfonation de l'ETFE - g - styrène

Le système des vibreurs CH entre $3500 - 2500\text{cm}^{-1}$ est perturbé par la sulfonation (Fig. 3 A). Seule la disparition du pic à 3027cm^{-1} est remarquable et correspond à la conversion des noyaux aromatiques monosubstitués. L'empreinte de la monosubstitution phénilyque du styrène disparaît entre 2000 et 1700cm^{-1} suite à la substitution d'un H phénilyque par le groupe $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ou SO_3H . Les vibrations du squelette du cycle sont modifiées par le moment dipolaire et la masse du groupe SO_2X ($\text{X} = \text{Cl}$ ou OH). On observe l'augmentation de l'absorbance de la transition à 1602cm^{-1} et un déplacement vers 1592cm^{-1} (Fig. 3 B). Une nouvelle bande apparaît à 1416cm^{-1} . Elle reste non identifiée. La forte absorption des structures CF ne permet pas d'apprécier l'apparition des bandes d'élongations antisymétriques et symétriques SO entre 1400 et 1000cm^{-1} . La substitution perturbe les vibrations hors du plan du cycle de manière complexe. Nous observons la disparition de 699cm^{-1} et l'apparition d'une bande plus large vers 840cm^{-1} dont la surface permet de suivre l'avancement de la réaction pour des taux de greffage suffisamment faibles (inférieurs à 20% en masse) (Fig. 3 C).

2.2. Emission Raman

La technique de spectroscopie infrarouge à transmission ne permet pas de distinguer avec précision les différentes formes de substitution des groupes phényles car les bandes caractéristiques sont masquées par l'absorbance des vibrations CF. A l'exception des taux de greffages faibles (inférieurs à 20% en masse), il n'est pas possible de suivre de manière quantitative la conversion des cycles. La spectroscopie Raman apporte par conséquent de précieuses informations complémentaires.

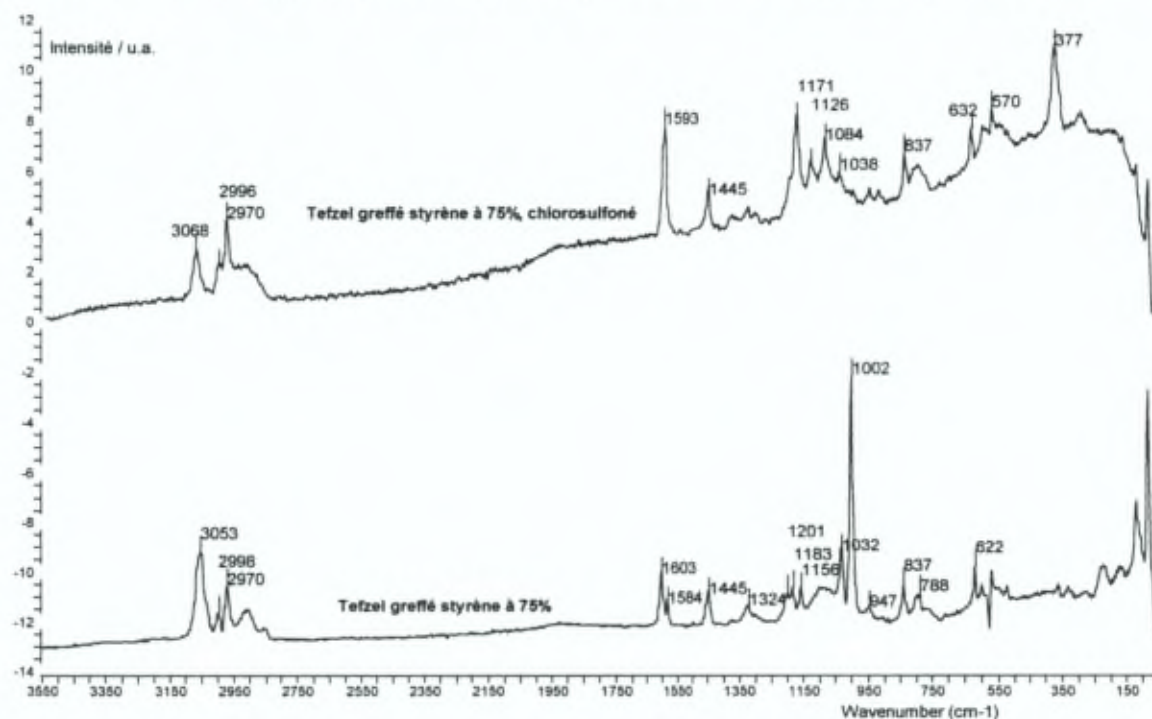


Fig. 4 Chlorosulfonation de l'ETFE - g - styrène

Nous observons, à l'instar de l'infrarouge, une modification considérable du spectre Raman du film par la (chloro)sulfonation (Fig. 4). Les modifications que nous relevons sont identiques à celles observées entre le toluène et sa forme chlorosulfonée (Fig. 1).

Les bandes associées aux élongations CH ($3100 - 2800\text{cm}^{-1}$) présentent une modification semblable à celle observée sur les molécules modèles. Cependant, la complexité de ces bandes est à l'image de celle relevée en infrarouge à transmission. Les bandes à 1603 et 1584cm^{-1} ont fait place à une bande unique 1593cm^{-1} . La zone 1150 à 1050cm^{-1} a également subi de grandes transformations. Elles rendent compte, entre autre, de la disubstitution des groupes phényles. La bande 1002cm^{-1} a disparu pour faire place aux bandes à 1171cm^{-1} et à 1126cm^{-1} . Comme nous l'avons montré sur des molécules modèles, la (chloro)sulfonation du cycle phényle et produits dérivés engendrent un déplacement caractéristique de la bande 1000cm^{-1} du cycle (Fig. 4). Ainsi, les bandes à 1171cm^{-1} et à 1126cm^{-1} sont attribuées à la coexistence des formes ArSO_2Cl et ArSO_3H . Quelque soit le temps de chlorosulfonation, les films en ETFE greffés styrène et réticulés présentent une faible émission résiduelle à 1002cm^{-1} . La zone $850 - 750\text{cm}^{-1}$, de déformation CH hors du plan, est modifiée par la fonctionnalisation. La région comprise entre 650 et 500cm^{-1} présente une modification de structure importante et complexe. Les pics 632 et 570cm^{-1} ont été relevé dans les spectres des molécules modèles mais également dans le spectre Raman du polyéthylène chlorosulfoné. Nous avons attribué cette zone à des émissions C-S. La bande à 377cm^{-1} correspond à la forme S-Cl. Par sa disparition, elle permettra par la suite l'analyse de l'hydrolyse et de la formation du lien sulfonamide.

IV. CINÉTIQUE DE CHLOROSULFONATION DU POLYÉTHYLENE

L'étude de la chlorosulfonation de l'ETFE - g - styrène pose des problèmes complexes comme nous l'avons vu au chapitre précédent. La réalisation d'une étude cinétique de la chlorosulfonation se heurte aux mêmes difficultés. D'une part la forte absorbance des vibrations CF en infrarouge empêche la détection des vibrations SO. Les déplacements de bandes phényliques dus à la substitution pour des taux de greffage de plus de 20% ne peuvent pas être interprétés quantitativement. D'autre part, les mesures effectuées en Raman présentent une forte fluorescence entre 1700 et 100cm⁻¹ qui s'oppose à la définition précise de la ligne de base. L'utilisation de THF (tétrahydrofurane) comme solvant de rinçage permet de réduire légèrement ce phénomène sans pour autant le supprimer de manière reproductible.

En conséquence, nous nous limiterons aux études cinétiques par infrarouge à transmission de la chlorosulfonation du polyéthylène par voie photochimique et chimique.

Les hauteurs de pics en Raman et en infrarouge à transmission ont été évaluées par rapport à la ligne de base voisine de ces pics. Les valeurs d'absorbance ou d'intensité relatives sont calculées par le rapport des hauteurs ainsi déterminées de deux pics dont l'un est choisi comme norme.

1.Chlorosulfonation photochimique du polyéthylène

1.1.Chlorosulfonation

La cinétique de chlorosulfonation photochimique par le chlorure de sulfuryle sur polyéthylène a été réalisée en fonction du temps et pendant maximum six heures . La présence d'HCl (g) ne modifie pas la cinétique de chlorosulfonation. Après correction de la ligne de base, les hauteurs de pics de l'élongation antisymétrique des SO₂ dans SO₂Cl à 1367cm⁻¹ ont été normalisées par rapport à la hauteur du pic à 1472cm⁻¹ du PEHD. Ces valeurs relatives ont été portées en fonction du temps d'irradiation (Fig. 1).

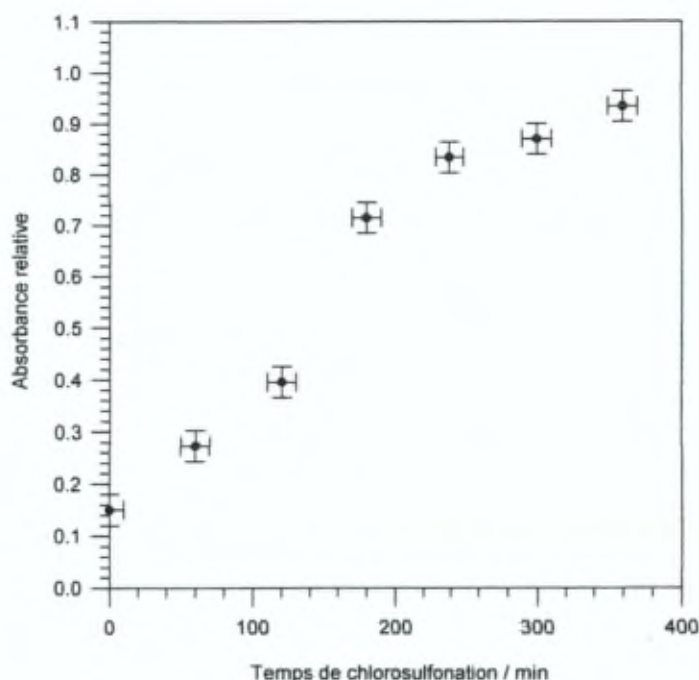


Fig. 1 Cinétique de chlorosulfonation : hauteur relative du pic à 1370cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation

Les erreurs que nous avons évaluées tiennent compte de l'hétérogénéité des échantillons (cf précédemment). Le point d'abscisse à $t=0\text{min.}$ correspond à une ordonnée d'absorbance relative de 0.15. Il existe en effet une bande d'absorbance à 1370cm^{-1} dans le film de polyéthylène non traité.

1.2. Hydrolyse et capacité d'échange

L'hydrolyse de la fonction chlorosulfonée permet d'établir une corrélation entre absorbance et capacité d'échange. Nous avons montré que la capacité d'échange de la membrane sous forme cationique se rapproche d'une relation linéaire en fonction du temps de chlorosulfonation (Fig. 2). Nous attribuons la dispersion des points expérimentaux à l'hétérogénéité des échantillons. Remarquons que la capacité d'échange maximale atteinte est de 2 meq/g de membrane sèche.

Compte tenu des hétérogénéités de la fonctionnalisation, il est exclu d'interpréter le profil de la courbe présentée ci-dessous ainsi que ses écarts par rapport à une possible linéarité.

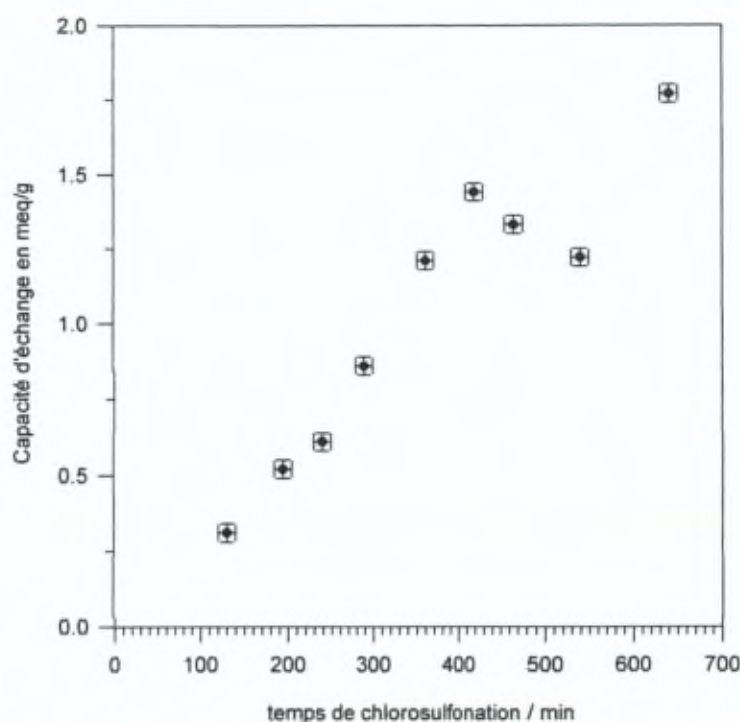


Fig. 2 Capacité d'échange après chlorosulfonation photochimique du polyéthylène

2. Chlorosulfonation chimique du polyéthylène

2.1. Chlorosulfonation

La chlorosulfonation chimique permet de réaliser une étude cinétique plus approfondie que la chlorosulfonation photochimique. L'expérience permet de placer plusieurs échantillons dans le même réacteur et dans les mêmes conditions réactionnelles. De plus, les problèmes liés à l'hétérogénéité des films sont réduits.

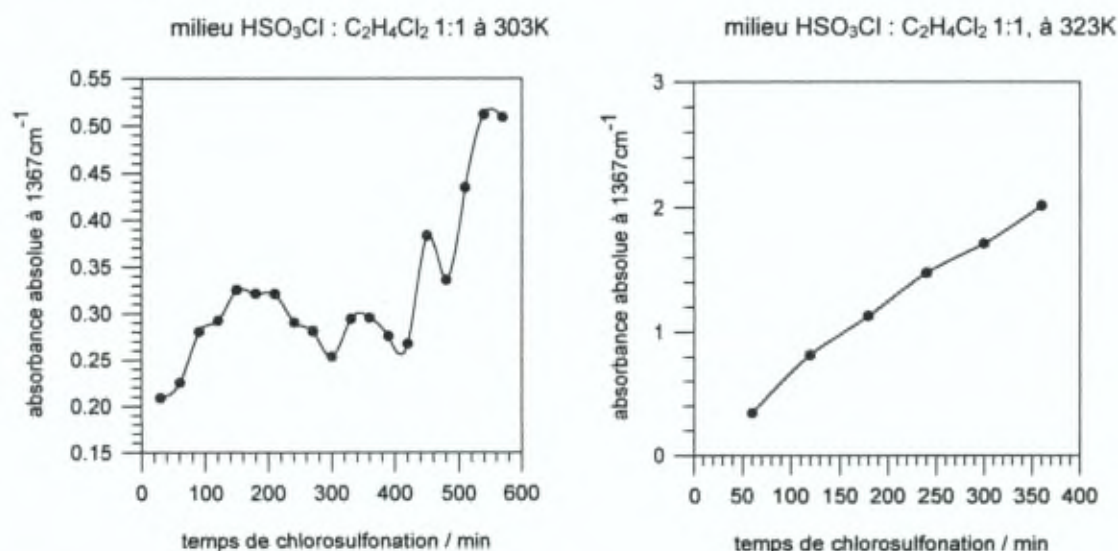


Fig. 3 Effet de la température de chlorosulfonation du polyéthylène sur l'absorbance de la bande SO_2Cl

La croissance de l'absorbance absolue de la bande antisymétrique de SO_2Cl à 1367cm^{-1} dépend fortement de la température de chlorosulfonation (Fig. 3). Nous avons en effet noté que l'irrégularité de la fonction d'absorbance absolue en fonction du temps de chlorosulfonation décroît en passant de 298 à 323K.

Les mesures d'absorbance relative par rapport à une bande du polyéthylène à 1472cm^{-1} en fonction du temps de chlorosulfonation présentent une croissance continue de tous les pics associés aux groupes SO et aux produits secondaires de la réaction. L'absorbance de la bande d'élongation antisymétrique SO de SO_2Cl à 1367cm^{-1} évolue de manière linéaire en fonction du temps (Fig. 4) pour des températures de 303 et 313K et des concentrations 1:1 ($\text{HSO}_3\text{Cl} : \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$). Cette linéarité n'est plus observée pour des températures supérieures à 313K.

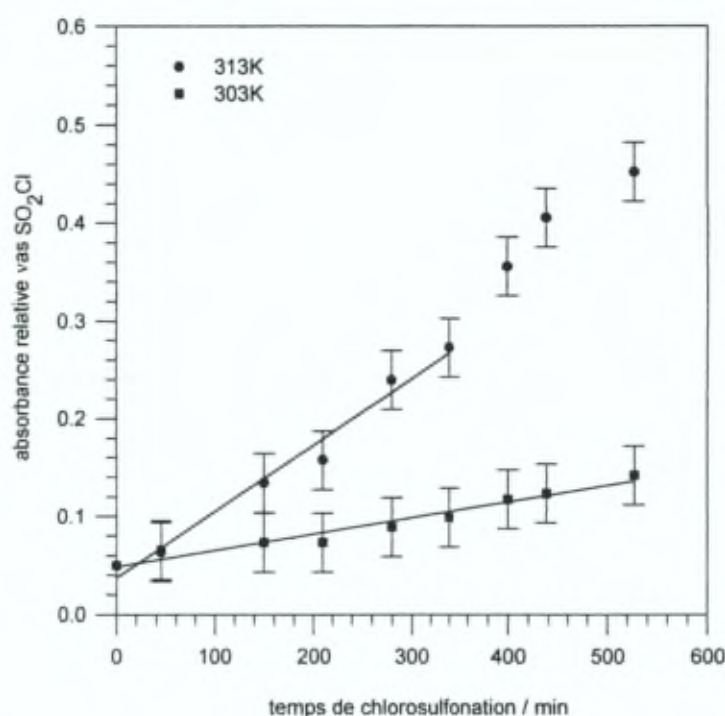


Fig. 4 Cinétique de chlorosulfonation

Nous n'avons pas pu mettre en évidence une relation entre la modification de la masse après greffage et la cinétique de chlorosulfonation (Fig. 5). Tous les échantillons ont été découpés à l'emporte-pièce de sorte qu'ils présentent tous la même surface. La masse initiale d'échantillons de polyéthylène non traité est de $0.2626 \pm 0.0009\text{g}$. Evidemment, nous observons globalement un accroissement de la masse finale par rapport à la masse initiale. Cet absence de relation suggère une dégradation partielle du film en cours de réaction.

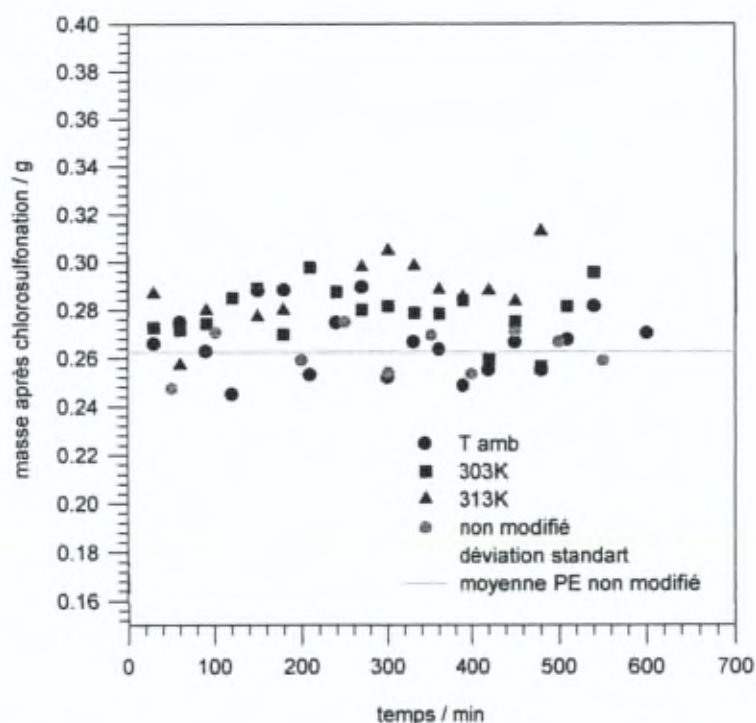


Fig. 5 Variation de la masse du PE en fonction de la chlorosulfonation

2.2. Hydrolyse et capacité d'échange

L'effet de la *concentration en réactif* est également détectée après hydrolyse de 12 heures des sites chlorosulfonés par de la soude molaire à 333K et après détermination de la capacité d'échange des membranes échangeurs cationiques.

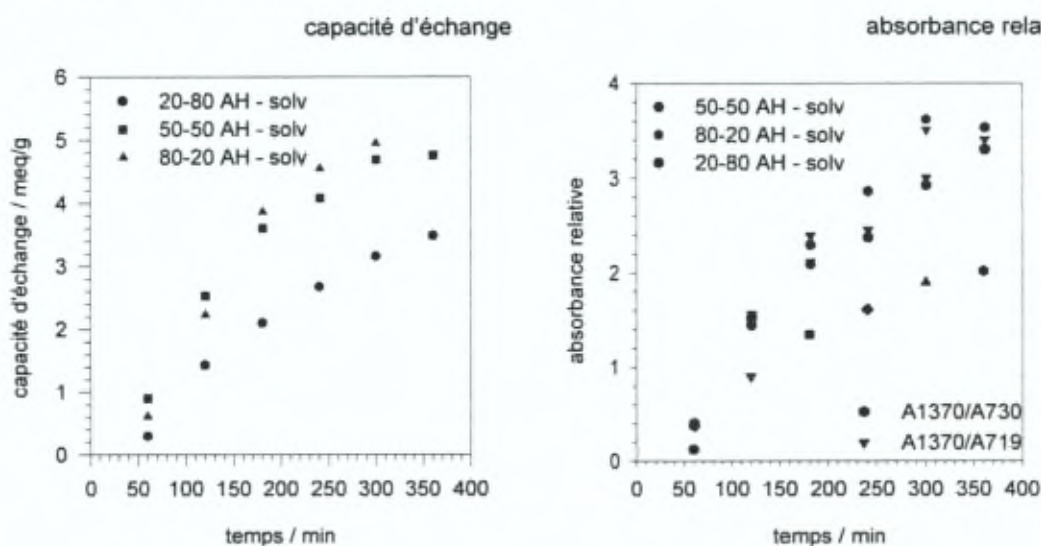


Fig. 6 Effet du temps et de la concentration en acide dans le milieu réactionnel sur les valeurs de capacité d'échange et d'absorbance infrarouge

(les bandes de références à 730 et 719cm^{-1} présentent le même comportement que la bande à 1472cm^{-1}).

Nous constatons que la chlorosulfonation du polyéthylène par l'acide chlorosulfonique à 323K conduit à une capacité d'échange maximale de 5 meq/g de membrane sèche (Fig. 6). La croissance de la capacité d'échange en fonction du temps de chlorosulfonation suit la croissance de l'absorbance relative de la bande de vibration antisymétrique de SO_2Cl à 1367cm^{-1} (Fig. 6). La similarité des tracés (Fig. 6) indique une proportion constante de sites sous forme SO_2Cl et SO_3H pour tout temps de chlorosulfonation. Enfin des concentrations en acide de 50% et plus en volume ne modifient ni l'absorbance relative ni la capacité d'échange. Rappelons que la chlorosulfonation du polyéthylène est une réaction incomplète pour laquelle une fraction des sites subsistent sous la forme $\text{R-SO}_3\text{H}$. (cf. Partie 5 – II – 1 – Fig. 1 & 2).

La température de chlorosulfonation présente également un effet remarquable sur le nombre de sites hydrolysables (Fig. 7). En effet, pour des températures de chlorosulfonation de 303K, les groupes chlorosulfonés ne sont pas hydrolysés pour des temps de réaction allant jusqu'à 600 minutes. A 313K, par contre, il est possible d'hydrolyser les groupes SO_2Cl pour des temps de réaction de chlorosulfonation supérieurs à 100 minutes. Nous reviendrons plus en détail sur ce phénomène dans le chapitre consacré à l'hydrolyse.

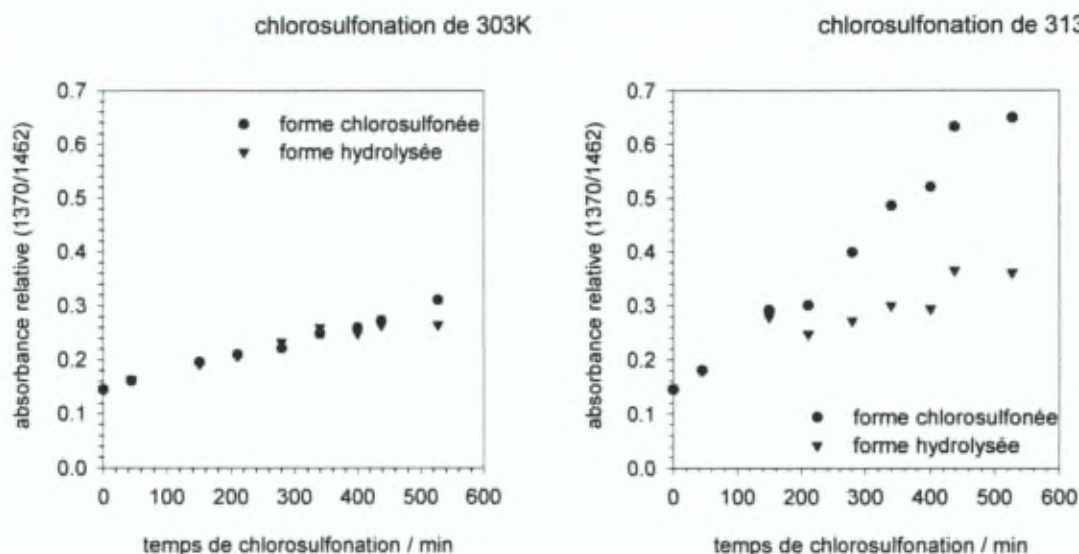


Fig. 7 Effet de la température de chlorosulfonation après hydrolyse sur l'absorbance de RSO_2Cl

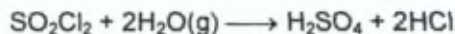
V. EFFETS DES ETAPES DE RINÇAGE

Nous nous sommes intéressés à l'influence des étapes de rinçage sur les films chlorosulfonés. D'une part, nous avons observé l'apparition de bulles dans les membranes en ETFE – g – styrène chlorosulfonés suite à différents rinçages et particulièrement suite à celui avec l'éther. D'autre part, les formes SO_2Cl sont susceptibles d'être estérifiées au contact du méthanol par exemple. Nous avons donc cherché à cerner ce type d'influences sur les matrices polyéthylène et ETFE.

1.Effet de l'éther

1.1.Polyéthylène chlorosulfoné par voie photochimique

Nous avons observé lors des étapes de rinçages par l'éther des films chlorosulfonés par voie photochimique la disparition quasi-complète des bandes d'élongations SO_3 et de vibrations OH associées à la forme $\text{SO}_2\text{-OH}$. Nous en déduisons que le réactif subi une hydrolyse avec l'air humide et produit de l'acide sulfurique qui est éliminé par l'éther.



1.2.Polyéthylène chlorosulfoné par voie chimique

L'effet de l'éther dans les étapes de rinçages des films chlorosulfonés par voie chimique a été étudié pour des périodes de contact avec le solvant de rinçage de 20heures au maximum. Cette limite a été choisie de manière à coïncider avec les durées de rinçages maximales établies dans les modes opératoires de chlorosulfonation. Tous les phénomènes observés sont indépendants du temps de chlorosulfonation. Nous avons remarqué une légère augmentation de l'absorbance relative des vibrations des groupes SO_2Cl après une heure de rinçage à l'éther au départ d'échantillons rincés au dichloroéthane (Fig. 1). Cette augmentation pourrait résulter soit d'une modification de l'environnement dipolaire du groupe soit d'une variation de l'épaisseur de l'échantillon par extraction du $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Il pourrait également s'agir du déplacement de la réaction de chloration au dépend de la forme acide sulfonique.



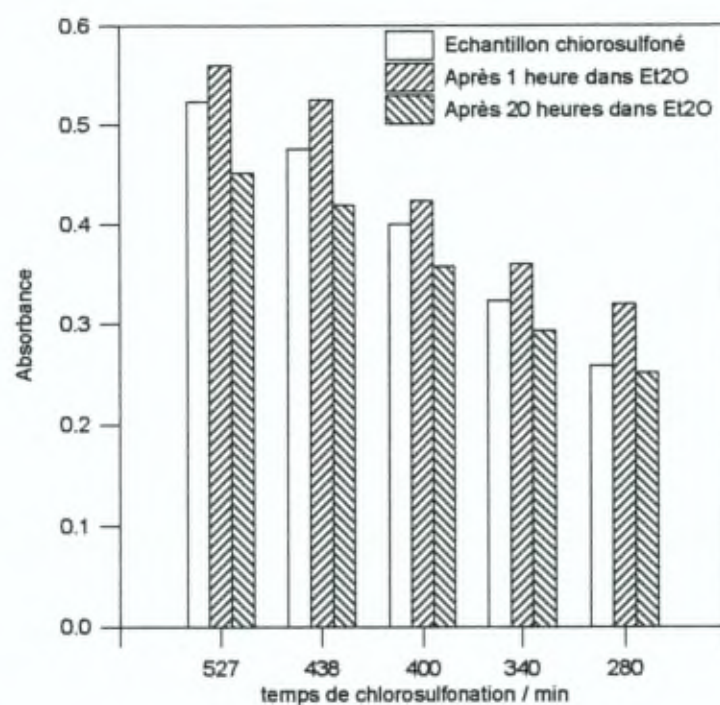


Fig. 1 Elongation antisymétrique SO_2 de SO_2Cl dans le polyéthylène

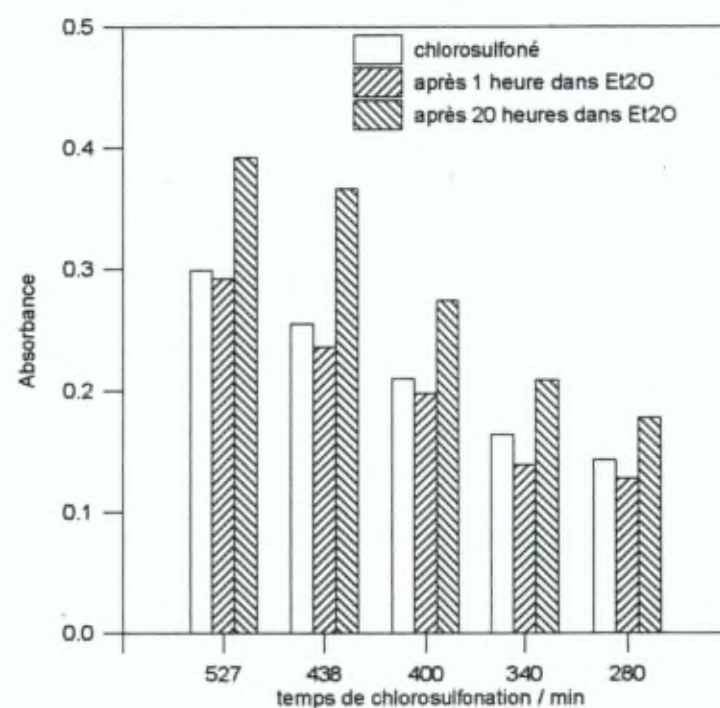


Fig. 2 Elongation symétrique SO_2 de SO_3H dans le polyéthylène

Après 20 heures de rinçage, l'absorbance relative des bandes SO_2Cl est réduite de manière importante ce qui pourrait suggérer une hydrolyse de ce groupe bien que le contenu en eau de l'éther soit inférieur à 2.5% en masse.

Simultanément aux modifications d'intensité des bandes des groupes chlorosulfonyles, on observe des modifications des absorbances relatives des groupes sulfonates. Après 1 heure de rinçage, on relève une légère diminution de l'absorbance dans les limites d'erreur tandis qu'après 20 heures l'absorbance relative croît de manière importante (Fig. 2).

1.3.ETFE greffé styrène chlorosulfoné

Comme nous l'avons remarqué au cours de nos expériences, la formation de bulles dans les films greffés styrène semble provenir essentiellement de l'étape de greffage. Un phénomène de séparation de phases peut conduire à la formation de phases globulaires distinctes de polystyrène. Cette explication est corroborée par les mesures de DSC (détection de la température de transition vitreuse T_g du polystyrène), par des observations visuelles (photographies) et par l'apparition de bulles suite à l'étape d'extraction au toluène.

Le dichloroéthane permet l'extraction de l'acide chlorosulfonique (solution miscible en toutes proportions) mais n'extraie pas l'acide sulfurique (solutions biphasiques). L'éther permet quant à lui d'extraire l'acide sulfurique produit de la réaction de sulfonation et prisonnier de la matrice.



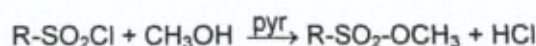
Bien que l'analyse Karl Fisher de l'éther utilisé révèle un contenu massique en eau de l'ordre de 2.5%, il nous semble peu probable que nous assistons à une réaction explosive qui pourrait générer des bulles.

Nous pensons donc que les micro-phases polystyrènes sont révélées au cours de la chlorosulfonation et surtout de l'hydrolyse par un accroissement considérable de leur volume comme le montre l'hydrolyse. En effet les phases polystyrènes sulfonates sont responsables à elles seules des valeurs de taux de gonflements de 40% au moins. Le gonflement à l'eau ne peut avoir lieu que dans ces domaines. En conséquence, la morphologie de ces micro-phases est déterminée par l'interaction de la phase polystyrène avec la matrice et avec le solvant.

2.Effet du méthanol

La réactivité du méthanol avec la fonction chlorosulfonyle est indépendante de la nature de la matrice. Le méthanol peut réagir avec les groupes chlorosulfonyles pour former un ester. Nous avons procédé à une étude au cours de laquelle des membranes en PE chlorosulfonées ont été mise en contact avec du méthanol contenant ou non de 10% en volume de pyridine. Nous avons choisi de réaliser cette étude sur les films chlorosulfonés par la voie photochimique qui ne présentent pas de produits secondaires de type acide sulfonique.

gonflement	aucun
réactif	CH ₃ OH
température	333K
temps de réaction	Inférieur à 300 minutes
catalyseur	avec ou sans pyridine
caractérisation	IR et Raman



Appelée également S-Alkoxy-de-chlorination, l'estérification est une réaction bien connue en chimie organique. Elle procède par intervention d'une base qui joue le rôle de catalyseur nucléophile. Cette réaction peut également se dérouler sur un sulfonamide. Dans ce cas, elle nécessite l'intervention d'un acide comme catalyseur. Il convient donc d'être particulièrement attentif à la séquence des étapes de préparations des membranes anioniques.

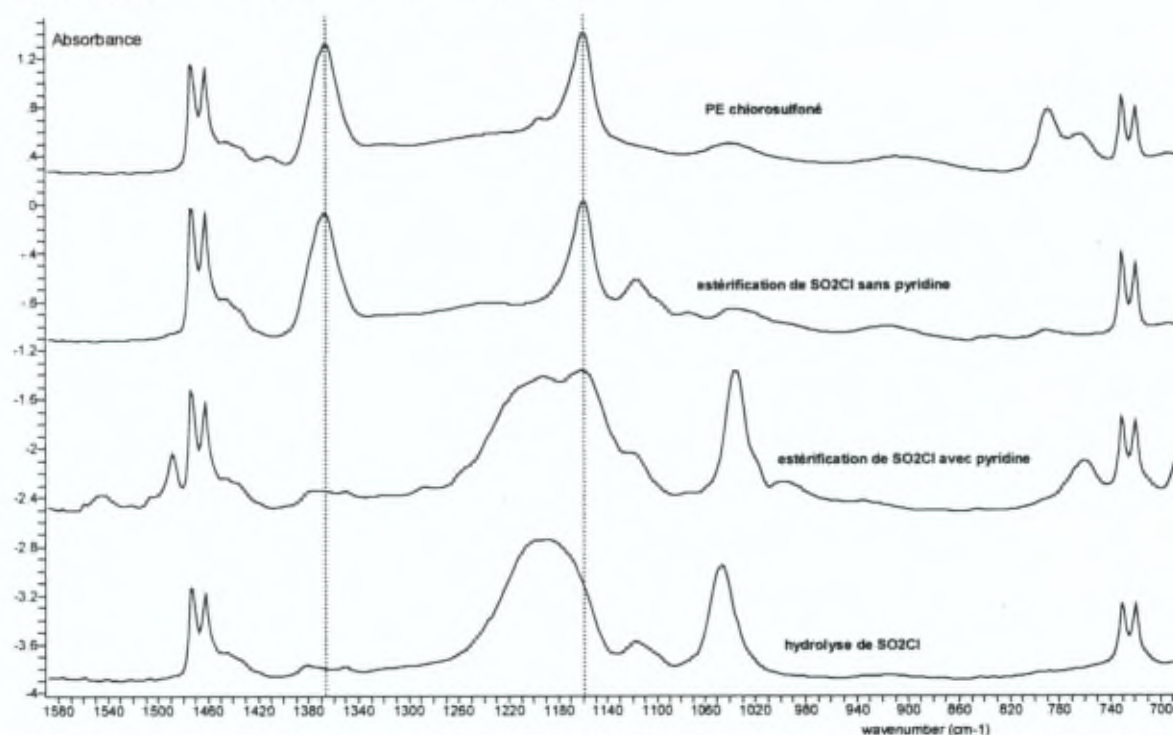


Fig. 3 Estérification et hydrolyse du groupe SO₂Cl dans le polyéthylène

L'attribution des bandes de vibrations dans les spectres des formes estérifiées est particulièrement difficile (Fig. 3). Les bandes à 1550, 1480 et 990cm⁻¹ correspondent aux modes de vibrations dans le plan du cycle de la pyridine des groupes C=C et C=N. Remarquons la complexité de la bande comprise entre 1280 et 1100cm⁻¹ généralement associée aux vibrations antisymétriques SO dans SO₂OM (acide, sel et ester) et à la bande de vibration symétrique de SO dans SO₂Cl. Cette dernière composante est détectée sans ambiguïté dans les spectres des produits estérifiés. L'estérification est

faible en absence de pyridine (Fig. 3). La substitution nucléophile est assistée par cette dernière. Il est possible que la réaction de substitution non assistée soit limitée par la protonation du méthanol en présence de HCl libéré, protonation qui inhibe la substitution. L'addition de pyridine en se protonant conduit à une réduction de la bande antisymétrique de SO_2Cl . Comme on peut le constater, l'estérification n'est pas totale même pour des durées de réactions de plus de 5 heures. Remarquons que le pic d'élongation symétrique suit celui de la bande antisymétrique SO de SO_2OM .

Cette étude permet de tirer trois conclusions importantes :

1. lors de l'étape de rinçage, l'estérification est lente à température ambiante et son influence est faible sur les sites chlorosulfonés.
2. l'encombrement stérique n'est pas le facteur limitant la réaction de substitution des groupes chlorosulfonyles produits par voie photochimique. Ces groupes admettent dans leur environnement la pyridine, le méthanol et au moins une molécule d'acide chlorosulfonique.
3. la présence d'une amine est favorable à la réaction de substitution. Ainsi lors de l'amination, une molécule d'amine peut se protoner et assister la réaction de substitution d'une autre molécule. Dans ces cas, l'utilisation d'amine pure est préférable à une solution.

VI. DISCUSSION DES RESULTATS DE LA CHLOROSULFONATION

La chlorosulfonation a été réalisée selon deux voies réactionnelles. La méthode chimique repose sur la dissociation de SO_2Cl_2 par absorption de lumière en ses radicaux $\text{SO}_2\text{Cl}\bullet$ et $\text{Cl}\bullet$. Cette réaction a été appliquée aux matrices en polyéthylène haute densité de taux de cristallinité différent. La proportion des produits de réaction dans le film résultant de la chlorosulfonation RSO_2Cl ou de la chloration RCI dépendent de la température. La chlorosulfonation photochimique est entachée d'une irreproductibilité élevée liée à l'hétérogénéité du film.

La voie chimique repose sur la réaction de l'acide chlorosulfonique avec les matrices en polyéthylène et en éthylène – tétrafluoroéthylène greffé styrène. L'utilisation de l'acide chlorosulfonique comme agent de chlorosulfonation semble conduire, pour les deux matrices (ArH ou RH), à un mécanisme réactionnel en deux étapes dont le produit principal et le résultat de la première étape sont la formation d'un groupe SO_3H . La chlorosulfonation est réalisée par la seconde réaction. La conversion de ces groupes dépend fortement de la nature du substrat et du solvant qui tend ou non à assurer un équilibre réactionnel.



Afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel, nous avons réalisé une hydrolyse de quelques films. L'étude des propriétés de cette étape sera exposée de manière approfondie dans le chapitre suivant.

1. Identification spectroscopique de la chlorosulfonation

L'étude des films chlorosulfonés en polyéthylène par Raman et par infrarouge à transmission permet une analyse plus complète de la chlorosulfonation puisque ces techniques donnent accès à des informations complémentaires. La nature de la méthode de chlorosulfonation ne semble pas affecter le spectre Raman dans le cas du polyéthylène.

La comparaison des propriétés de la chlorosulfonation des matrices en ETFE et en polyéthylène permet d'obtenir des critères qualitatifs de l'effet de ces réactions. Cette identification comparative est particulièrement efficace grâce à la spectroscopie Raman. Rappelons qu'en spectroscopie infrarouge à transmission, l'analyse des bandes de vibrations de la chlorosulfonation de l'ETFE – g – styrène est limitée d'une part par l'effet de saturation des bandes de vibrations dont l'amplitude outrepassa le domaine d'application de la loi de Beer-Lambert et d'autre part par les facteurs suivants :

- l'épaisseur des échantillons
- l'absorption intense des vibrations CF
- l'absorption intense des groupes phényles

Les énergies de vibrations associées à la (chloro)sulfonation sont disponibles dans les tables de spectroscopie infrarouge à transmission. Par contre, l'attribution des bandes Raman fait encore largement défaut.

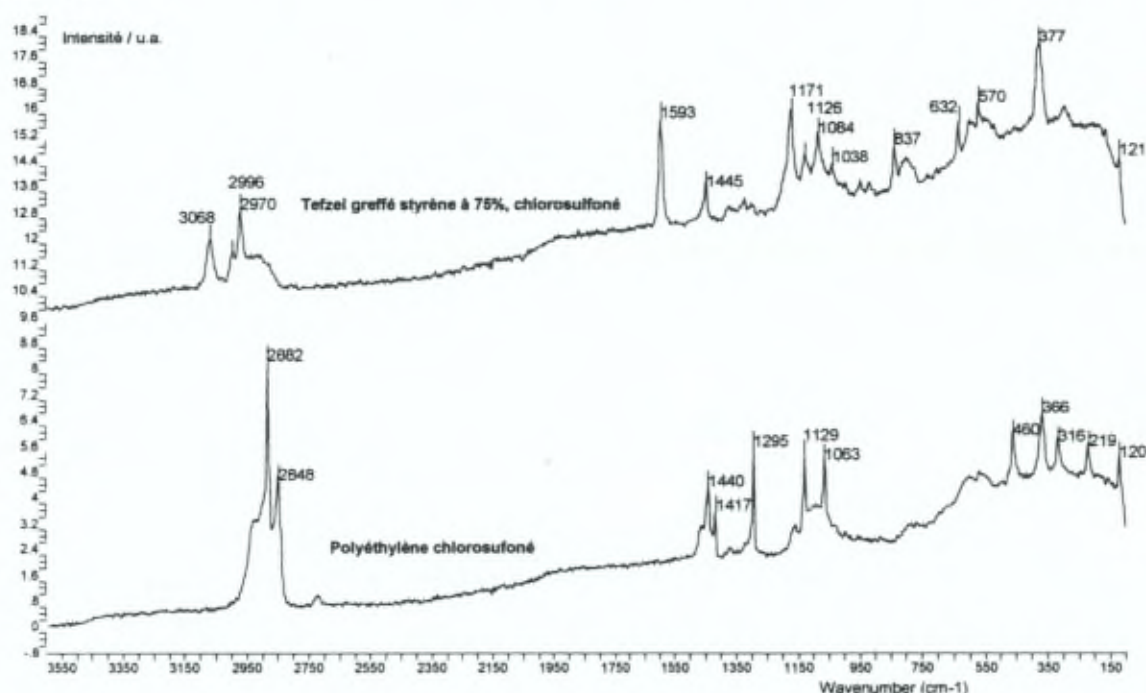


Fig. 1 Chlorosulfonation comparée entre l'ETFE - g - styrène et le polyéthylène observée par spectroscopie Raman

La comparaison des spectres Raman des échantillons chlorosulfonés dérivés du polyéthylène et de l'ETFE greffé styrène nous a permis l'identification sans ambiguïté des pics caractéristiques de la chlorosulfonation (Fig. 1 & Tab. 1).

De plus, l'étude de molécules modèles (toluène, para-toluène-chlorosulfonyle, acide para-toluène-sulfonique, para-toluène-sulfonate de sodium) a également contribué à affiner l'attribution des bandes dans le cas de l'ETFE - g - styrène.

attribution	Polyéthylène		ETFE - g - styrène	
	Raman / cm^{-1}	Infrarouge / cm^{-1}	Raman / cm^{-1}	Infrarouge / cm^{-1}
$\nu(\text{AS}) \text{SO}_2\text{Cl}$	ND	1367	ND	ND
$\nu(\text{S}) \text{SO}_2\text{Cl}$	ND	1160	ND	ND
$\nu(\text{AS}) \text{SO}_3\text{H}$	ND	1250	ND	ND
$\nu(\text{S}) \text{SO}_3\text{H}$	ND	1037 ou 1045	ND	ND
$\nu(\text{S}) \text{S}-\text{Cl}$	367	ND	377	ND
$\nu(\text{S}) \text{OH}$	ND	3500 - 3200		3500 - 3200
νCS	606 et 565	ND	632 et 570	ND
$\nu \text{C}=\text{O} (\text{COOH})$	ND	1720	ND	ND
$\nu \delta \text{ cycle ArH}$	sans objet	sans objet	1000 - 1004, 1606 - 1586	1602
$\nu \delta \text{ cycle ArSO}_2\text{Cl}$	sans objet	sans objet	1171 et 1593	1592
$\nu \delta \text{ cycle ArSO}_3\text{H}$	sans objet	sans objet	1126 et 1600	ND
substitution phényle	sans objet	sans objet	1500–1200	3027, 2000 - 1700, 1610–1580

Tab. 1 Détection des bandes de vibrations associées à la (chloro)sulfonation
(cette table n'est pas exhaustive) ND : non détectée, δ : déformation, ν : élongation

En conséquence, nous avons été capable de définir en Raman trois critères de détection de la substitution :

1. l'apparition de la bande d'élongation S-Cl à 377 ou à 367 cm^{-1} qui caractérise $\text{SO}_2\text{-Cl}$
2. le déplacement de la bande de vibration du cycle à 1002 cm^{-1} dans ArH vers 1171 cm^{-1} ou vers 1126 cm^{-1} correspondant respectivement à ArSO_2Cl et ArSO_3H .
3. le remplacement des bandes à 1603 et 1584 cm^{-1} dans ArH par une bande à 1593 cm^{-1} dans ArSO_2Cl et à 1600 cm^{-1} dans ArSO_3H .

Ces critères permettent donc de suivre avec précision la conversion des sites chlorosulfonyles en sulfonates ou en sulfonamides dans les réactions d'hydrolyse et d'amination. Comme nous l'avons remarqué, les spectres de tous les échantillons chlorosulfonés par voie chimique présentent une fluorescence élevée pour les basses énergies de vibration. Malheureusement, les divers rinçages des films (méthanol, éther, dichloroéthane, tétrahydrofurane, ...) ne permettent pas d'éviter ce problème qui est une conséquence de la présence de dérivés soufrés emprisonnés dans les films. Ce phénomène ne permet donc pas l'analyse quantitative précise des processus de transformation (sulfonation, chlorosulfonation, hydrolyse et amination).

Remarquons que l'énergie de vibration de la bande d'élongation S–Cl est plus élevée dans l'ETFE - g - styrène chlorosulfoné que dans le polyéthylène fonctionnalisé.

2. Chlorosulfonation du polyéthylène

Indépendamment du choix de la méthode de chlorosulfonation, on distingue dans les spectres infrarouges différentes bandes qui peuvent correspondre à plusieurs composés différents.

vibration de	SO ₂ Cl	SO ₂ OH	OH
nature des composés	R-SO ₂ Cl, HOSO ₂ Cl	R-SO ₃ H ClSO ₂ OH HOSO ₂ OH	R-SO ₃ H ClSO ₂ OH HOSO ₂ OH

Tab. 2 Bandes et nature chimique des composants

Nous tenterons donc dans cette discussion de comprendre quels composés interviennent dans les réactions de chlorosulfonation et de quelle manière.

En préambule à nos analyses, nous avons effectué une étude de la reproductibilité des hauteurs des bandes d'absorbances infrarouges. Celle-ci a été établie par écart type à la moyenne au cours des différents traitements pour des échantillons de même dimension. L'écart à la reproductibilité de la bande de référence à 1462 cm⁻¹ est au maximum de ± 2%. L'absorbance de cette bande ne semble pas affectée par la chlorosulfonation.

traitement	ΔA absolue SO ₂ Cl	ΔA absolue SO ₃ H	ΔA relative SO ₂ Cl	ΔA relative SO ₃ H	ΔA aire absolue OH
dichloroéthane	± 2%	± 2%	± 3%	± 3%	± 4%
éther 1 heure	± 2%	± 3%	± 2%	± 2%	± 7%
éther 20 heures	± 3%	± 3%	± 3%	± 3%	± 6%
hydrolyse	± 2%	± 2%	± 2%	± 2%	± 3%

Tab. 3 Ecart à la reproductibilité des mesures infrarouges ($A_{relative} = A(SO_2M) / A(1462)$)

La bande à 1367cm⁻¹ correspond à l'absorbance de l'élongation antisymétrique de SO dans SO₂Cl. Le polyéthylène non traité présente une absorbance faible à cette énergie (à ± 2cm⁻¹). A l'instar de quelques autres pics de faible absorbance, cette bande constitue une des empreintes du film.

2.1. Chlorosulfonation par voie photochimique

Rappelons que les films sont caractérisés par une inhomogénéité importante des produits de la chlorosulfonation. Cette hétérogénéité a été révélée par colorimétrie après hydrolyse et par spectroscopie infrarouge à transmission.

Nous pensons qu'*HCl* participe à la propagation de la propriété radicalaire en augmentant la concentration locale en radicaux $\text{Cl}\bullet$. En ajoutant au système AlCl_3 , nous pouvons à la fois produire HCl , dessécher le milieu et éviter les réactions secondaires avec la vapeur d'eau.

La présence d' HCl ou d' AlCl_3 rend les films cassants mais ne modifie pas la cinétique de chlorosulfonation. La cinétique de chlorosulfonation photochimique a été suivie pendant 6 heures et sous illumination à 254nm.

La longueur d'onde de dissociation d' HCl est de 275 nm. Dans le cas de l'utilisation des réacteurs en verre et avec les lampes qui émettent à 312 et 350nm, la dissociation d' HCl ne résulte pas de l'illumination UV.

dissociation d' HCl sous l'effet de l'émission UV

$$\text{ED}(\text{HCl}) = 432 \text{ kJ/mol} = hcN_A / \lambda$$

$$\lambda = 6.6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 6 \cdot 10^{23} / (432 \cdot 10^3) = 275 \text{ nm}$$

Les *hétérogénéités structurelles* dépendent du taux de cristallinité du film, de la puissance de la lampe et sa proximité. Ces deux derniers facteurs induisent également des déformations importantes par échauffement. Rappelons que ces hétérogénéités ont été mises en évidence par spectroscopie et par coloration. Les zones qui restent bleues après échange du cation bleu de méthylène par l'ion potassium révèlent la physisorption de la paire ionique constituée du contre-ion bleu de méthylène et du co-ion chlorure dans les domaines faiblement fonctionnalisés.

L'hétérogénéité des films a des répercussions sur le mécanisme de la cinétique de chlorosulfonation qui en devient complexe. Un palier de saturation est atteint au bout de 400 minutes environ. Le milieu réactionnel diffuse en 1 heure ($t_r = 3600\text{s}$) au travers d'un film de $50\mu\text{m}$ au départ d'une des faces. Cette détermination permet de donner une valeur approximative à t_r , le temps de rétention dans le film. Au cours de la réaction, la concentration locale en réactif SO_2Cl_2 croît. La décomposition de SO_2Cl_2 en ses radicaux $\text{SO}_2\text{Cl}\bullet$ et $\text{Cl}\bullet$ peut conduire à des transferts de propriétés radicalaires augmentant ainsi considérablement la concentration locale en espèces réactives. Dans ce cas, la diffusion des réactifs n'est pas l'étape déterminante.

En terme cinétique, nous allons nous baser sur le modèle présenté dans le chapitre consacré à la cinétique de greffage du styrène dans l'ETFE. Nous avons établi que le temps de greffage exprimé en unité réduite est donné par $\tau = D t \left(\frac{\pi}{2\lambda} \right)^2$ [1], et ici, $k = \frac{k'}{D} \left(\frac{2\lambda}{\pi} \right)^2$ où k' est une constante cinétique de réaction de pseudo premier ordre. Le coefficient de diffusion est relié au temps de rétention par $D = \frac{(2\lambda)^2}{6 t_r}$ [1]. Dans le cas d'un film de polyéthylène, le coefficient de diffusion ainsi calculé de SO_2Cl_2 – CCl_4 en supposant l'absence de réaction vaut $D = 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ sachant que $t_r = 3600\text{s}$ et $2\lambda = 50 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$.

En admettant que $k > 1$, le profil linéaire de la cinétique de chlorosulfonation est réalisé à $\tau = 0.5$. Pour cette valeur de τ , nous obtenons un temps $t = 1092\text{s}$ soit 18 minutes, ce qui est en accord avec nos conditions expérimentales. Le temps t est le temps au delà duquel la cinétique apparaît comme entièrement contrôlée par la réaction chimique. Le nombre de sites varie dès lors de manière linéaire avec le temps de chlorosulfonation.

Les mesures d'absorbance des groupes chlorosulfonés sont marquées par une erreur liée à l'hétérogénéité. Ces erreurs sont réduites dans les mesures de capacité d'échange qui sont réalisées sur des échantillons plus grands.

Par conséquent, nous concevons l'existence de zones cinétiques dans la figure ci-dessous (Fig. 2). En première approximation, la réaction chimique présente une relation linéaire en fonction du temps de chlorosulfonation. Au delà de 450 minutes, on observe un écart à la linéarité qui pourrait être dû à une dilatation des films.

Le phénomène de partition entre la solution de réactifs et le film est rapide et à l'équilibre. De ce fait, il n'apparaît pas dans nos résultats.

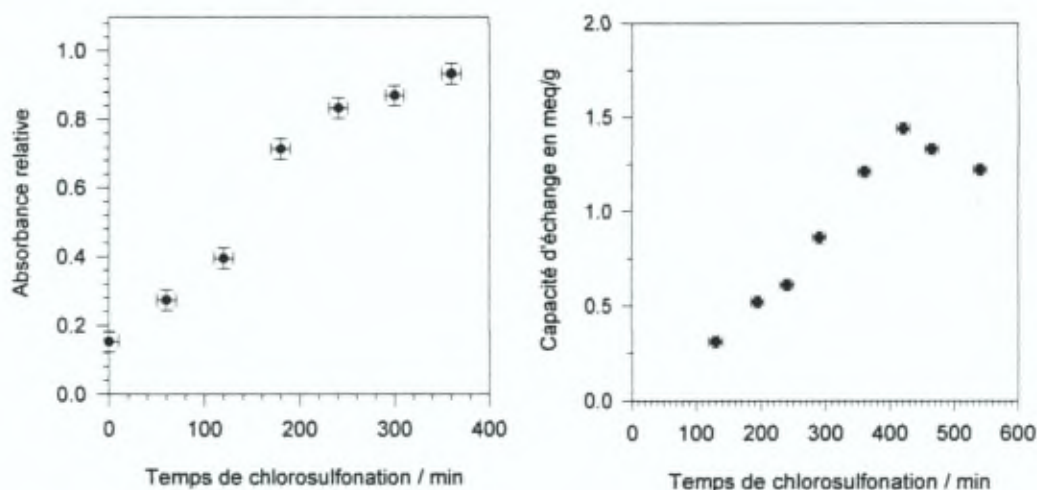


Fig. 2 Cinétique de chlorosulfonation : absorbance relative et capacité d'échange

Il est également important de rappeler que la capacité d'échange maximale atteinte par chlorosulfonation photochimique est de 2 meq/g de membrane cationique sèche, alors qu'elle est de 5 meq/g pour des échangeurs cationiques synthétisés par voie chimique. Le palier de saturation ne correspond donc pas à la fonctionnalisation totale du film. Ceci nous indique donc que, dans les conditions de chlorosulfonation, certains fragments des chaînes ne sont pas accessibles.

Comme nous le verrons dans la suite de ce travail, deux facteurs sont à l'origine de cette différence de capacité d'échange [2]. Primo les températures de réactions et de gonflement dépendent de la voie de chlorosulfonation. Les échantillons chlorosulfonés par voie photochimique sont faiblement gonflés à 273K en comparaison de ceux réalisés par voie chimique, à 323K. Secundo la réaction de chlorosulfonation chimique est nettement moins sensible à son environnement physique (taux de cris-

tallinité) que la réaction photochimique. Ces deux facteurs limitent considérablement la fonctionnalisation de la matrice par voie photochimique.

Signalons que notre étude a permis de conclure que l'éther extrait l'acide sulfurique qui est produit en cours de réaction.

Les paramètres qui régissent la chlorosulfonation de films de polyéthylène par voie photochimique sont donc :

⇒ géométrie	⇒ composition du réactif	⇒ substrat	⇒ température
taille de l'échantillon	solvant de gonflement	taux de cristallinité	
réacteur	vieillessement des réactifs		
intensité - longueur d'onde	saturation en HCl		

2.2. Chlorosulfonation par voie chimique

Les analyses spectroscopiques révèlent la présence de bandes associées à des produits secondaires de la réaction de chlorosulfonation : groupe carbonyle, groupe sulfone, etc...

La chlorosulfonation par l'acide chlorosulfonique du polyéthylène donne des films plus *homogènes* tant du point de vue spectroscopique que colorimétrique. Contrairement à la réaction photochimique, elle fonctionnalise les parties amorphes et cristallines du polyéthylène.

L'analyse des résultats de la chlorosulfonation chimique montre que l'efficacité de la réaction dépend de manière importante de la *température de réaction*. Les absorbances absolues observées à faibles températures de chlorosulfonation sont en effet entachées d'une erreur de reproductibilité élevée. En augmentant la température de réaction de 298K à 323K, l'irreproductibilité décroît. Les mesures d'absorbances relatives par rapport à une bande de la chaîne alkyl du polyéthylène présentent, au contraire, des reproductibilités élevées même à faible température. Il semble donc que l'irreproductibilité absolue des deux bandes choisies pour calculer les absorbances relatives relève du même phénomène. Nous pensons que ce phénomène trouve son origine dans l'expansion hétérogène du polymère à basse température. En effet, l'augmentation de la température permet d'une part d'accroître le taux de gonflement du polymère dans le dichloroéthane et d'autre part de modifier la vitesse de réaction et/ou le coefficient de diffusion de l'acide chlorosulfonique.

Nous avons également noté que l'effet de la *concentration en acide chlorosulfonique* dans le dichloroéthane devient négligeable pour des fractions volumiques supérieures à 50%. En effet, le temps de réaction n'est plus modifié par une augmentation de la concentration en acide dans la solution de chlorosulfonation pour de telles fractions volumiques. Nous pensons que la concentration en acide chlorosulfonique à la surface intérieure du film est fixée par la partition de l'acide entre la solution et la membrane (Fig. 3). Pour des fractions volumiques de 50% et plus, cette partition conduit à une saturation en acide chlorosulfonique à la surface de la membrane.

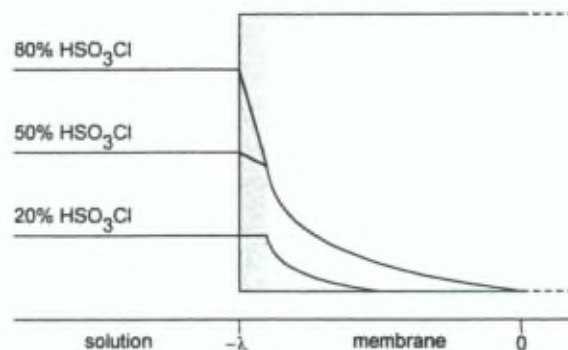


Fig. 3 Condition limite de concentration en acide chlorosulfonique dans les films en polyéthylène

L'absorbance relative mesurée relativement à 1462cm^{-1} de l'élongation antisymétrique de SO de SO_2Cl (1367cm^{-1}) présente une relation linéaire en fonction du temps de chlorosulfonation. Une relation linéaire a également été observée dans le cas de l'élongation symétrique de SO de SO_3H . La surface de la bande d'élongation OH suit également une relation linéaire après rinçage à l'éther. Elle a été mise en évidence à 303K et 313K dès le premier rinçage à l'éther (Fig. 4).

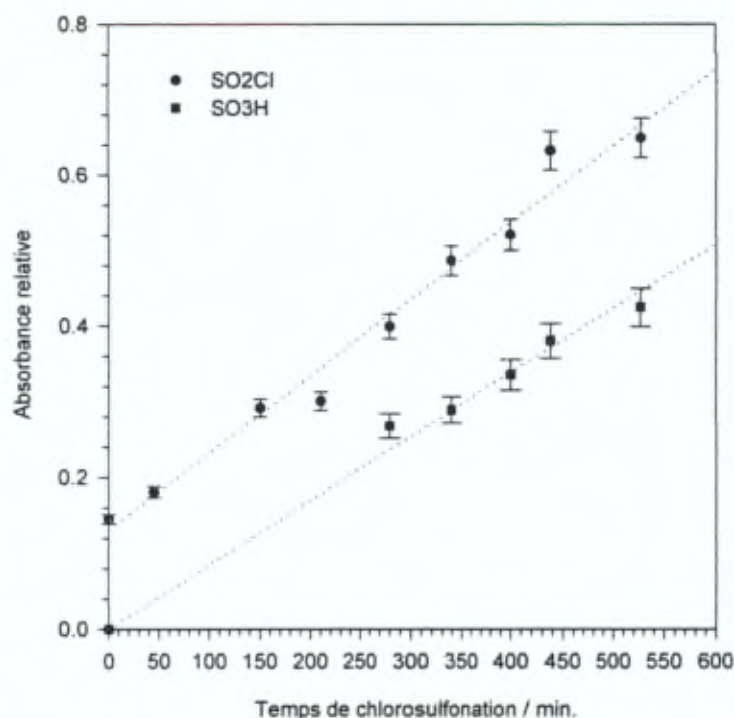
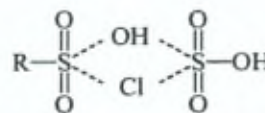


Fig. 4 Relation linéaire entre l'absorbance relative à 1462cm^{-1} des groupes SO_2Cl et SO_3H (Compte tenu des erreurs, ces deux régressions peuvent être considérées comme parallèles)

Les relations linéaires entre OH et SO_2Cl reflètent l'existence d'une espèce présentant les deux groupes. En dehors de l'acide chlorosulfonique lui-même, seule la molécule complexe (paire ionique) présidant à l'équilibre de la seconde étape peut présenter ces caractéristiques.

Nous détaillerons le rôle des solvants sur la conservation d'une molécule complexe (paire ionique) dans la suite de ce chapitre consacré à la chlorosulfonation de l'ETFE – g – styrène. (l'existence d'une telle molécule complexe ayant été mise en évidence dans la substitution électrophile des groupes phényles)



molécule complexe (paire ionique)

Rappelons que le *temps de rinçage à l'éther* modifie les absorbances des bandes antisymétriques et symétriques de SO_2M ($\text{M} = \text{OH}$ ou Cl). Au bout d'une heure, l'absorbance de l'élongation symétrique de SO_2 dans SO_2OH décroît légèrement. L'absorbance de l'élongation antisymétrique de SO_2 dans SO_2Cl a légèrement augmenté. Après 20 heures, l'absorbance de l'élongation symétrique de SO_2 dans SO_2OH croît significativement, tandis que l'absorbance de l'élongation antisymétrique de SO_2Cl diminue.

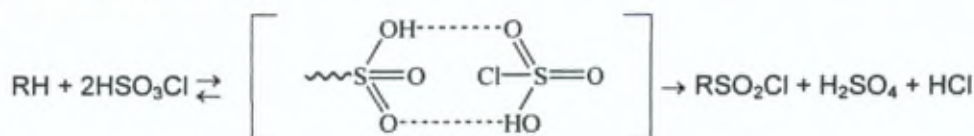
temps & traitement	A v(as) SO_2Cl	A v(as) SO_3H	A v OH
éther 1 heure	↗	↘	↘
éther 20 heures	↘	↗	↗

La diminution de l'absorbance de l'élongation SO de SO_3H au bout d'une heure de contact avec l'éther suggère une élimination d'un produit de réaction. La diminution de l'absorbance de la bande des élongations OH suite au même traitement confirme cette hypothèse. Un produit de réaction présentant ces deux fonctions est H_2SO_4 .

Pour expliquer l'accroissement d'absorbance de la bande associée à SO_2Cl , nous pouvons admettre que la réaction de chlorosulfonation passe par une deuxième étape telle que



Nous avons montré que l'acide sulfurique n'est pas extrait du film lors de l'étape de rinçage au dichloroéthane. Par ailleurs, Van Albada [3] a mis en évidence que les molécules d'acide chlorosulfonique sont associées entre elles dans un tel solvant. Nous pensons donc qu'il subsiste de l'acide sulfurique et chlorosulfonique dans le film après rinçage au dichloroéthane. L'élimination de l'acide sulfurique par le diéthyl-éther a pour effet de déplacer la réaction vers la droite. Par conséquent, l'extraction d'acide sulfurique est concomitante à la transformation de RSO_3H en RSO_2Cl . L'accroissement de l'absorbance de SO_2Cl ne peut dans ce cas s'expliquer que par une modification du coefficient d'extinction molaire de SO_2 qui est plus élevé dans la forme $\text{R-SO}_2\text{Cl}$ que dans $\text{Cl-SO}_2\text{-OH}$. Nous proposons donc le schéma suivant :



L'inversion de situation au bout de 20 heures suggère soit l'existence d'un équilibre réactionnel déplacé vers la forme $R - SO_3H$, soit une hydrolyse des groupes chlorosulfonyles dues à l'eau contenue dans l'éther.

L'effet de l'éther reste donc complexe. L'éther semble jouer un rôle sur le système (chloro)sulfoné puisqu'il modifie les absorbances et les énergies de vibrations des groupes impliqués. Il apparaît également que, lorsque la densité de sites augmente, l'importance de l'éther se réduit.

Nous n'avons pas pu mettre en évidence de relation entre la *modification de la masse* après greffage et la cinétique de chlorosulfonation. Evidemment, nous observons globalement un faible accroissement de la masse finale par rapport à la masse initiale. Cette absence de relation démontre que le film se dégrade en cours de réaction et affecte la pondération résultant de la stœchiométrie de la substitution d'un hydrogène de RH par un SO_2Cl .

L'hydrolyse de la fonction chlorosulfonyle a révélé qu'il subsiste toujours une fraction de groupes non hydrolysables. Nous pensons que ce phénomène résulte d'une distribution hétérogène des groupes chlorosulfonyles dans un environnement fortement hydrophobe. L'hydrophylisation par hydrolyse n'est pas suffisante pour compenser les forces hydrophobes qui isolent ainsi de nombreux sites. Cette propriété particulière de la chlorosulfonation chimique du polyéthylène ne permet cependant pas de conclure à la mauvaise qualité des membranes. Rien ne nous permet de supposer que ces sites non hydrolysés sont susceptibles de se modifier lorsque la membrane sera placée en condition de fonctionnement.

3.Chlorosulfonation de l'ETFE – g – styrène par voie chimique

La chlorosulfonation de cycle phényle a été étudiée précédemment sur le polystyrène [4-5]. La réaction semble être composée de deux étapes :

- ⇒ une substitution électrophile rapide du cycle phényle
- ⇒ une substitution nucléophile du OH par le Cl du groupe SO_2- , à l'équilibre.

La deuxième étape de réaction présente une forte dépendance de la polarité du solvant. La décroissance importante de la bande OH que nous avons observée en infrarouge à transmission pourrait être expliquée par l'élimination de la forme H_2SO_4 seule. Nous adoptons ici les explications avancées par Van Albada [3] pour la sulfonation et la chlorosulfonation consécutive.

La conversion des cycles est totale dans les limites de détection. Après hydrolyse, nous avons remarqué que le spectre Raman présente une faible émission à $1002cm^{-1}$, émission inexistante lorsque les films ne contiennent pas de réticulant. Nous avons donc légitimement attribué cette bande à l'émission des divinylbenzènes, ce qui coïncide avec les spectroscopies sur polystyrène et polystyrène sulfonate Dowex ®.

Signalons que nous n'avons relevé aucune différence de réactivité entre les matrices Nowoflon et Tefzel greffées. Toutefois, des films faiblement greffés présentent des difficultés de fonctionnalisation. Seule la technique Raman a été capable de mettre en évidence ce phénomène.

La spectroscopie Raman a également permis de détecter les bandes de vibrations à 1171 et 1126 cm^{-1} correspondant à des vibrations du cycles des formes respectivement chlorosulfonées et sulfonées. Ces bandes correspondent aux déplacements de la bande de vibration à 1000 cm^{-1} en absence de traitement. Les films ont été analysés après rinçage dans le dichloroéthane. Cette observation nous indique que la réaction est soit incomplète soit qu'il subsiste des molécules complexes.

Des travaux antérieurs menés au laboratoire (A. Wang, à paraître) ont suggéré que l'éther en tant que solvant permet de déplacer la deuxième réaction vers la forme chlorosulfonée (B Fig. 5). Cependant, dans le polyéthylène, l'éther joue un rôle non négligeable dans l'extraction de l'acide sulfurique. C'est donc la localisation de la molécule d'acide sulfurique qui déterminera si la réaction procède effectivement en deux étapes dont la seconde serait à l'équilibre.

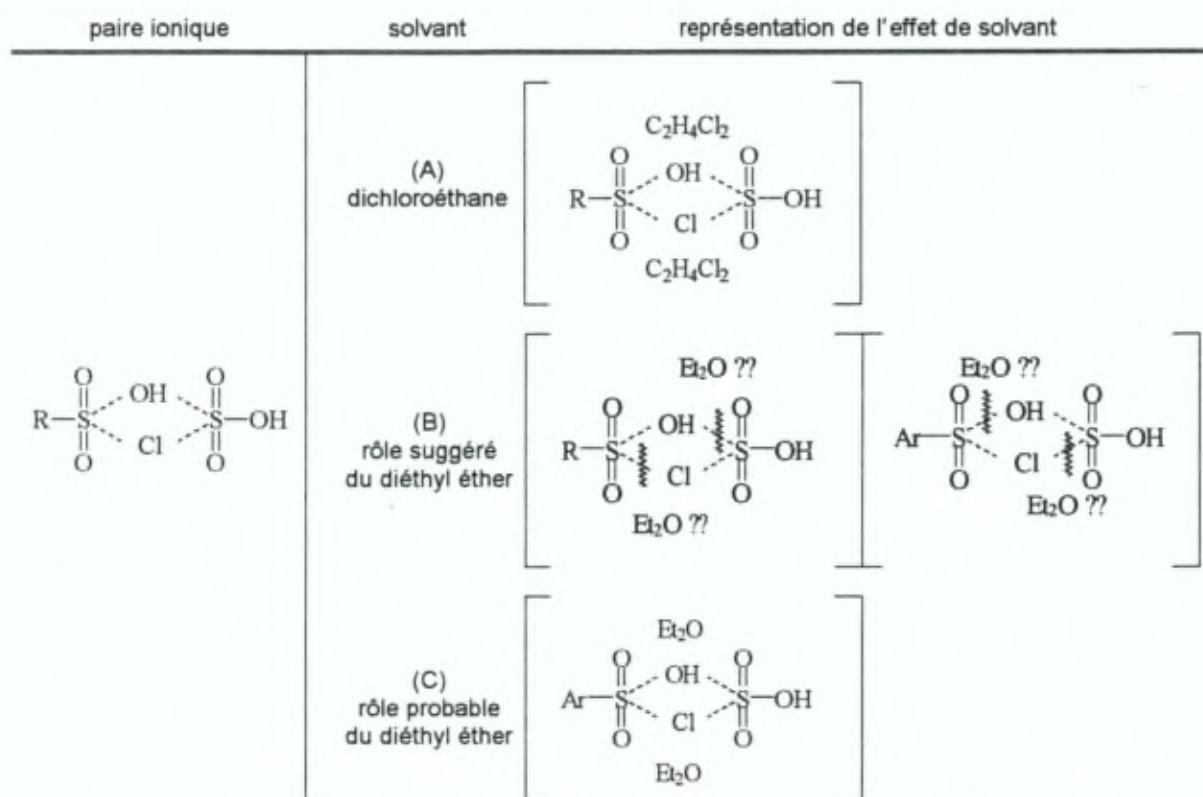


Fig. 5 Représentation schématique d'une molécule complexe formée de deux molécules d'acides chlorosulfoniques et des effets de solvants sur la stabilité de la molécule complexe

Rappelons que VanAlbada [3] suggère différents mécanismes de sulfonation des cycles dans lesquels il compare les effets des solvants polaires ou non et capables ou non de former des ponts hydrogènes entre eux ou avec les molécules d'acides chlorosulfoniques.

Notre méthode de chlorosulfonation, utilisant le dichloroéthane comme solvant, nous rapproche du cas d'un solvant polaire incapable de former des ponts H comme le dichlorométhane (A Fig. 5).

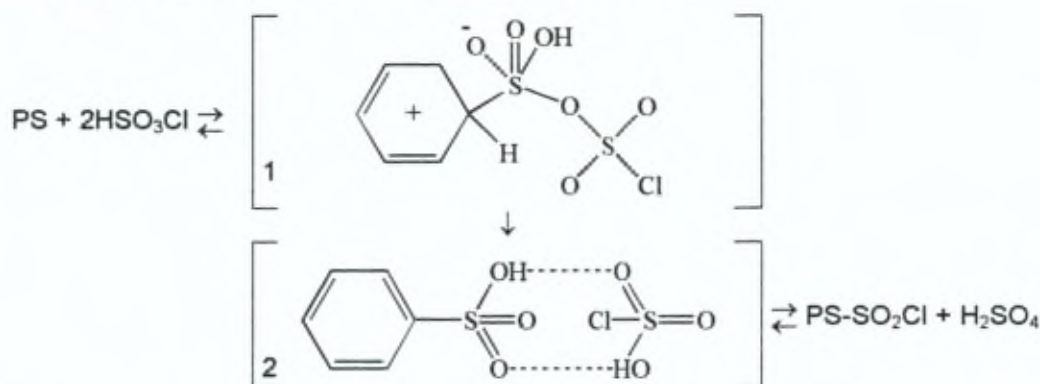
Compte tenu des propriétés des différents solvants (Tab. 4), nous pensons que l'éther stabilise la molécule complexe à l'instar du dichloroéthane (C Fig. 5). Dans ces conditions, il est normal de détecter des groupes SO_3H qui resteraient impliqués dans la paire. L'éther permet cependant d'éliminer l'acide sulfurique qui n'est pas soluble dans le dichloroéthane sous forme d'entité non dissociée. Dans ces conditions, l'équilibre de la seconde réaction est déplacée vers la droite.

composé	μ / D	ϵ	T de ϵ
toluène	0.36	2.379	25°C
diéthyl éther	1.15	4.34	20°C
dichlorométhane	1.60	9.08	25°C
dichloroéthane	2.06	10.36	25°C
méthanol	1.70	32.63	25°C

De manière générale, en absence de ponts hydrogènes, la constante diélectrique ϵ croît avec le moment dipolaire. En présence de ponts hydrogènes, les molécules individuelles s'associent de sorte que l'on relève un accroissement important de la constante diélectrique.

Tab. 4 Constante diélectrique et moment dipolaire

En conclusion, nous proposons le schéma réactionnel suivant



Comme le montrent les photographies après hydrolyse, le polystyrène forme des micro-domaines dans la matrice. Pour des taux de greffage faibles, ils sont isolés. Les solvants de chlorosulfonation et d'hydrolyse n'agissent que sur la phase polystyrène.

4. Références

- [1] J.P. Brun, *Procédés de séparation par membranes*, Masson (1989)
- [2] A. Nersasian, P.R. Johnson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9** (1965) 1653
- [3] R.H. Wiley, T.K. Venkatachalam, *J. Polym. Sci. Part A*, **3** (1965) 1063
- [4] R.H. Wiley, *J. Polym. Sci.*, **4** (1966) 1892
- [5] M.P. van Albada, H. Cerfontain, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, (1977) 1548 & 1557

6

ECHANGE

génération des sites ioniques

I. HYDROLYSE (MEC)

1. Faits expérimentaux sur polyéthylène
2. Faits expérimentaux sur l'ETFE greffé styrène
3. Cinétique d'hydrolyse sur polyéthylène
4. Cinétique d'hydrolyse sur ETFE greffé styrène
5. Caractéristiques particulières de l'hydrolyse sur polyéthylène
6. Effets du contre-ion sur le groupe sulfonate
7. Taux de gonflement dans les membranes cationiques
8. Références

II. DISCUSSION DES CARACTÉRISTIQUES DE L'HYDROLYSE

1. Mécanisme d'hydrolyse dans l'ETFE greffé styrène
2. Mécanisme d'hydrolyse dans le polyéthylène
3. Effets des contre-ions
4. Hydratation des membranes
5. Références

III. AMINATION ET QUATERNISATION (MEA)

1. Introduction
2. Amination du polyéthylène chlorosulfoné par voie photochimique
3. Amination du polyéthylène chlorosulfoné par voie chimique
4. Quaternisation
5. Capacités d'échange
6. Dégradation des échangeurs anioniques
7. Références

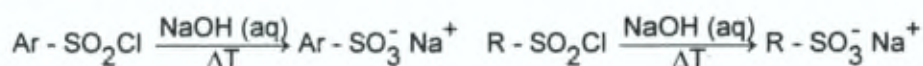
I. HYDROLYSE

SYNTHESE DE MEMBRANES ECHANGEURS CATIONIQUES

L'hydrolyse de la fonction chlorosulfonyle conduit à la formation de sites cationiques qui transforment la membrane en un échangeur de cations (MEC). La procédure expérimentale suivante est appliquée aux échantillons chlorosulfonés issus des expériences de chlorosulfonation réalisées précédemment sur les matrices en polyéthylène et en ETFE greffé styrène.

gonflement	aucun
réactif	NaOH (aq) 1 mol l ⁻¹
température	333K
temps de réaction	variable
rinçage	eau et méthanol
caractérisation	IR et Raman et électrochimie

Rappelons que la réaction d'hydrolyse se déroule sur les substrats aromatiques et aliphatiques chlorosulfonés de la manière suivante :



1. Faits expérimentaux sur le polyéthylène

Le spectre infrarouge des échantillons issus de la chlorosulfonation du polyéthylène après hydrolyse présente les elongations antisymétriques et symétriques des groupes SO₂Cl, SO₃H et SO₃Na (Fig. 1). Les films ont été rincés au méthanol avant la prise de spectre infrarouge.

L'hydrolyse de la fonction chlorosulfonyle est révélée par la réduction de la bande à 1370cm⁻¹, elongation antisymétrique de SO dans SO₂Cl, et par le développement des bandes d'elongations antisymétrique et symétrique de SO₃⁻ Na⁺ respectivement centrées sur 1250-1245 et 1045-1037cm⁻¹. Une analyse attentive de la bande d'elongation SO₃⁻ montre une levée de dégénérescence qui est due, comme nous le verrons, à la présence du cation sodique.

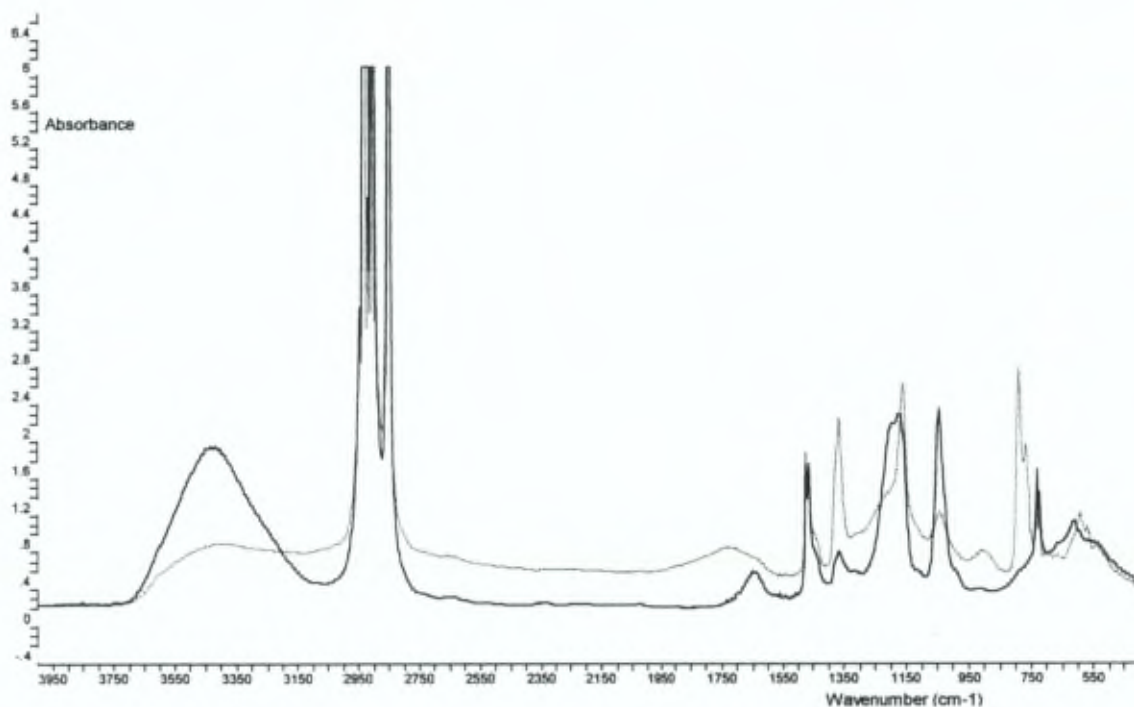


Fig. 1 Détection de l'hydrolyse par infrarouge à transmission
(la ligne pointillée correspond à l'échantillon de polyéthylène chlorosulfoné)

De plus, l'absorbance des elongations ($3700 - 3000\text{cm}^{-1}$) et déformation OH (1640cm^{-1}) augmente considérablement en réponse à l'hydratation des sites ioniques générés.

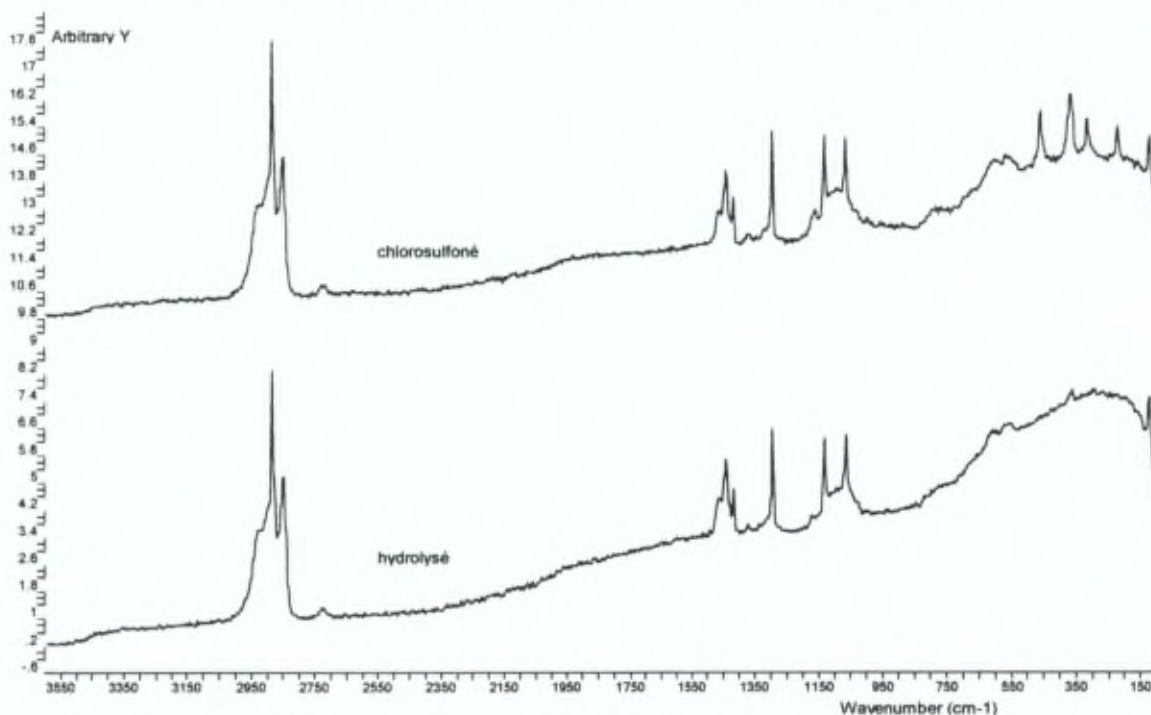


Fig. 2 Détection de l'hydrolyse par Raman sur polyéthylène

L'hydrolyse est détectée en Raman uniquement par la disparition de la bande d'élongation S-Cl, à 366cm^{-1} (Fig. 2). Remarquons que les trois pics situés de part et d'autre de cette bande dans le spectre de l'échantillon chlorosulfoné correspondent au solvant de rinçage, le CCl_4 .

2. Faits expérimentaux sur l'ETFE - g - styrène

La caractérisation analytique par spectroscopie infrarouge de l'hydrolyse de films ETFE greffé styrène et chlorosulfonés est rendue délicate par la forte absorption des vibrations CF d'une part et à cause de l'absorption de l'eau liquide d'autre part (Fig. 3). Afin de réduire le contenu en eau, nous avons séché les membranes sous vide (10mm Hg) et à 80°C . Les spectres infrarouges révèlent encore une présence d'eau importante alors que les mesures de masses d'échantillons tendent vers une valeur constante. L'augmentation de la température conduit à une dégradation des films qui deviennent extrêmement fragiles. Relevons toutefois la bande à 1650cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformation OH.

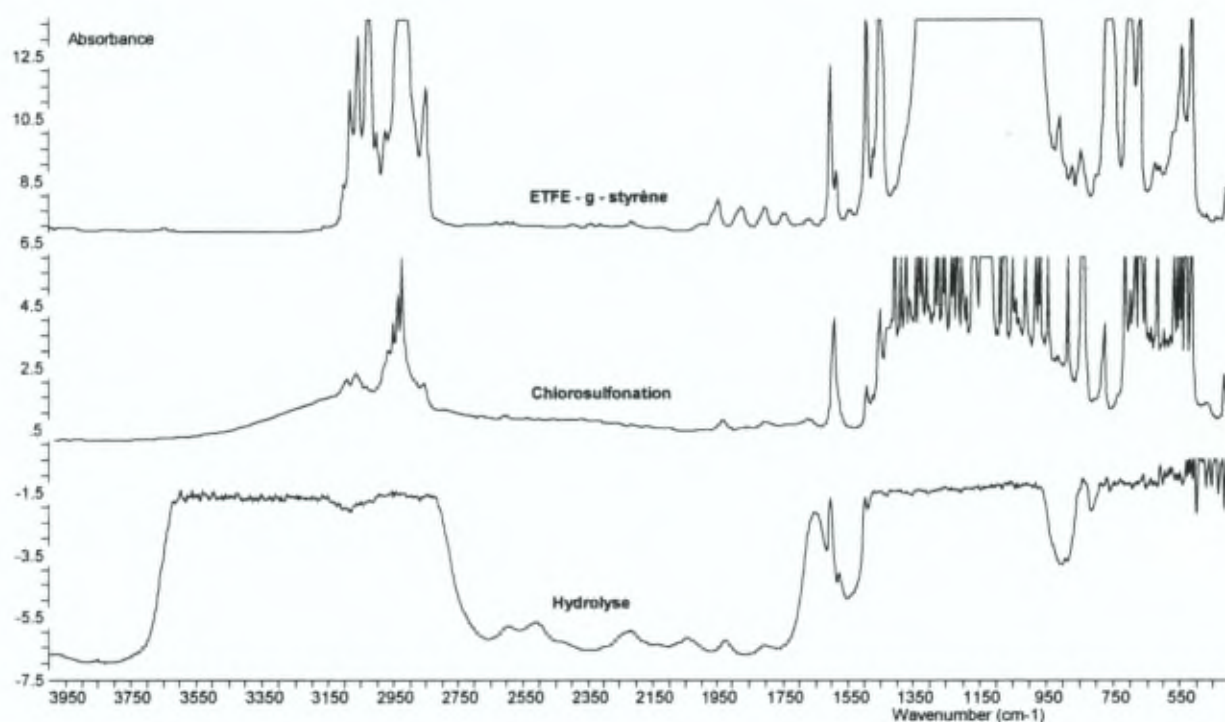


Fig. 3 Spectre infrarouge de l'hydrolyse de l'ETFE greffé styrène chlorosulfoné

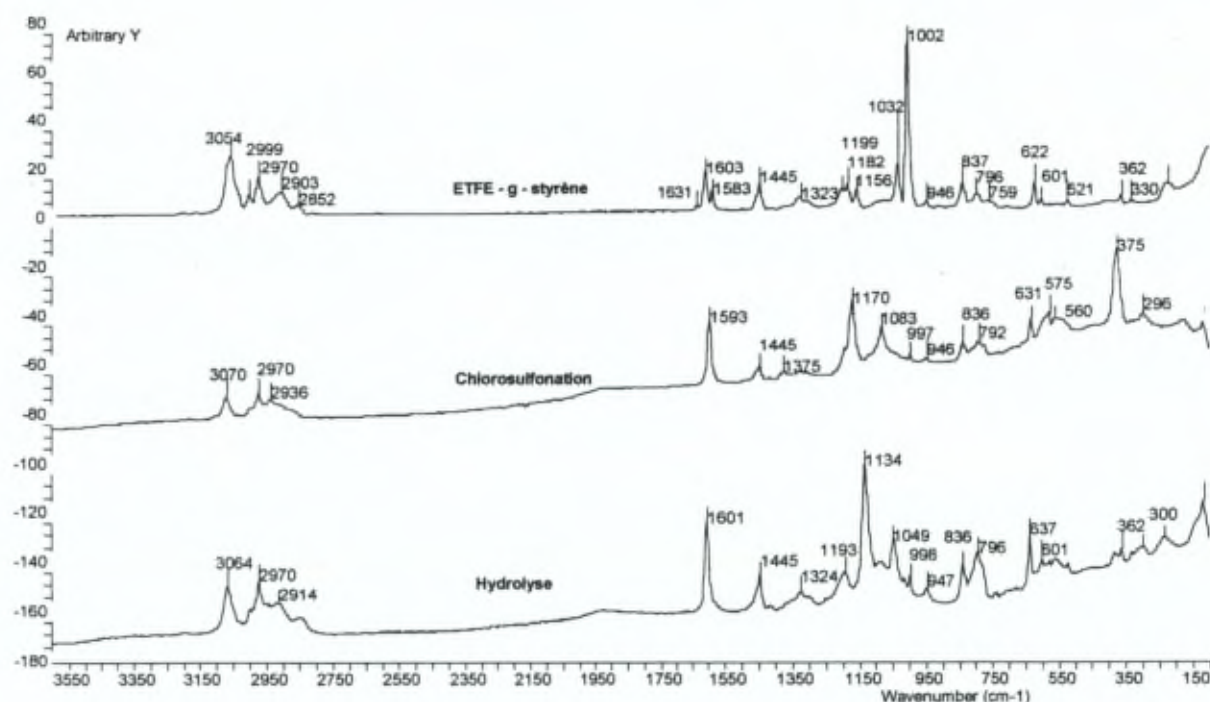


Fig. 4 Spectre Raman de l'hydrolyse de l'ETFE greffé styrène chlorosulfoné

Comme nous l'avons déjà observé dans l'étude du greffage et de la chlorosulfonation du styrène, la spectroscopie Raman permet une caractérisation plus détaillée des effets de la réaction d'échange qui vise à convertir un groupe chlorosulfonyle en un groupe sulfonate. L'hydrolyse décroît légèrement la fluorescence des échantillons (Fig. 4). Nous ne reviendrons plus sur les différences spectroscopiques entre les échantillons greffés styrène et les échantillons chlorosulfonés. Rappelons cependant les caractères suivants

énergie / cm^{-1}	résultats de la chlorosulfonation
1593	correspond à la vibration du cycle à 1602cm^{-1} dans le polystyrène non traité
1170	correspond au déplacement de la bande phényle à 1000cm^{-1} dans le polystyrène non traité
1100 - 946	information structurelle sur l'ETFE et le polystyrène
1450 - 1200	modification morphologique des bandes par la présence des vibrations SO
850 - 750	vibrations CH hors du plan
650 - 500	bandes complexes associées aux vibrations CS
375	vibration d'élongation S-Cl

Tab. 1 Energies Raman principales de la chlorosulfonation de l'ETFE - g - styrène

L'hydrolyse induit une modification de l'allure des bandes associées aux vibrations CH, entre autre du point de vues des intensités relatives. La bande à 3064cm^{-1} reflète la présence des CH aromatiques. La bande à 1601cm^{-1} correspond à la bande située à 1593cm^{-1} dans la forme chlorosulfonée. La morphologie des bandes comprises entre 1450 et 1200cm^{-1} se modifie sans doute par la conversion des chlorosulfonyles en sulfonates. La bande phényle est déplacée de 1170 vers 1134cm^{-1} . Ce déplacement a également été relevé dans l'étude spectroscopique des molécules modèles : le toluène, le toluène para-chlorosulfonyle et le para-sulfonate de toluène. On observe également sans ambiguïté une bande à 998cm^{-1} qui a déjà été détectée dans la forme chlorosulfonée. Il s'agit sans doute de cycles phényles non convertis par chlorosulfonation. A l'instar des vibrations d'élongations CH, les vibrations CH hors du plan du cycle entre 850 et 750cm^{-1} sont également affectées par l'hydrolyse. La zone des vibrations CS reste difficile à interpréter comme dans le cas de la chlorosulfonation. Enfin, l'hydrolyse se manifeste de manière spectaculaire par la disparition presque totale de la bande S-Cl à 375cm^{-1} .

3.Cinétique d'hydrolyse sur polyéthylène (chlorosulfoné par voie chimique)

Les hauteurs de pics en Raman et en infrarouge à transmission ont été évaluées par rapport à la ligne de base voisine de ces pics. Les valeurs d'absorbance ou d'intensité relatives sont calculées par le rapport des hauteurs ainsi déterminées de deux pics.

La nature des spectres infrarouges et Raman permet une analyse aisée de l'hydrolyse du *polyéthylène chlorosulfoné*. Rappelons que nos études spectroscopiques de la chlorosulfonation ont révélé la présence de groupes $\text{R-SO}_2\text{Cl}$ et RSO_3H dont les concentrations dépendent de la méthode de synthèse. En infrarouge à transmission, la cinétique d'hydrolyse est caractérisée par la disparition des bandes 1365 et 1159cm^{-1} associées à SO_2Cl et le développement des bandes SO_3H à 1200 et 1037cm^{-1} (Fig. 5). Comme on peut le constater, la bande symétrique SO de SO_3 voit son maximum d'énergie augmenter en cours de réaction d'hydrolyse de 1038 vers 1045cm^{-1} . Une étude approfondie de ce phénomène nous a conduit à observer que le déplacement de la bande dépend du temps de chlorosulfonation et évidemment du groupe chimique considéré soit SO_3H ou SO_3Na (Tab. 2). L'effet du déplacement est toutefois indépendant des autres conditions de chlorosulfonation. Nous avons choisi de réaliser l'hydrolyse dans les conditions standards soit $\text{NaOH } 1\text{mol l}^{-1}$, 333K , 12 heures.

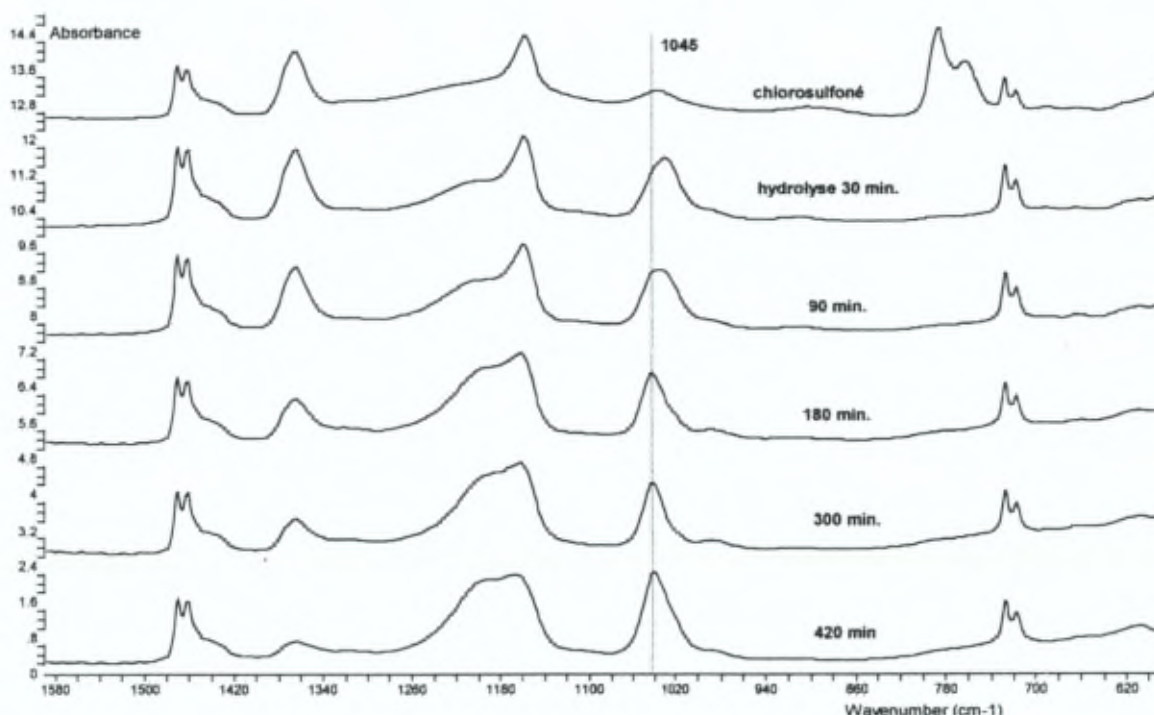


Fig. 5 Spectres infrarouges à transmission de la cinétique d'hydrolyse du PEHD chlorosulfoné

Pour des temps de chlorosulfonation courts, l'hydrolyse a pour effet de déplacer la bande symétrique SO de 1050 vers 1035 cm^{-1} , tandis que pour des temps de chlorosulfonation élevés, l'énergie croît de 1038 vers 1045 cm^{-1} (Tab. 2)

temps de chlorosulfonation / min	énergie de SO_3^- / cm^{-1}		énergie de SO_3^- / cm^{-1}	
	chlorosulfonation à 303K		chlorosulfonation à 313K	
échantillons	chlorosulfoné	hydrolysé	chlorosulfoné	hydrolysé
45	1050	1035	1050	1033
527	1038	1045	1037	1045

Tab. 2 Effet du temps de chlorosulfonation et de l'hydrolyse sur la position de la bande symétrique SO de SO_3M

La bande d'élongation antisymétrique SO de SO_3^- devient d'autant plus large que le temps d'hydrolyse croît. Ainsi à la décroissance de la bande de vibration symétrique SO de SO_2Cl se superpose la bande de l'élongation antisymétrique SO de $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ ($\text{M} = \text{H}^+$ et Na^+) laquelle peut se dédoubler par levée de dégénérescence à cause de la présence du contre-ion. La zone comprise entre 1260 et 1100 cm^{-1} présente une bande large dans laquelle on distingue donc au moins deux pics. Nous supposons que la contribution de la bande symétrique de SO_2Cl devient faible en cours de réaction puisqu'elle suit la décroissance de l'absorbance de la bande d'élongation antisymétrique SO de SO_2Cl . Une telle contribution empêche une étude de la levée de dégénérescence de SO_3^- . Signalons toutefois qu'une hydrolyse totale n'a jamais été observée.

Les spectres Raman de l'hydrolyse du polyéthylène chlorosulfoné ne sont caractérisés que par la disparition de la bande à 365 cm^{-1} qui correspond à l'élongation S-Cl (Fig. 6). L'hydrolyse conduit aussi au développement des bandes d'élongations et de déformation OH dont la morphologie dépend éga-

lement des caractéristiques des matrices. Nous nous limiterons par la suite à une étude de l'hydratation des films sans entrer dans une analyse détaillée des bandes d'absorption OH.

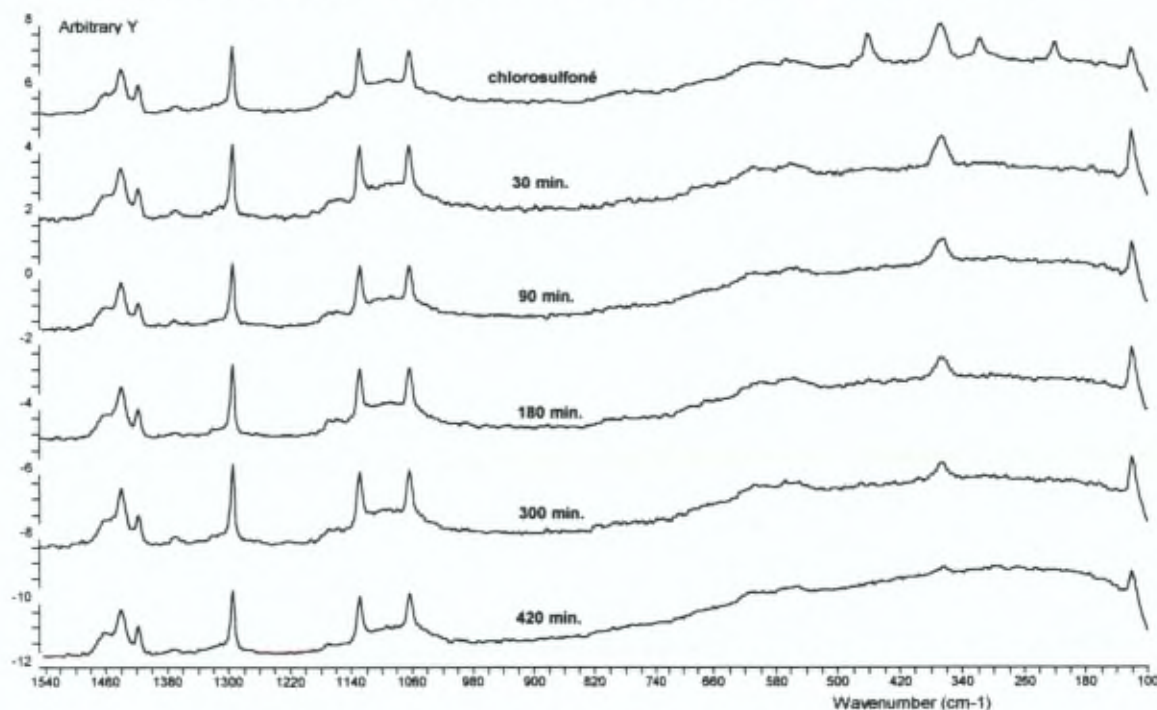


Fig. 6 Spectres Raman de la cinétique d'hydrolyse du PEHD chlorosulfoné

La cinétique d'hydrolyse est étudiée en observant la disparition de la bande infrarouge à 1367cm^{-1} et de la bande Raman à 365cm^{-1} correspondant respectivement à l'élongation antisymétrique SO et à l'élongation S-Cl dans SO_2Cl . L'absorbance infrarouge est mesurée par rapport à l'absorbance de la bande à 1472cm^{-1} . Cette absorbance relative et l'émission Raman décroissent linéairement en fonction de la racine carrée du temps (Fig. 7).

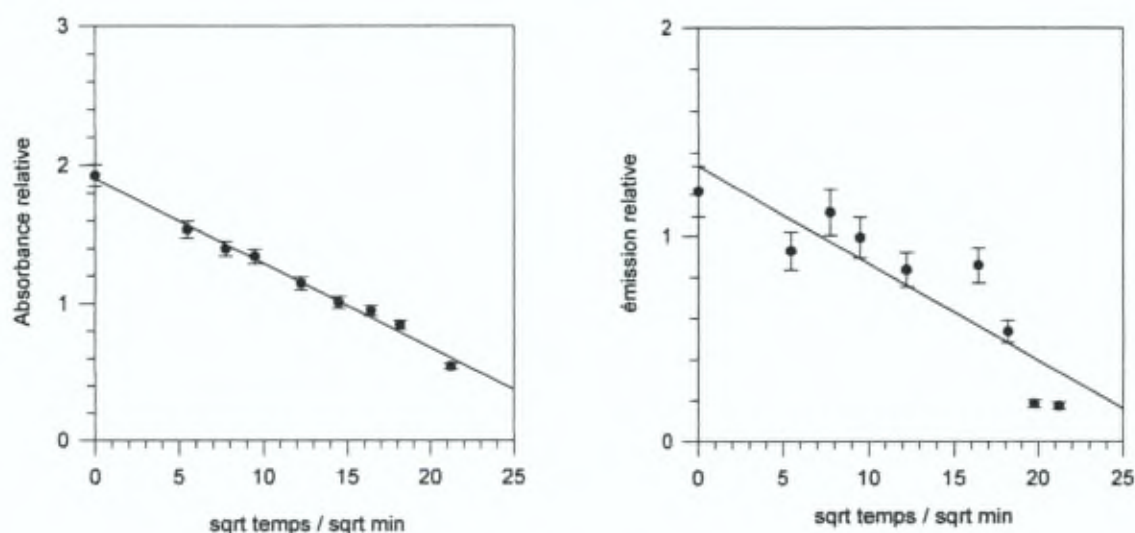


Fig. 7 Cinétique d'hydrolyse du polyéthylène chlorosulfoné suivie par FTIR (gauche : 1367cm^{-1}) et FT-Raman (droite : 365cm^{-1})

4. Cinétique d'hydrolyse sur l'ETFE g styrène

Grâce aux avantages de la spectrométrie Raman, nous avons pu suivre directement la réaction d'hydrolyse des films en ETFE greffés styrène et chlorosulfonés dans le compartiment d'illumination. Indépendamment des résultats que nous avons obtenus, ce dispositif devrait être amélioré afin d'augmenter la diffusion de la lumière et particulièrement le rapport signal-bruit. En effet, lors d'une mesure directe de la réaction, on ne peut allonger indéfiniment le temps de mesure dans le but d'améliorer le rapport signal-bruit. Dans les expériences présentées ci-dessous, le temps d'acquisition est de 30 minutes ; les spectres sont relevés toutes les 30 minutes.

A température ambiante, ces mesures démontrent que la réaction d'hydrolyse de l'ETFE greffé styrène à 80% et chlorosulfoné est lente. Cette réaction reste incomplète après 24 heures à température ambiante

Ces mesures (Fig. 8) révèlent sans ambiguïté

1. le déplacement de la bande à 1593cm^{-1} vers 1601cm^{-1}
2. le remplacement de la bande à 1170cm^{-1} vers 1130cm^{-1}
3. la disparition partielle de la bande à 375cm^{-1} pour faire place aux deux bandes à 375 et à 362cm^{-1}

La bande à 1130cm^{-1} est généralement observée à 1134cm^{-1} sur les échantillons ayant subi une conversion totale.

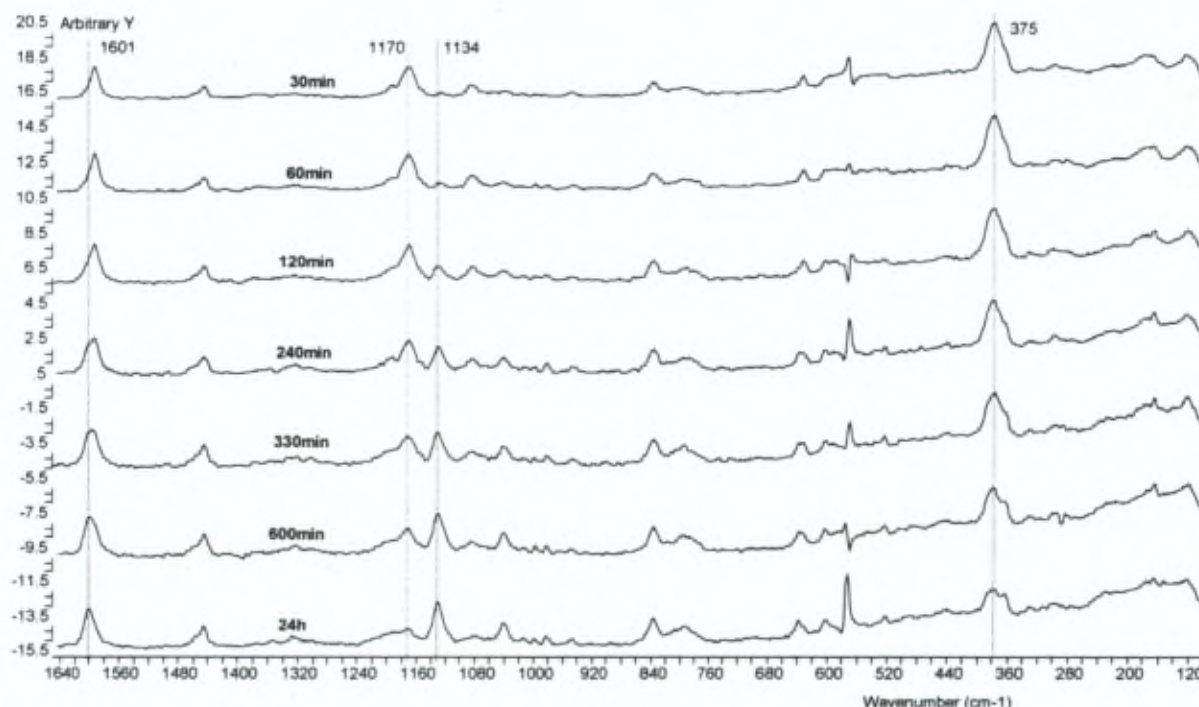


Fig. 8 Spectres Raman de l'hydrolyse de l'ETFE-g-styrène chlorosulfoné

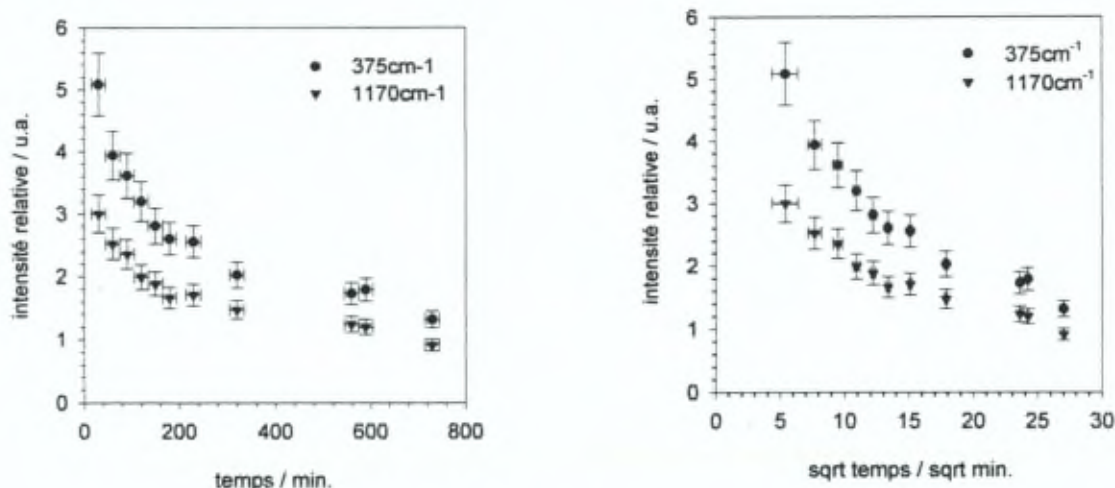


Fig. 9 Processus d'hydrolyse de l'ETFE - g - styrène chlorosulfoné en fonction du temps et de la racine carrée du temps

L'analyse qualitative des spectres révèle un ralentissement cinétique et une conversion difficile de tous les chlorosulfonyles. Il semble également évident que le contrôle du mécanisme réactionnel d'hydrolyse change en cours de réaction (Fig. 9). L'utilisation du protocole expérimental exposé ci-dessus, ainsi que les conditions d'échantillonnage sont responsables de l'absence d'un point expérimental au temps zéro.

5. Caractéristiques particulières de l'hydrolyse sur polyéthylène

La modification du mécanisme d'hydrolyse en cours de réaction ne nous permet pas d'effectuer une étude pertinente d'éventuelles caractéristiques particulières de cette réaction dans l'ETFE - g - styrène. Nous nous sommes donc limités à l'étude du polyéthylène.

5.1. Effet de la température de chlorosulfonation

Lors de l'étude de la chlorosulfonation chimique du polyéthylène en fonction de la température, nous avons noté un certain nombre de caractéristiques particulières. Entre autre, nous avons remarqué qu'à 303K pour des temps de réaction de 500 minutes maximum, l'hydrolyse ne conduit pas à une diminution significative de l'absorbance relative de la bande antisymétrique de SO_2Cl dont les valeurs sont $A(1367)/A(1462) \leq 0.30$ (Fig. 10). Par contre à 313K, l'hydrolyse modifie effectivement l'absorbance de la bande du groupe chlorosulfonyle pour peu que celle-ci présente une absorbance relative $A(1367)/A(1462) \geq 0.25$ (Fig. 10). La valeur du rapport $A(1370)/A(1462)$ en absence de chlorosulfonation est de 0.15. Il est donc indéniable que les échantillons hydrolysés présentent une fraction molaire de sites non convertis, indépendamment de la température de chlorosulfonation.

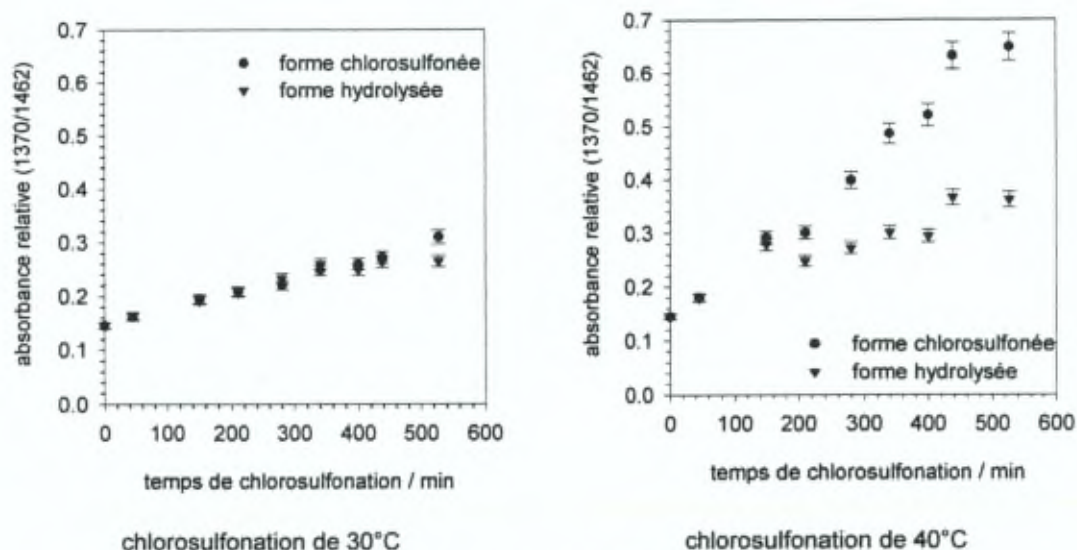


Fig. 10 Effet de la température de chlorosulfonation sur la réaction d'hydrolyse

5.2. Chlorosulfonation photochimique versus chlorosulfonation chimique

L'hydrolyse des films chlorosulfonés par méthode soit chimique soit photochimique conduit à quelques différences dans le spectre infrarouge. Les films réalisés par voie chimique présentent une double bande de déformation OH centrée sur 1641cm^{-1} (Fig. 11) particulièrement visible dans le cas d'un échange par l'ion Cs^+ . Il pourrait également s'agir d'une structure acide carboxylique.

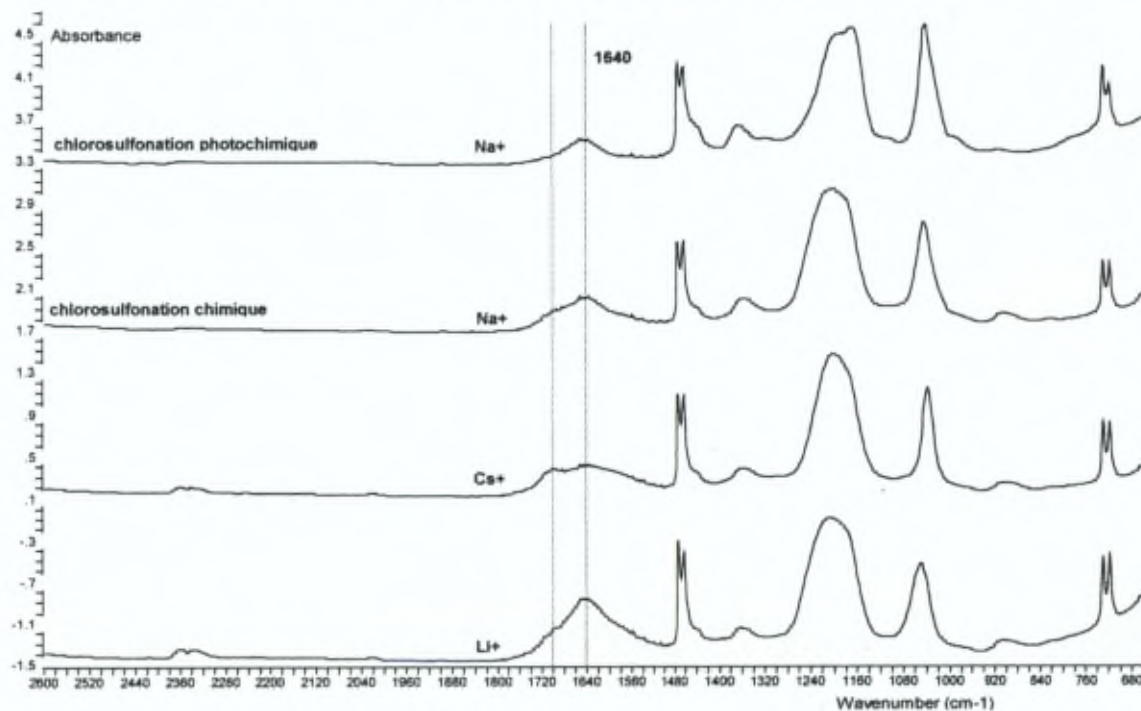


Fig. 11 Méthodes de chlorosulfonation du polyéthylène - effet sur l'hydrolyse et le contre-ion

De plus, la forme de la bande antisymétrique SO_3^- semble légèrement différente selon les deux méthodes de chlorosulfonation. Compte tenu de sa complexité, nous ne tenterons aucune évaluation quantitative par déconvolution. La vibration symétrique SO_3^- présente une absorbance équivalente à celle de la bande antisymétrique SO_3^- pour les échantillons chlorosulfonés par voie photochimique. Au contraire, suite à une chlorosulfonation chimique, l'absorbance de la bande symétrique est inférieure à celle de la bande antisymétrique.

Remarquons que par voie photochimique, il apparaît une plus forte levée de dégénérescence que par voie chimique. La bande d'élongation S-OH à 907cm^{-1} est à peine apparente par voie photochimique alors qu'elle est présente dans les spectres des films réalisés par voie chimique. Sa valeur d'absorbance dépend de la nature du contre-ion.

6.Effet du contre-ions sur le groupe sulfonate dans le polyéthylène

L'effet de la nature du contre-ion a déjà fait l'objet de nombreuses études dans le cas des membranes à matrices fluorées et greffées styrène [1-2] dont nous reprendrons quelques résultats dans la discussion. Nous nous limiterons donc à l'étude de ces effets dans les matrices en polyéthylène dont les travaux font défauts.

Compte tenu de la complexité de la bande d'élongation antisymétrique, nous avons analysé l'effet de la nature du contre-ion sur la position de la bande d'élongation symétrique SO du SO_3^- . Comme nous le verrons par la suite, l'hydratation des membranes ou taux de gonflement est fortement influencée par la température et la nature du cation.

1. Dans le cas des échantillons à capacité d'échange élevée ($\text{CE} > 1\text{meq/g}$), l'énergie de la bande symétrique SO_3^- croît selon la séquence Cs-K-Na-Li, comme attendu par le rapport Z^2/r qui révèle l'effet de la polarisation sur le site sulfonate (Fig. 12 et Tab. 3). Nous avons également observé que l'aire de la bande OH croît selon la même séquence ce qui reflète une augmentation du nombre de molécules d'eau de la coque d'hydratation des chaque ion.
2. Pour des capacités d'échanges faibles ($\text{CE} < 0.5\text{ meq/g}$), l'énergie de la bande symétrique SO_3^- se déplace peu bien que la séquence Cs-K-Na-Li puisse être décelée (Tab. 3). Cependant, la variation de l'aire de la bande OH ne respecte pas cette séquence.
3. Typiquement, l'énergie de la bande symétrique et antisymétrique SO de SO_3^- varie en fonction du contre-ion sur près de 10cm^{-1} mais ne dépend pas de la durée comprise entre 2 et 24 heures ou de la température d'hydratation (Fig. 12). Le lien S-OH se renforce légèrement en passant du Cs au Li.

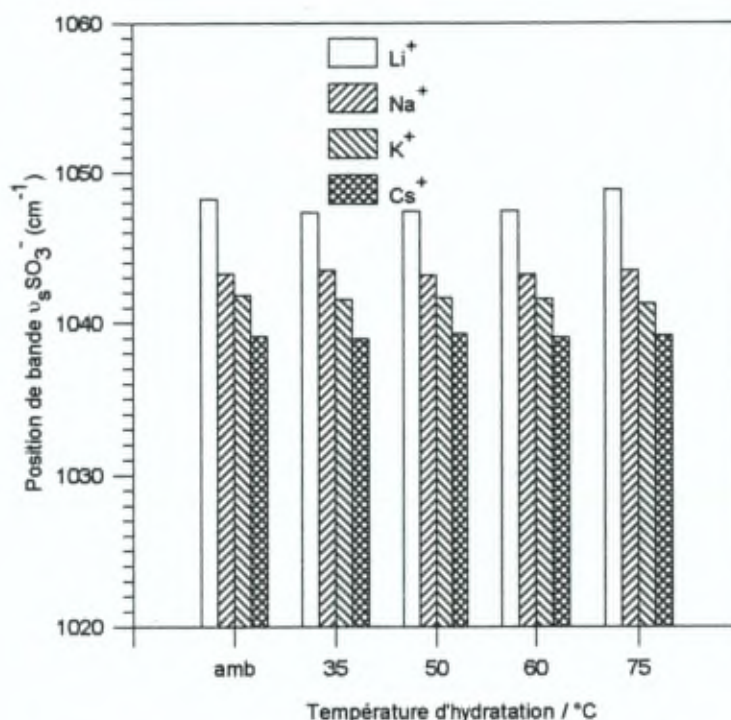


Fig. 12 Effet du contre-ion sur l'énergie de vibration SO dans le polyéthylène dans le cas des capacités d'échanges élevées ($CE > 1 \text{ meq/g}$)

	Energie vs SO (SO_3^-) / cm^{-1} CE faible	énergie vs SO (SO_3^-) / cm^{-1} CE élevée
Cs	1040	1038
Na	1043	1043
Li	1044	1048

Tab. 3 Influence de la nature du contre-ion sur la position de la vibration symétrique SO de SO_3^- dans le polyéthylène en fonction de la capacité d'échange (température ambiante)

7. Taux de gonflement dans les membranes cationiques

Le taux de gonflement est défini comme la fraction massique d'eau contenue dans un échantillon. Il est évident que cette grandeur dépend de la capacité d'échange et de quelques autres paramètres parmi lesquels la température, la nature du contre-ion et la nature du polymère. Nous avons donc choisi de comparer nos membranes en polyéthylène et les membranes en ETFE caractérisées toutes deux par des capacités d'échange de l'ordre de 2 meq/g . L'effet du contre-ion a été étudié en choisissant des cations alcalins. Les effets de température ont été réalisés dans une solution d'eau MilliQ entre la température ambiante et 373 K et en tenant compte du temps de conditionnement. Enfin, le taux de gonflement est évalué par pesée à température ambiante. La procédure est résumée dans le tableau ci-dessous.

échange	par le contre-ion désiré (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+)
gonflement	dans l'eau MilliQ à différentes températures
masse	déterminée à 298K

Une durée de gonflement variable entre 30 minutes et 24 heures affecte peu le taux de gonflement au contraire de l'effet exercé par la nature du contre-ion, de la nature de la matrice et de la température de gonflement. L'analyse des membranes cationiques en polyéthylène (Fig. 13) révèle que le taux de gonflement croît selon la séquence ionique Cs^+ , K^+ , Li^+ , Na^+ . A l'exception du Cs^+ , le taux de gonflement passe par un maximum compris entre 308 et 323K de sorte qu'à température ambiante et à 348K, on observe le même taux de gonflement. Dans tous les cas, le taux de gonflement est compris entre 5 et 16%.

L'analyse du taux de gonflement de membranes cationiques en ETFE greffé styrène (Fig. 14) montre une augmentation du taux de gonflement en fonction de la séquence alcaline Cs^+ , K^+ , Na^+ et Li^+ . Une croissance absolue d'environ 20% du taux de gonflement entre la température ambiante et 473K est observée pour tous les cations, bien que le domaine de variation du taux de gonflement soit compris entre 15 et 65%. Remarquons également le saut important des valeurs de taux de gonflement entre 333 et 348K pour le césium et le potassium.

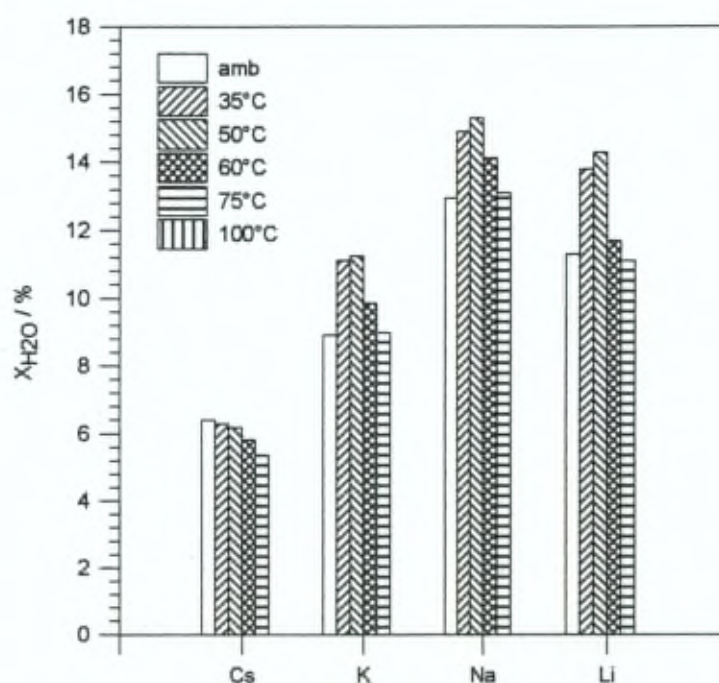


Fig. 13 Taux de gonflement et contre-ion sur PE

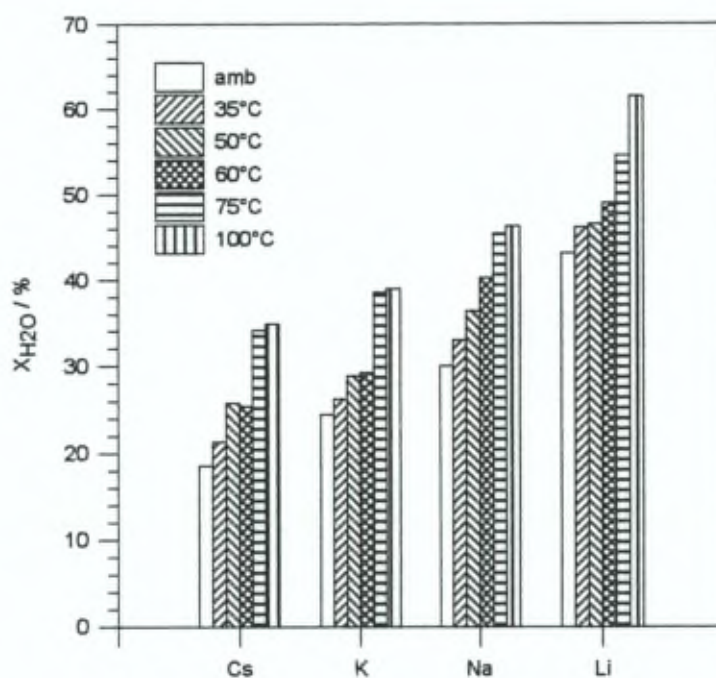


Fig. 14 Taux de gonflement et contre-ion sur ETFE - g - styrène

L'analyse de la bande de déformation HOH subit pratiquement les mêmes effets en fonction de la température et de la nature du contre-ion (Fig. 15)

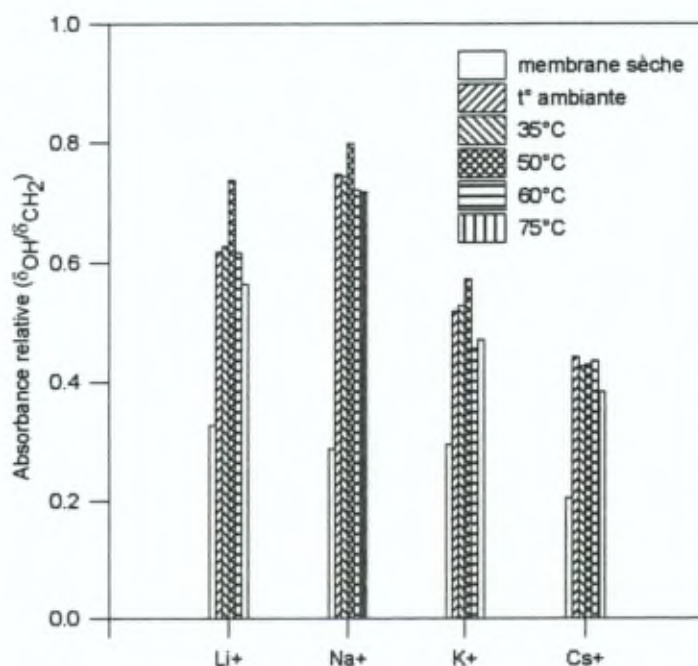


Fig. 15 Comportement spectroscopique de la bande de déformation de l'eau en fonction du contre-ion dans le polyéthylène

Enfin, l'accroissement du contenu en eau se manifeste par une augmentation de l'épaisseur des films ETFE - greffé - styrène alors que les variations d'épaisseur des membranes en polyéthylène restent confinées dans le domaine d'erreur (Fig. 16).

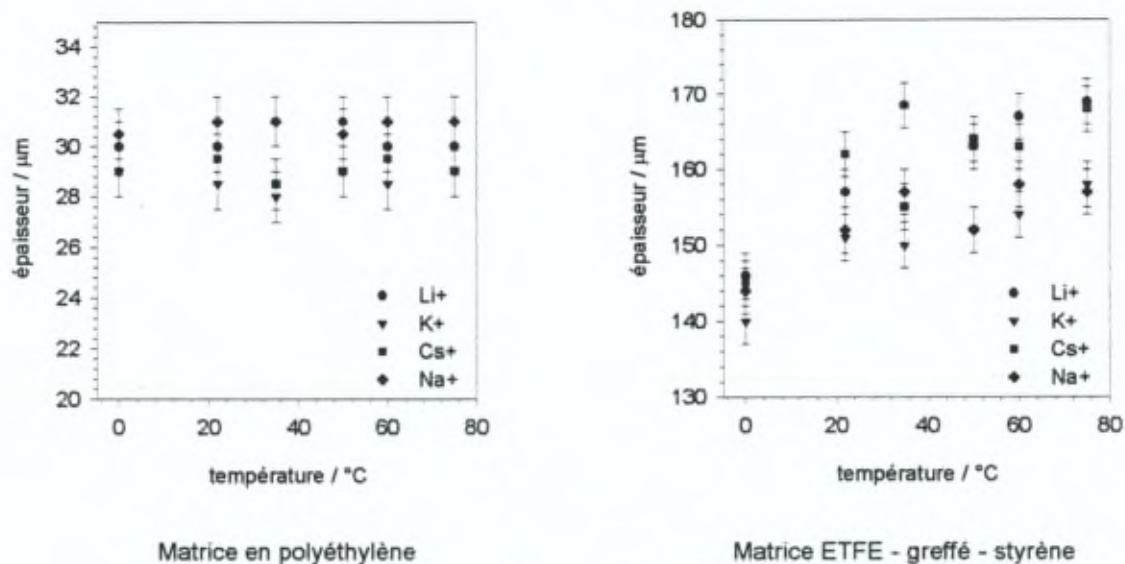


Fig. 16 Effet du gonflement sur l'épaisseur des membranes

8. Références

- [1] G. Zundel, *Hydration and Intermolecular Interaction*, Academic Press (1969)
- [2] L.Y. Levy, A. Jenard, H.D. Hurwitz, *J. Chem. Soc. Faraday*, **76** (1980) 255

II. DISCUSSION DES CARACTERISTIQUES DE L'HYDROLYSE

Pour des raisons de clarté, nous avons préféré débiter ce chapitre par la discussion de la réaction d'hydrolyse dans les membranes en ETFE - g - styrène.

1. Mécanisme d'hydrolyse dans l'ETFE - g - styrène

Rappelons que la fréquence de vibration Raman de la liaison S-Cl est de 365cm^{-1} pour le polyéthylène chlorosulfoné et de 375cm^{-1} pour l'ETFE greffé styrène et chlorosulfoné.

L'hydrolyse de l'ETFE greffé styrène chlorosulfoné peut être suivie par deux caractéristiques spectroscopiques principales :

- le remplacement de la bande phényle de 1170 par la bande à 1134cm^{-1}
- la disparition de la bande S-Cl à 375cm^{-1}

La spectroscopie Raman est nécessaire pour l'étude de la cinétique de l'hydrolyse des membranes en ETFE greffé styrène où la spectroscopie infrarouge est inutilisable compte tenu de la forte absorbance des vibrations CF. Cependant, les données spectroscopiques recueillies nécessitent la soustraction de l'effet de fluorescence et la normalisation entre échantillons. La combinaison de ces facteurs ne permet pas de déterminer avec exactitude le mécanisme de réaction. La relation entre la disparition de la bande à 1170 et de celle à 375cm^{-1} est cependant indéniable. De plus compte tenu des taux de gonflement élevés ($>60\%$ en masse) dans les membranes en ETFE greffé styrène, nous pouvons également supposer une réorganisation de la phase polystyrène sulfonate en cours d'hydrolyse.

La vibration S-Cl à 375cm^{-1} est caractéristique de la chlorosulfonation des aromatiques. La présence d'une émission résiduelle suggère que la réaction d'hydrolyse ne soit pas complète. La bande à 362cm^{-1} qui est dévoilée en cours d'hydrolyse est également présente dans le spectre de l'ETFE non greffé. En absence d'analyse quantitative et par comparaison avec la chlorosulfonation du polyéthylène, nous ne pouvons pas exclure une contribution de la vibration S-Cl de groupes chlorosulfonyles présents sur la chaîne aliphatique de l'ETFE et qui émettrait à 365cm^{-1} . L'absence d'une hydrolyse totale doit sans doute être attribuée à un défaut d'accessibilité des sites chlorosulfonés dû à des facteurs stériques ou à une forte hydrophobicité de leur environnement.

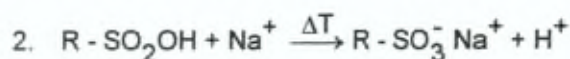
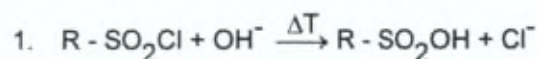
Les effets de la substitution se manifestent sur toutes les bandes qui caractérisent le groupe phényle : les élongations CH, les déformations CH et les vibrations du cycle (Tab. 1). Sous l'effet des différentes réactions de transformation des cycles, la bande d'élongation CH se déplace de 3054 vers 3070 et vers 3064 cm⁻¹, correspondant respectivement à la forme styrène, styrène chlorosulfoné et styrène sulfonate.

vibrations / énergie / cm ⁻¹	ArH	Ar-SO ₂ Cl	Ar-SO ₃ M
élongation CH	3054	3070	3064
déformation du cycle	1000	1170	1134
déformation CH du cycle	1602	1593	1601
déformation CH hors du plan	modification des intensités relatives		

Tab. 1 Variations de l'énergie Raman de vibration du cycle selon la nature du substituant

Rappelons que la détection d'une bande à 997-1000 cm⁻¹ suggère que la chlorosulfonation des cycles phényles ne soit pas complète. Comme le montre la littérature concernant les copolymères styrène-divinylbenzène [1], la substitution électrophile de ce dernier est difficile voire inexistante. Sans pouvoir l'attribuer avec certitude, nous pensons que cette bande est associée au divinylbenzène.

L'étude en continu de l'hydrolyse a été réalisée par Raman. Le dispositif de mesure demande cependant à être amélioré afin d'optimiser le rapport signal-bruit. Cette caractérisation en fonction du temps a permis de mettre en évidence le lien entre l'hydrolyse et l'apparition de la bande à 1130 cm⁻¹. Celle-ci est à 1134 cm⁻¹ lorsque la réaction est menée à son terme après 48 heures de réaction. Les mesures que nous avons effectuées sur les molécules modèles démontrent que la forme protonée ArSO₃H présente une énergie de bande à 1126 cm⁻¹ inférieure à celle de la forme sodique ArSO₃ Na, à 1132 cm⁻¹. Nous pouvons estimer que la réaction d'hydrolyse se déroule en deux étapes : une substitution nucléophile en milieu polaire du Cl par OH et un échange du proton par l'ion sodique. Il est généralement admis que ces deux étapes sont simultanées. Nos mesures réalisées à température ambiante semblent cependant montrer que cette réaction se déroule en deux étapes distinctes dans le temps et que l'étape d'échange du proton par l'ion sodium est lente.



On peut admettre que la substitution nucléophile du Cl par le OH ne nécessite pas beaucoup d'eau pour se réaliser. Elle est donc relativement aisée en tenant compte de l'accessibilité volumique. Par contre, le groupe sulfonate se réorganise en fonction de la teneur en eau pour passer d'une structure Ar-SO₂OH vers une structure Ar-SO₃H⁺ dans laquelle le proton peut être échangé par l'ion sodique (Fig. 1).

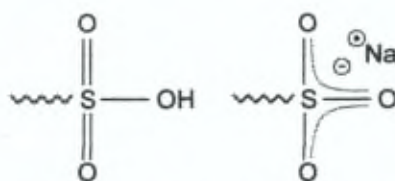


Fig. 1 Structure de l'acide sulfonique et du sulfonate de sodium

Le déplacement de la bande Raman à 1593cm^{-1} est également un reflet de l'hydrolyse. Il nous semble évident que cette bande correspond au déplacement de la bande 1602cm^{-1} détectée dans les échantillons styrènes non traités.

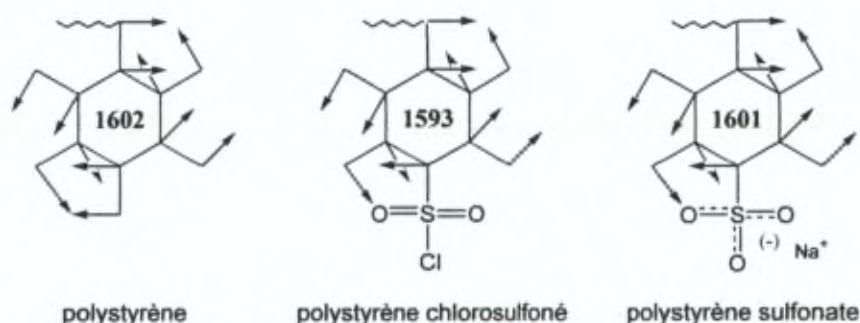


Fig. 2 Energie de vibration du cycle sous l'effet de la fonctionnalisation

La substitution de l'hydrogène en para de la liaison aliphatique par le groupe SO_2Cl diminue l'énergie de vibration globale du cycle de 1602 à 1593cm^{-1} . L'hydrolyse de la fonction chlorosulfonée rétablit l'énergie de vibration initiale (Fig. 2).

La cinétique d'hydrolyse des membranes en ETFE présente un profil complexe tant en fonction du temps qu'en fonction de la racine carrée du temps de réaction. Nous pensons que pour des temps courts, le processus d'hydrolyse est essentiellement contrôlé par la diffusion de la soude. La conversion des sites chlorosulfonés en sites ioniques sulfonates s'accompagne d'un accroissement important du contenu en eau. Contrairement au polyéthylène, les taux de gonflement sont en effet supérieurs à 30%. L'accroissement du taux de gonflement en cours de réaction induit une augmentation du coefficient de diffusion de la soude dans la membrane. Ainsi, pour des temps longs, le mécanisme d'hydrolyse pourrait être dominé par la réaction plutôt que par la diffusion.

2. Mécanisme d'hydrolyse dans le polyéthylène

Rappelons qu'au cours de notre étude de la chlorosulfonation, nous avons mis en évidence l'existence conjointe de bandes de vibrations des groupes SO_2Cl et SO_3H dont les absorbances comparées dépendent de la méthode de fonctionnalisation. Les absorbances des groupes chlorosulfonyles se superposent à l'absorbance des groupes sulfonates. L'hydrolyse de la fonction chlorosulfonée ne dépend pas des conditions de température de chlorosulfonation. Elle reste toujours incomplète.

Comme dans le cas des films en ETFE, la modification de la teneur en eau modifie la conformation du groupe sulfonate.

Dans le *polyéthylène*, nous avons constaté que le déplacement de la bande symétrique SO_3^- dépend du taux de chlorosulfonation (cf. Partie 6 – I – Fig. 3). Une diminution de l'énergie de vibration de la bande symétrique SO peut être attribuée à la formation de liens hydrogènes entre les sites sulfonates et les molécules d'eau [2]. Une augmentation de l'énergie correspond à la formation d'un lien ionique fort (paire ionique) dans lequel les effets d'hydratation ne sont plus dominants. Dans ce cas, le cation se rapproche du site sulfonate selon un des axes S-O de sorte qu'une levée de dégénérescence de la bande d'élongation antisymétrique SO_2 (noyée dans la largeur de bande) puisse être observée. En conséquence, nous proposons le modèle suivant :

- 1.a. Pour de faibles taux de chlorosulfonation et en absence d'hydrolyse, une fraction des groupes $\text{SO}_2\text{-OH}$ ne sont pas dissociés et absorbent vers 907cm^{-1} (cf. Partie 5 – II – Fig. 2).
- 1.b. Lorsque le taux d'hydratation augmente au cours de la réaction d'échange, la délocalisation de la charge du proton sur les molécules d'eau abaisse l'énergie de vibrations de SO_2 . La formation des liens hydrogènes diminue l'interaction de S-OH (cf. Partie 6 – I – Fig. 1 et Tab. 2).
- 2.a. Pour des taux de chlorosulfonation élevés et en absence d'hydrolyse, la proximité des sites sulfonates entraîne à un abaissement des énergies de vibration des groupes SO par formation de liens hydrogènes entre eux (cf. Partie 6 – I – Tab. 2).
- 2.b. Une concentration élevée en sites permet une hydratation plus importante qui conduit à l'échange entre le proton et l'ion sodique. Toutefois, comme le montre l'étude de l'hydratation en fonction de la nature des contre-ions, la matrice polymère fixe le seuil d'hydratation et maintient ainsi une interaction forte entre le site et le contre-ion. Ce phénomène conduit à une augmentation de l'énergie de vibration.

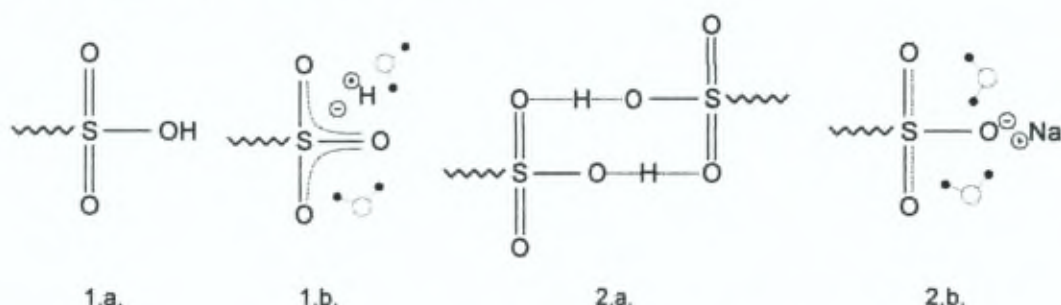


Fig. 3 Structures associées aux vibrations SO de SO_3M selon le degré de fonctionnalisation de la matrice

En conséquence de ces structures (Fig. 3), l'analyse de la bande antisymétrique SO devient particulièrement complexe. D'une part les interactions entre sites ou entre sites et contre-ions génèrent des levées de dégénérescences qui dépendent de la nature du contre-ion et du taux d'hydratation, et qui élargissent les bandes de vibrations antisymétriques de SO_2 . D'autre part, le processus de diffusion par lequel se déroule la sulfonation et la chlorosulfonation présente un profil de concentration en sites sulfonates et chlorosulfonés dans les différentes structures. Suite à l'hydrolyse, les concentrations des formes 1b (Fig. 3) et 2b (Fig. 3) dépendent du taux de chlorosulfonation (Fig. 4).

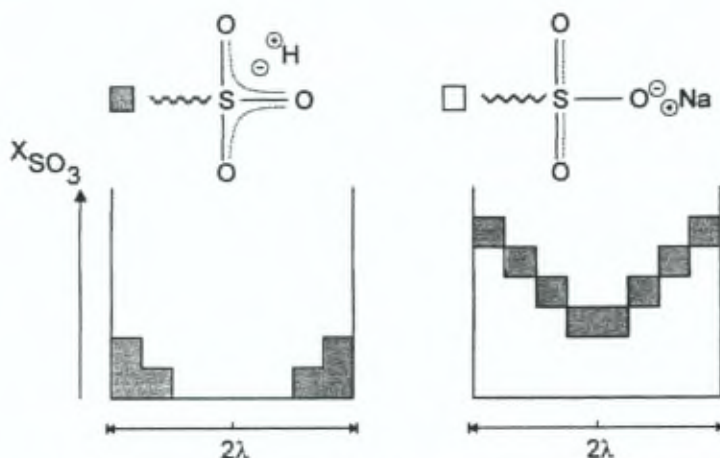


Fig. 4 Présence de différentes formes de sulfonates en fonction du taux de fonctionnalisation (2λ = épaisseur de la membrane, X_{SO_3} = fraction molaire de sites possibles sous forme SO_3^-)

La cinétique d'hydrolyse est contrôlée par la diffusion comme le montre les suivis cinétiques effectués par spectroscopie infrarouge à transmission et spectroscopie Raman. Compte tenu des effets de fluorescence détectée en Raman dans le domaine de vibration du groupe S-Cl, la qualité de la régression linéaire est inférieure à celle de l'infrarouge. Dans ces conditions, cette technique n'est donc pas la plus précise. Nous avons relevé que la *chlorosulfonation chimique* présente des caractéristiques spectroscopiques différentes de la réaction photochimique. Entre autre, des groupes carboxyliques ont été produit en cours de réaction et résultent d'une oxydation de la matrice [3]. La comparaison des échantillons hydrolysés montrent que cette bande carboxylique n'est pas affectée par la nature du contre-ion contrairement à la bande voisine de déformation OH de l'eau. Nous en concluons que les groupes carboxyliques ne sont ni dissociés ni en contact avec la phase aqueuse contenue dans la membrane.

3.Effet des contre-ions

Rappelons en préambule quelques caractéristiques des cations alcalins [3-4].

	Cs ⁺	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺
rayon ionique / Å	1.67	1.33	0.97	0.68
coque d'hydratation primaire expérimentale	$1/2 \pm 1$	$3/4 \pm 2$	$4/5 \pm 1$	$5/6 \pm 1$
coque d'hydratation primaire calculée	2	3	5	6

Les valeurs de nombre de molécules d'eau dans la coque d'hydratation primaire représentent des valeurs moyennes entre plusieurs expériences différentes.

3.1. Polyéthylène sulfonate

L'énergie de la bande sulfonate dans le polyéthylène est uniquement influencée par la nature du contre-ion et non par le temps ni par la température d'hydratation (Tab. 2). Comme nous l'avions constaté précédemment, l'énergie de cette bande est également influencée par la capacité d'échange, c'est à dire par le taux de chlorosulfonation de la matrice.

	énergie vs SO (SO ₃ ⁻) / cm ⁻¹ CE faible	énergie vs SO (SO ₃ ⁻) / cm ⁻¹ CE élevée	
SO ₂ Cl	1050	1038	non hydraté
SO ₃ H	1038	1045	hydraté
Cs ⁺	1040	1038	
Na ⁺	1043	1045	
Li ⁺	1044	1050	

Tab. 2 Energie du groupe sulfonate dans différents formes
(SO₂Cl : échantillon chlorosulfoné; SO₃H : échantillon hydrolysé)

L'action du Cs⁺ sur la fréquence de vibration du sulfonate est indépendante de la capacité d'échange. Lorsque celle-ci est élevée, la fréquence de vibration est comparable à celle mesurée dans les échantillons chlorosulfonés. Ce phénomène est analogue à celui observé en absence de Cs⁺ et pour des taux d'hydratation faibles. Nous l'avions attribué à la formation de ponts H entre sites proches et peu hydratés. Le cation Cs⁺ semble conduire au même état. En d'autres termes, il est faiblement hydraté et renvoie les molécules d'eau vers les sites sulfonates polaires où elles forment des liens hydrogènes.

3.2. Polystyrène sulfonate

De nombreuses études de l'effet des cations alcalins et autres sur le polystyrène sulfonate ont été réalisées précédemment. Ce système nous sert cependant de référence. Nous allons présenter par la suite les résultats développés par Zundel [2] et Levy [6]. Nous pouvons distinguer successivement l'interaction entre le cation et le site, l'interaction de l'eau avec le site et le rôle de l'hydratation des cations.

L'interaction du cation et de l'anion est de nature électrostatique et survient principalement dans l'axe de la liaison SO du sulfonate. Ce phénomène produit une levée de dégénérescence de la bande de vibration antisymétrique SO du sulfonate. La bande de vibration symétrique est peu affectée par le cation. La polarisabilité du cation induit une dispersion des effets électrostatiques ce qui modifie la symétrie du sulfonate qui passe du groupe C_s au groupe C_{3v}.

SO ₃ M	polyéthylène sulfonate	FEP greffé polystyrène sulfonate	polystyrène sulfonate			
cation	$\nu\text{S} / \text{cm}^{-1}$	$\nu\text{S} / \text{cm}^{-1}$	$\nu\text{S} / \text{cm}^{-1}$	$\nu\text{AS} / \text{cm}^{-1}$	écart / cm^{-1}	
Li ⁺	1050	1041	1030	1134	1203	69
Na ⁺	1045	1042	1042	1188	1226	38
K ⁺		1044	1037	1191	1223	32
Cs ⁺	1038	1043	1031	1194	1219	25
ref.	nos travaux	travaux de Levy [6]	travaux de Zundel [2]			

Tab. 3 Position des bandes de vibration sulfonate dans différents systèmes à capacité d'échange élevée

D'après Zundel, le *cation* peut renforcer les structures organisées ou désorganisées de l'eau. Simultanément, les *molécules d'eau* vont modifier l'interaction électrostatique entre le sulfonate et le cation. D'une part, une hydratation importante du cation polarise les molécules d'eau dans la coque d'hydratation et conduit à un renforcement des ponts hydrogènes entre ces molécules et le sulfonate. Ce phénomène est révélé par la diminution de l'énergie de vibration des liens SO. D'autre part, un ion hydrophobe renforce la structure organisée de l'eau autour du sulfonate par rejet des molécules d'eau ce qui induit une diminution de l'énergie du lien H entre la molécule d'eau et le sulfonate, et une augmentation de l'énergie de vibration des groupes SO.

Les *molécules d'eau* sont susceptibles d'interagir avec les liens S=O des groupes sulfonates pour former des ponts hydrogènes. Si les molécules d'eau sont désorganisées au voisinage des sites sulfonates, elles contribuent à diminuer les énergies de vibration de SO. Au contraire, dans un environnement organisés, les énergies de vibrations SO croissent.

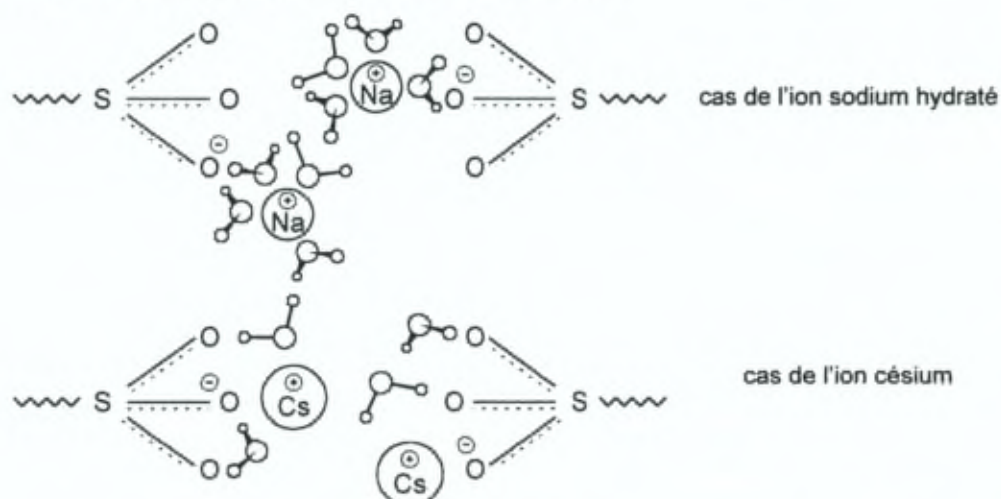


Fig. 5 Illustration de l'approche de Zundel dans le cas des cations sodium et césium (notre représentation tient compte du nombre de molécules d'eau par sites déterminés dans le cas de nos travaux sur le polyéthylène sulfonate)

L'interaction de l'eau avec les cations décroît en passant du Li^+ au Cs^+ . L'interaction des molécules d'eau entre elles est donc renforcée par le caractère hydrophobe de l'ion. De plus, les molécules ainsi associées quittent le champ cation-anion (Fig. 5).

Soulignons l'effet particulier du Li^+ qui interagit fortement avec les sites par interactions électrostatiques au point de limiter l'hydratation du cation et de renforcer les interactions par ponts hydrogènes de sorte que les énergies de vibrations soient considérablement réduites (Tab. 3).

L'augmentation du taux d'hydratation engendre un affaiblissement des ponts H avec SO_3^- . L'étude de la bande d'élongation OH permet de suivre la formation des couches d'hydratation des cations. Les premières molécules d'eau ajoutées conduisent aux plus forts abaisssements de l'énergie des bandes de vibration des sulfonates.

4. Hydratation des membranes

Les membranes *en ETFE et en polyéthylène* présentent des comportements d'hydratation différents en fonction de la température et de la nature du contre-ion (Tab. 4). Les mesures de masse sont réalisées à température ambiante et à l'équilibre thermique. Ainsi, quelque soit la nature de la matrice ou des contre-ions, les résultats des effets thermiques semblent irréversibles.

	Polyéthylène	ETFE - g - styrène
Taux de gonflement minimum / % en masse	5% (Cs^+)	18% (Cs^+)
Taux de gonflement maximum / % en masse	16% (Na^+)	62% (Li^+)
Température maximale de gonflement / °C	50°C	100°C
Séquence cationique d'accroissement du taux de gonflement	Cs^+ , K^+ , Li^+ , Na^+	Cs^+ , K^+ , Na^+ , Li^+

Tab. 4 Résumé des caractéristiques d'hydratation en fonction de la nature de la matrice

Quelque soit la nature de la matrice, le contenu minimum en eau est obtenu lorsque le contre-ion est le césium. Les membranes en polyéthylène ne présentent qu'une faible décroissance du taux de gonflement en fonction de la température lorsqu'elles sont échangées par cet ion.

Indépendamment du contre-ion, le contenu en eau des *membranes en ETFE* croît de l'ordre de 20% entre la température ambiante et 100°C. Ce fait nous conduit à supposer que la conformation de la matrice se modifie en fonction de la température et conduit à une réorganisation de la phase poly-styrène sulfonate. Cette phase est thermodynamiquement plus stable et permet une absorption plus importante d'eau. De plus, comme le facteur d'accroissement du taux de gonflement est indépendant du contre-ion, nous supposons ces 20% d'eau supplémentaires sont de l'eau libre. L'eau liée domine les valeurs de gonflement essentiellement à basse température.

Par contre dans les *membranes en polyéthylène*, le contenu en eau est essentiellement déterminé par le contre-ion. Ceci est clairement révélée par le comportement du Cs. L'action thermique exercée accroît le volume libre dans la matrice jusqu'à 50°C. Au delà, nous pensons que les effets

entropiques induisent une diminution du taux de gonflement. Cette diminution est effectivement observée pour tous les ions y compris le Cs.

La séquence d'hydratation des *membranes en ETFE* en fonction du contre-ion suit la progression du rapport Z^2/r . Nous avons déjà envisagé à plusieurs reprises une proximité importante des sites sulfonates dans les membranes en polyéthylène. L'inversion $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$ s'explique par le rapport Z^2/r élevé du lithium et par la proximité des sites sulfonates. En effet, le Li^+ est susceptible de participer à des structures $\text{Li}^+_n (\text{SO}_3^-)_m$ et de jouer le rôle de réticulant ionique. En conséquence, il conduit à un renforcement des liens entre sulfonates, à une diminution du volume libre et donc à des taux de gonflement plus faibles.

L'analyse de la bande de déformation OH en fonction de la température d'hydratation et de la nature du contre-ion démontre la corrélation entre celle-ci et les fractions massiques d'eau adsorbée.

En tenant compte de la capacité d'échange des membranes de 2 meq/g de membrane sèche et de la masse molaire de l'eau, nous avons déterminé le nombre de molécules d'eau par sites dans le cas des membranes en polyéthylène et en ETFE - g - styrène sous forme sulfonate.

cations	nombre de molécules d'eau par sites sulfonates				
	Polyéthylène		ETFE - g - styrène		
	25°C	50°C	25°C	50°C	100°C
Cs^+	1.8	1.7	5.1	7.2	9.7
K^+	2.5	3.1	6.7	8.2	11.1
Na^+	3.6	4.3	8.3	10.1	12.8
Li^+	3.1	4.0	11.8	12.8	17.1

Tab. 5 Nombre de molécules d'eau par sites en fonction du cation, de la nature de la matrice et de la température d'hydratation

Comme on peut le constater en analysant le tableau ci-dessus, le nombre de molécules d'eau par site dans le cas du polyéthylène correspond à la coque d'hydratation des ions, ce qui n'est pas le cas pour les membranes en ETFE - g - styrène. En conséquence, nous tenons à préciser que l'étude de l'eau libre d'hydratation dans les membranes en polyéthylène par mesures calorimétriques ne peut être réalisées faute d'eau libre. Ce phénomène a effectivement été rapporté par de nombreux expérimentateurs sans jamais trouvé d'explication.

5. Références

- [1] H.S. Byun, R.P. Burford, A.G. Fanen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52(6) (1994) 825
- [2] G. Zundel, *Hydration and Intermolecular Interaction*, Academic Press (1969)
- [3] A. Nersasian, P.R. Johnson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9 (1965) 1653
- [4] B.E. Conway, *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*, Elsevier (1981)
- [5] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press (1985)
- [6] L.Y. Levy, A. Jenard, H.D. Hurwitz, *J. Chem. Soc. Faraday*, 76 (1980) 2558

III. AMINATION ET QUATERNISATION

SYNTHÈSE DE MEMBRANES ÉCHANGEURS ANIONIQUES

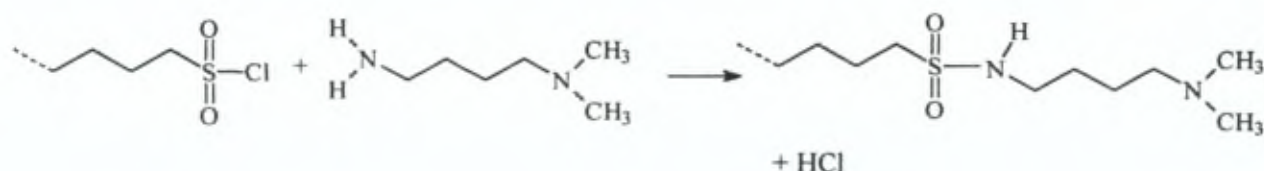
1.Introduction

La synthèse des membranes échangeurs anioniques (MEA) fait actuellement l'objet de nombreuses recherches. L'application des procédés d'électrodialyse est limitée par des nombres de transport et des permselectivités de membranes anioniques réduites par rapport à leurs équivalents cationiques. De plus, les MEA offrent une résistance surfacique plus importante. La littérature concernant la synthèse et la caractérisation des membranes échangeurs anioniques est donc particulièrement vaste [1-5].

Nous nous sommes limités à la synthèse de membranes anioniques dont les sites fixes sont des tétraméthyles ammonium. L'amination des polymères chlorosulfonyles produits précédemment est aisée à réaliser par une amine primaire. Il s'agit à la fois d'une méthode simple de synthèse de sulfonamides mais également d'une approche à la base du test de Hinsberg qui permet de différencier les amines primaires secondaires et tertiaires (ces dernières étant inactives) [6].

Nous distinguerons dans notre étude l'amination des films en polyéthylène chlorosulfonés par voie photochimique et chimique. Nous nous sommes également intéressé aux mécanismes de dégradation des ammoniums quaternaires en amines tertiaires. Ce phénomène a été régulièrement mis en évidence et a conduit Simons à proposer un mécanisme catalytique de la dissociation de l'eau dans les membranes bipolaires [7-9]. L'amination des membranes à matrice ETFE est actuellement développée au laboratoire dans le cadre d'une brevet.

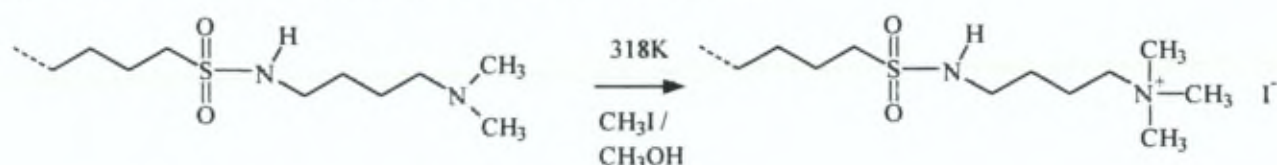
La 3-diméthylaminopropylamine est le réactif d'amination retenu. L'amine primaire réagit avec la fonction SO_2Cl pour former un lien sulfonamide de la manière suivante



En résumé, l'amination repose sur le mode opératoire suivant :

gonflement	aucun
réactif	3-diméthylaminopropylamine
température	ambiante
temps de réaction	12 heures
rinçage	méthanol
caractérisation	IR et Raman

L'amine tertiaire de la 3-diméthylaminopropylamine ne forme pas de lien avec le groupe chloro-sulfonyl et peut être quaternisée par exemple par l'iodométhane.



Le mode opératoire de la quaternisation est donc :

gonflement	méthanol
réactif	iodométhane / méthanol (5 à 10% en volume)
température	318K
temps de réaction	12 heures
rinçage	méthanol
caractérisation	IR et Raman & électrochimie

2.Amination du polyéthylène chlorosulfoné par voie photochimique

2.1.Infrarouge à transmission

En *infrarouge*, et contrairement à ce que nous avons vu pour l'hydrolyse, l'amination se manifeste dans tout le spectre (Fig. 1). L'analyse de ces spectres révèle immédiatement un épaulement à 2785cm^{-1} . Il correspond à la vibration CH de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Il s'accompagne d'une bande à 2820cm^{-1} masquée par l'absorption des autres vibrations CH. Bien que cet épaulement (2785 cm^{-1}) soit un critère d'amination, nous allons surtout étudier l'évolution de la zone comprise entre 1472 et 719 cm^{-1} au cours de l'amination. Le lien sulfonamide est révélé par les élongations antisymétriques et symétriques de SO_2 à 1315 et 1142 cm^{-1} . De plus, les bandes à 1206 , 1170 et 1036cm^{-1} caractérisent l'amine (essentiellement des vibrations C-N) (Fig. 2 & Fig. 3).

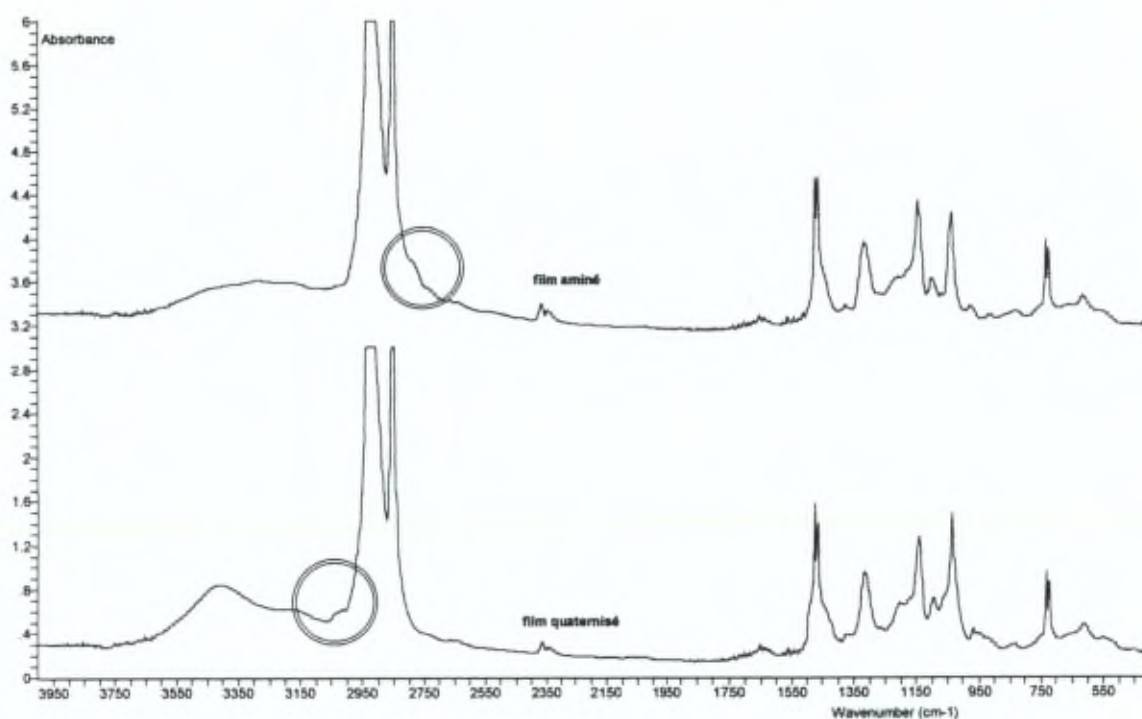


Fig. 1 Amination et quaternisation du polyéthylène chlorosulfoné par voie photochimique

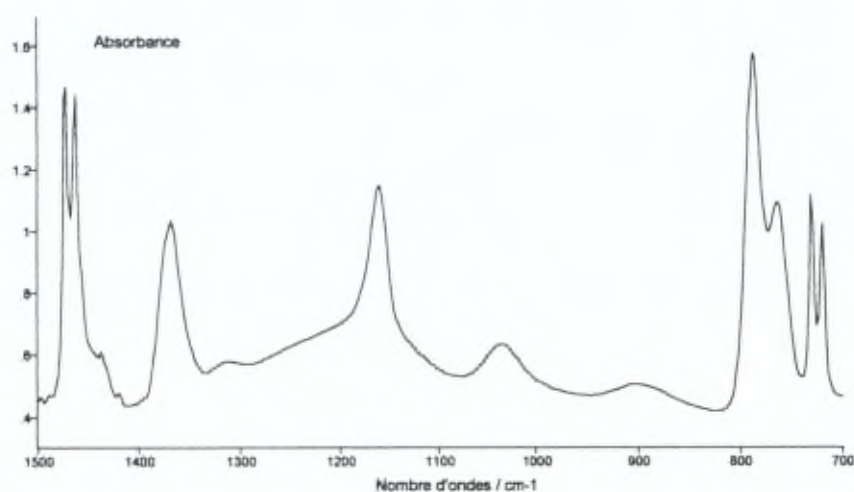


Fig. 2 Spectre infrarouge du polyéthylène chlorosulfoné par voie photochimique

Pour rappel, nous avons distingué, dans le spectre du film chlorosulfoné (Fig. 2), cinq pics :

- 1370 et 1159 cm^{-1} correspondant aux élongations antisymétrique et symétrique de SO_2 dans SO_2Cl ;
- 1200 (masqué) et 1037 cm^{-1} correspondant aux élongations antisymétrique et symétrique de SO_2 dans SO_3H (sans doute H_2SO_4)
- 907 cm^{-1} associé à l'élongation S-OH

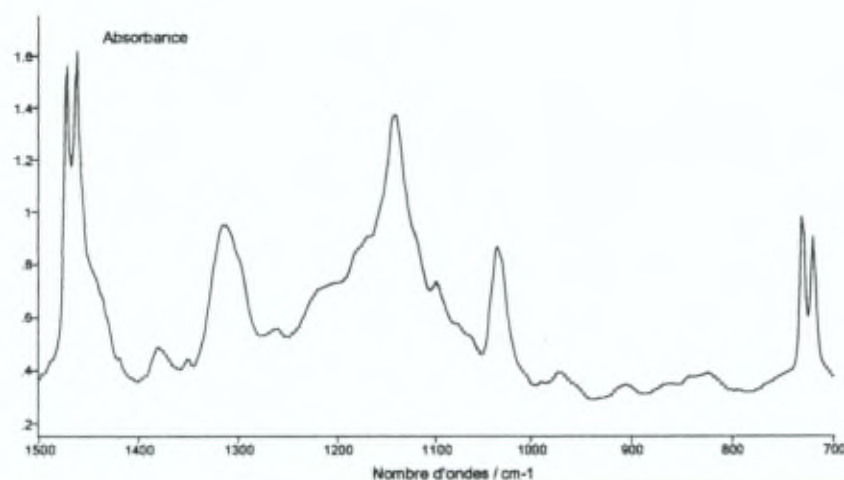


Fig. 3 Spectre infrarouge du polyéthylène chlorosulfoné par voie photochimique et aminé

Dans le spectre de la figure ci-dessus (Fig. 3), nous observons 4 pics bien distincts : 1370, 1313, 1140 et 1037 cm^{-1} . La base du pic à 1140 cm^{-1} semble former d'au moins trois autres pics approximativement à 1215, 1175 et 1100 cm^{-1} . L'interprétation de ce spectre n'est pas simple. Nous observons la quasi-disparition de la bande à 1365 cm^{-1} du film chlorosulfoné. Le spectre de l'échantillon aminé reste inchangé après divers rinçages au CCl_4 et au CH_3OH . Le spectre résulte de la superposition du spectre du polyéthylène chlorosulfoné portant les groupes sulfonamides et de celui de la diamine.

2.2. Emission Raman

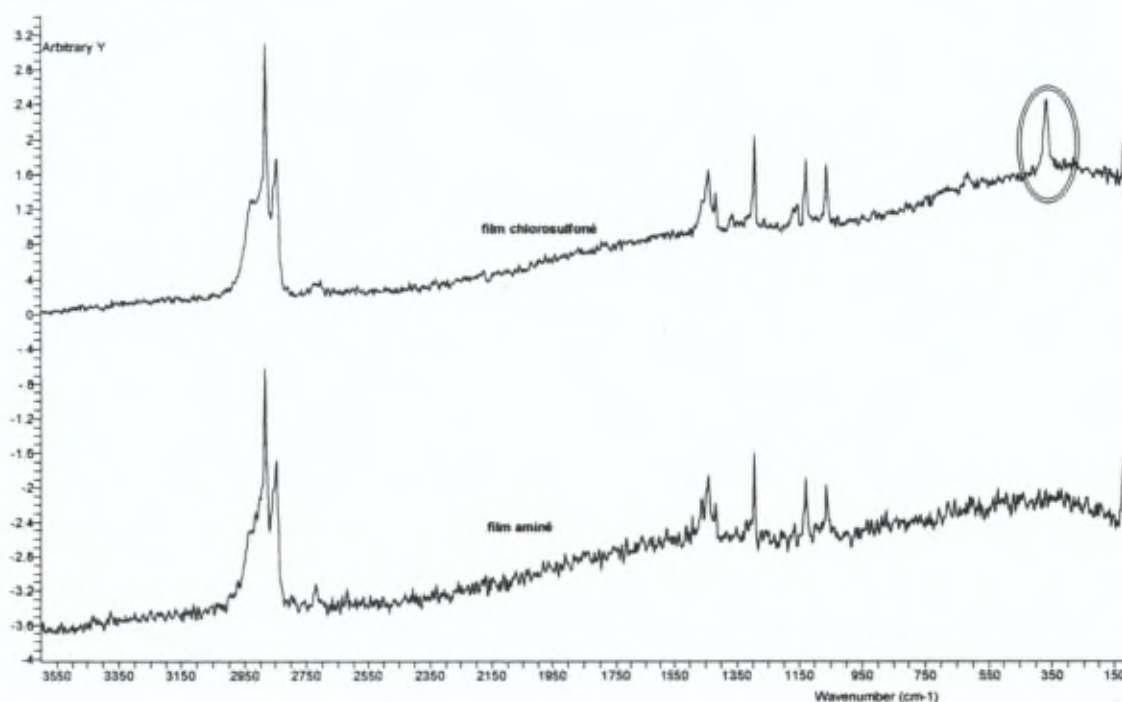


Fig. 4 Spectre Raman du polyéthylène chlorosulfoné par voie photochimique et aminé

En spectroscopie Raman, la formation du lien sulfonamide peut être observée par la disparition de la bande de vibration S-Cl à 365cm^{-1} (Fig. 4).

La réaction est extrêmement rapide à température ambiante (<1h). Sur base de notre étude de l'estérification de la fonction chlorosulfonyle (cf. Partie 5 – V - 2), nous supposons que l'amine s'assiste elle-même dans la substitution du Cl de SO_2Cl par R-NH_2 .

3.Amination du polyéthylène chlorosulfoné par voie chimique

La réaction de chlorosulfonation génère des groupes SO_3H et des groupes SO_2Cl . Afin de synthétiser des membranes totalement anioniques, il est nécessaire de convertir les SO_3H en SO_2Cl ce qui se réalise aisément par exemple par SOCl_2 .

Après un conditionnement de 24 heures des films dans CCl_4 et de une heure dans $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, la réaction de chlorosulfonation a lieu dans un mélange 1:1 en acide chlorosulfonique et dichloroéthane à 313K pendant 600 minutes. Les films sont ensuite rincés pendant 1 heure dans $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

gonflement	dichloroéthane, heptane, nonane
réactif	1/ SOCl_2 pur ou en solution 1:1 de l'agent de gonflement 2/ 3-diméthylaminopropylamine pur ou en solution 1:1
solvant des solutions	heptane ou nonane
température	313K ou température d'ébullition azéotropique
temps de réaction	variables
rinçage	méthanol
caractérisation	IR et Raman

Contrairement aux films chlorosulfonés par voie photochimique, la réaction d'amination est longue et incomplète même en traitant préalablement les films par le SOCl_2 .

Divers traitements sont envisagés afin de mieux comprendre les mécanismes qui entravent la réaction d'amination des groupes chlorosulfonyles. Nous avons étudié la conversion des SO_3H en SO_2Cl en utilisant divers solvants du polyéthylène et à différentes températures. Nous pouvons également supposer que la protonation des amines pourraient être responsable de la réduction de conversion. Nous avons donc étudié l'effet du renouvellement de la solution de diamine.

3.1.Faits expérimentaux

Les spectres infrarouges ont rapidement révélé une difficulté importante de conversion des groupes sulfonates en chlorosulfonyles par le chlorure de thionyle. Un accroissement de la température permet une meilleure conversion. Dans SOCl_2 pur et quelque soit la température, la conversion des sites est rapidement réalisée mais reste incomplète. L'accroissement de l'absorbance des groupes chlorosulfonés est, par exemple, de 10% à 40°C en 36h par rapport à l'absorbance de ces groupes avant traitement.

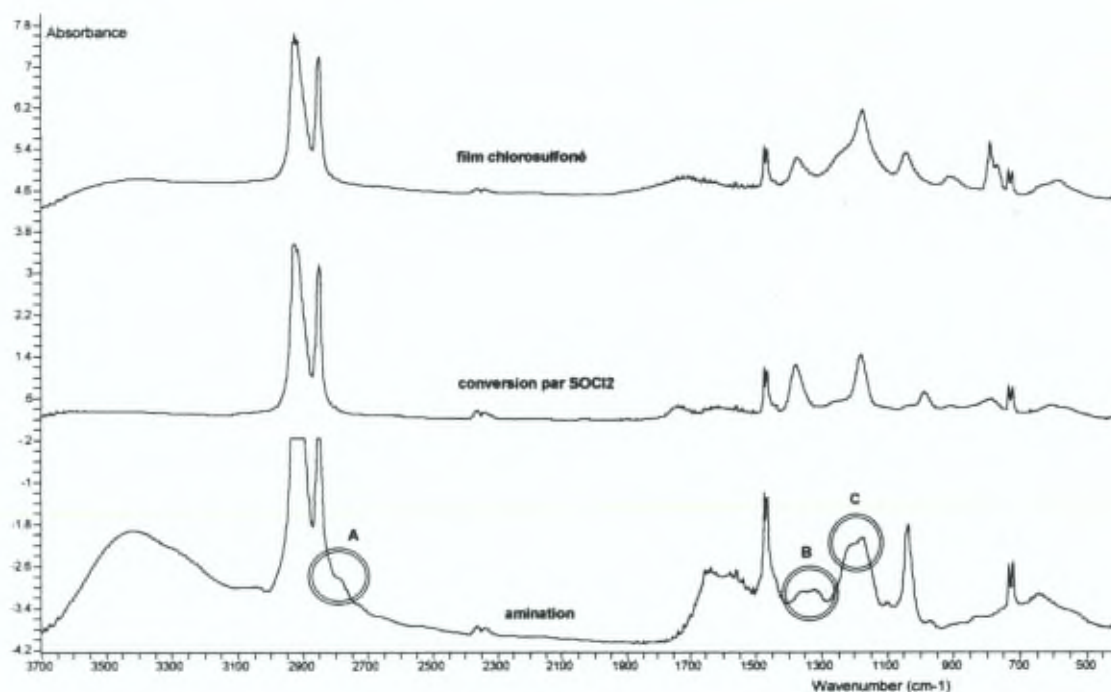


Fig. 5 Conversion des sulfonates du polyéthylène chlorosulfoné par voie chimique et amination du film converti

En utilisant des solvants du polyéthylène tel que l'heptane et le nonane, à la température d'ébullition azéotrope (76 et 86°C) des solutions à 50% en volume de chlorure de thionyle, nous avons observé un accroissement de 40% de l'absorbance des groupes chlorosulfonés par rapport à l'absorbance de ces groupes avant traitement. Cependant, il subsiste systématiquement une fraction de groupes $R-SO_3H$ qui n'est pas convertie en RSO_2Cl . Au delà des températures imposées, les échantillons traités ne pourront plus être utilisés en tant que film suite à leur désaggrégation.

L'amination de ces échantillons par la diamine pure ou en solution dans l'heptane est détectée par la diminution de l'absorbance des bandes de vibration de RSO_2Cl (B Fig. 5) et par l'apparition de la bande à 2785cm^{-1} (A Fig. 5). L'amination se révèle incomplète à température ambiante. Non seulement, il subsiste des groupes SO_3H (C Fig. 5) mais également des groupes SO_2Cl (B Fig. 5). L'augmentation de la température d'amination dans un réactif heptane : diamine 1:1 en volume conduit à une déstructuration du film même après retour à la température ambiante.

En conséquence, l'amination des films chlorosulfonés par voie chimique présente les caractéristiques suivantes :

1. Il subsiste des groupes RSO_3H dont la conversion totale est difficile à toute température et dans des conditions réactionnelles favorables (choix des réactifs et solvants).
2. Tous les groupes chlorosulfonyles ne peuvent pas être convertis en groupes sulfonamides par la réaction d'amination, à toute température et dans des conditions favorables de réactions. (réactif et solvant)

3.2. Discussion

L'ensemble des phénomènes décrits ci-dessus tire leur origine d'entraves stériques et de la manière dont l'acide chlorosulfonique réagit avec le polyéthylène.

Comme l'ont montré différents auteurs [10], l'acide chlorosulfonique modifie non seulement les parties amorphes mais également les parties cristallines. D'autre part, nous savons que la réaction de chloration qui survient au cours d'une seconde étape est influencée par les propriétés des solvants. Il est raisonnable de penser qu'il existe dans le polyéthylène des lieux accessibles à quelques molécules de solvants et de réactifs. Les sites sont sulfonés mais aucune autre réaction ultérieures n'est possible.

Nous proposons donc le modèle suivant.

1. Il existe dans le film des groupes RSO_3H dont l'accessibilité est faible.
2. L'utilisation d'un solvant adéquat augmente le volume libre au sein du polymère ce qui permet une conversion partielle des RSO_3H en RSO_2Cl et leur amination.
3. Après amination à température élevée et retour à la température ambiante, le polymère tend à retrouver ses caractéristiques volumiques initiales. La présence de chaînes aminées induit un déséquilibre énergétique local suffisamment important pour désagréger la membrane.

La conversion des acides sulfoniques en groupes chlorosulfonyles reste difficile en toute circonstance puisqu'elle nécessite une augmentation de la température et un solvant adéquat. Ces conditions favorables ne permettent cependant pas la conversion complète des sites. A température ambiante, l'encombrement stérique de la chaîne de polymère se manifeste. Lors de l'amination, qui correspond à l'introduction d'une chaînes relativement longue, l'accroissement de température permet la formation du lien sulfonamide mais l'encombrement stérique est tel que le film se désagrège.

Cette étude nous permet de conclure qu'il est impossible de fabriquer une membrane échangeur totalement anionique au départ de films chlorosulfonés par HSO_3Cl . Nous pouvons également affirmer qu'il existe une nombre non négligeable de sites sulfonates particulièrement inaccessibles.

4. Quaternisation

En *infrarouge à transmission*, la quaternisation conduit à la disparition à l'épaule à 2785cm^{-1} et l'apparition d'une bande de faible intensité à 3025cm^{-1} , masquée par la présence des elongations OH. L'énergie des bandes SO_2 n'est pas modifiée (Fig. 1, 3, 6).

En *Raman*, par contre, on observe une très faible émission à 3030cm^{-1} correspondant à la quaternisation de l'amine tertiaire (Fig. 7).

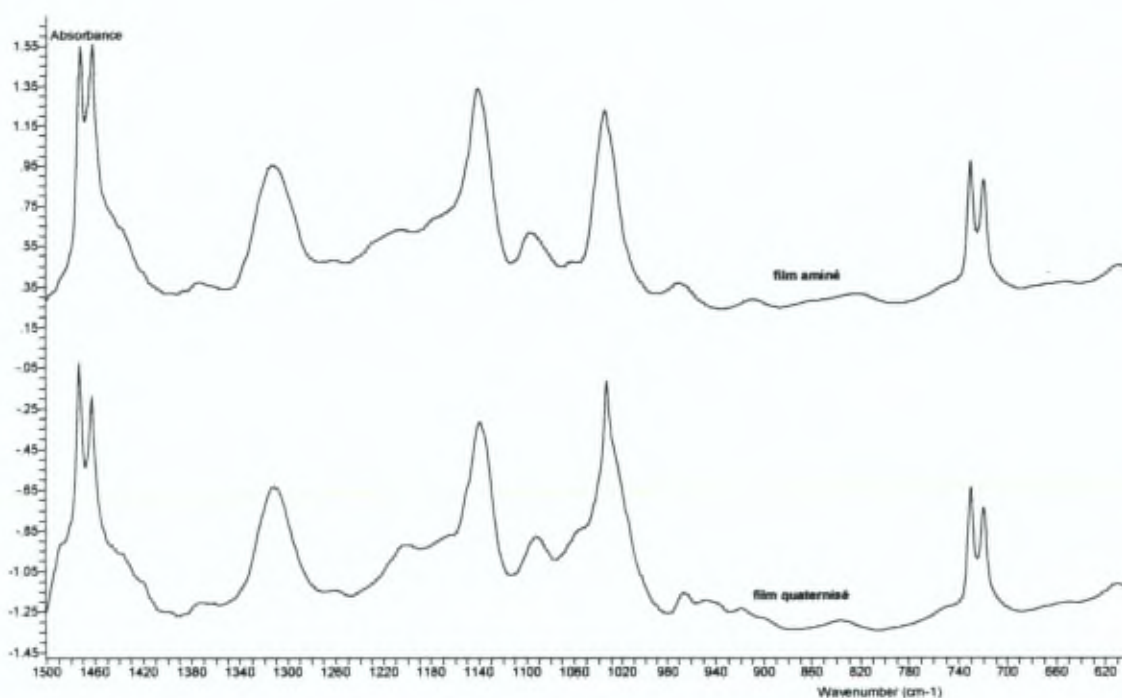


Fig. 6 Spectre infrarouge de la quaternisation du polyéthylène chlorosulfoné par voie photochimique et aminé

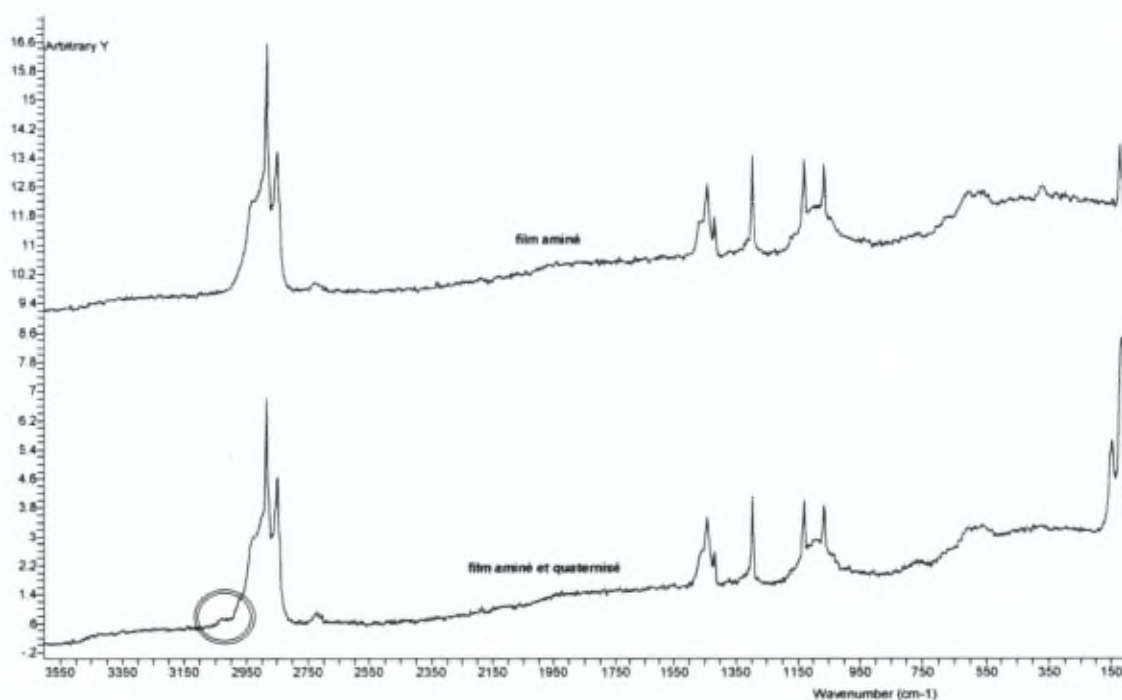


Fig. 7 Spectre Raman de la quaternisation du polyéthylène chlorosulfoné par voie photochimique et aminé

5.Capacité d'échange

Les mesures de capacité d'échange présentent des valeurs inférieures ou égales à 1meq/g de membrane sèche dans le cas de l'amination des films de polyéthylène chlorosulfonés par voie photochimique.

Compte tenu des résultats de notre étude de l'amination des films de polyéthylène chlorosulfonés par voie chimique, l'évaluation des capacités d'échange de ces films partiellement aminés est rendue difficile par le caractère mosaïque résultant de la distribution de sites échangeurs cationiques et anioniques. Cependant, nos travaux ont montré à l'instar de la chlorosulfonation photochimique, des capacités d'échanges moitiés moins importantes que pour les membranes cationiques correspondantes.

6.Dégradation des échangeurs anioniques

Des travaux menés au laboratoire ont montré une perte de capacité d'échange et des caractéristiques de permselectivité de membranes échangeurs anioniques lors de traitements successifs à 80°C dans la NaOH 1mol⁻¹. Ce comportement est généralement considéré comme une dégradation irréversible de type d'Hoffman [6] qui conduirait à la formation d'une double liaison sur le C en position β du groupe tétraalkyle ammonium suite à l'arrachement d'un H par une base forte et à environ de 125°C.

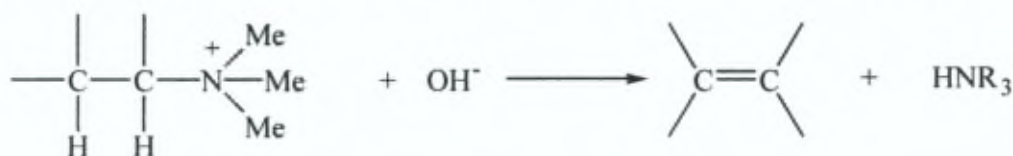


Fig. 8 Dégradation d'Hoffman

Nous pensons, cependant, que ce mécanisme est peu probable. En effet les conditions thermiques ou de réactifs ne sont pas rencontrées dans nos expériences. Une étude approfondie par spectroscopie Raman n'a pas permis de révéler de double liaison vinylique.

Une étude bibliographique a révélé un autre mécanisme réactionnel, décrit sous le nom de dégradation de Stevens [11-12]. Dans ce cas, la base arrache un hydrogène du C en position α du groupe tétraméthyle ammonium. Un des groupes méthyles se déplace et se fixe sur ce même Cα. Des mécanismes de dégradation de Stevens ont été observés dans la soude à 10%. De plus, notre étude a permis de mettre en évidence que la réaction de dégradation est partiellement réversible, c'est à dire qu'il est possible de quaterniser les ammoniums dégradés.



Fig. 9 Dégradation de Stevens

7. Références

- [1] P. Ray, V.K. Shahi, T.V. Pathak, G. Ramachandraiah, *J. Memb. Sci.*, 160(2) (1999) 243
- [2] V.K. Shahi, S.K. Thampy, R. Rangarajan, *J. Memb. Sci.*, 158(1-2) (1999) 77
- [3] G. Hwang, H. Ohya, *J. Memb. Sci.*, 149(2) (1998) 163
- [4] A. Elattar, A. Elmidaoui, N. Pismenskaia, C. Gavach, G. Pourcelly, *J. Memb. Sci.*, 143(1-2) (1998) 249
- [5] G. Pourcelly, I. Tugus, C. Gavach, *J. Memb. Sci.*, 97(0) (1994) 99-107.
- [6] J. Marsh, *Advanced Organic Chemistry* 4th ed., Wiley NY (1992)
- [7] R. Simons, *Nature*, 280 (1979) 824
- [8] R. Simons, *Electrochimica Acta*, 29(2) (1984) 151
- [9] R. Simons, *Electrochimica Acta*, 30(3) (1985) 275
- [10] M.J. Hill, D.G. Bradshaw, *Polymer*, 33(4) (1992) 874
- [11] H. Daniel, *J. Paetsch, Chem. Ber.*, 101 (1968) 1445
- [12] W.K. Musker, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 3184

I. MICROSCOPIE

1. Greffage du styrène et du divinylbenzène dans l'ETFE
2. Chlorosulfonation de l'ETFE greffé
3. Chlorosulfonation du polyéthylène

II. NOMBRES DE TRANSPORT

III. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE

1. Introduction
2. Matrices en ETFE
3. ETFE greffés
4. Polyéthylène
5. Intérêt de la thermogravimétrie
6. Références

IV. CONDUCTIVITE

1. Introduction
2. Conditions expérimentales
3. Circuits équivalents
4. Membranes en polyéthylène synthétisées par voie photochimique
5. Membranes en polyéthylène synthétisées par voie chimique
6. Membranes en ETFE greffé styrène
7. Références

I. MICROSCOPIE

1. Greffage du styrène et du divinylbenzène dans l'ETFE

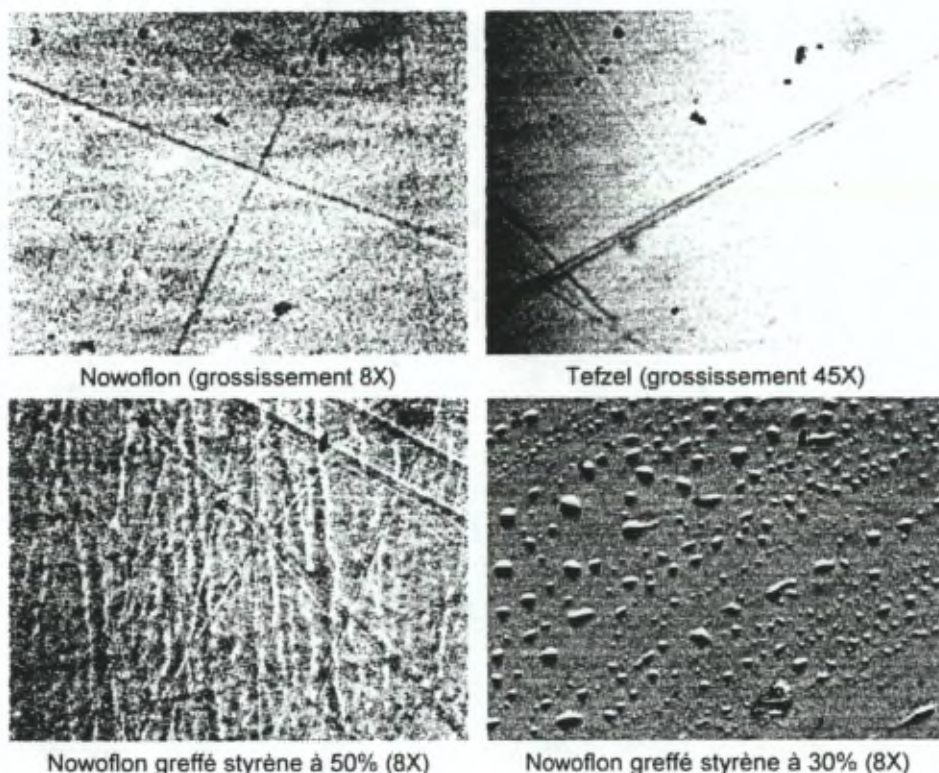


Fig. 1 Photographie des effets du greffage du styrène en fonction de la nature de l'ETFE

La microscopie permet d'apprécier la présence de défauts sous forme de ligne dans les matrices non modifiées. Les résultats d'un greffage conduisent en fonction de son taux à l'augmentation des contrastes des fractures initiales, à l'apparition de nouveaux défauts ou à la formation de microphases globulaires alignées. De toute évidence, le greffage du styrène se déroule préférentiellement le long des défauts dans le polymère. L'accroissement des contrastes ainsi que les phases globulaires tendent à montrer que le polystyrène s'associe pour former des domaines quasi-continus.

2. Chlorosulfonation de l'ETFE greffé

Au cours de la chlorosulfonation, les échantillons brunissent, signe de la dégradation de l'acide chlorosulfonique. Typiquement, cette coloration touche tout le film, à l'instar du polyéthylène.

Les films transformés peuvent être classés en deux catégories en fonction de l'addition de réticulant. En absence de divinylbenzène, les films greffés sont lisses et blancs-bruns laiteux après chlo-

rosulfonation. L'hydrolyse les rend translucide. En présence de réticulant, les films sont bruns-noirs après traitement. Les échantillons dont les taux de greffage sont inférieurs à 40% présentent une granulométrie très forte. Elle semble dépendre du vieillissement du film entre le moment de l'irradiation et du greffage. Suite à l'hydrolyse, les films deviennent translucides.

Les membranes réalisées en présence d'un taux croissant de divinylbenzène présentent une décroissance progressive de la granulométrie. Ce résultat est cohérent avec une consommation rapide du divinylbenzène par les peroxydes

En éclairant en négatif les films par une lumière froide, nous pouvons observer une diffraction de la lumière différente de celle d'un film non traité transparent. Les résines échangeurs Dowex présentent le même type de diffraction.

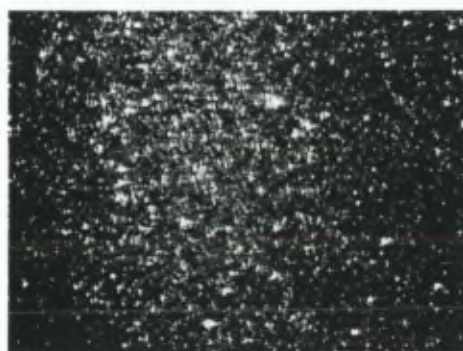


Fig. 2 Dowex 50 Mesh



Fig. 3 ETFE greffé styrène 28% d'v 2%

La dégradation de l'acide chlorosulfonique a révélé une inhomogénéité de la coloration noire. Cette coloration contribue à émettre de la fluorescence en spectroscopie Raman. Le lavage des échantillons au tétrahydrofurane (THF) permet l'extraction des composés responsables de la coloration et donc de réduire la fluorescence.

Sur des films faiblement greffés ($X_g < 30\%$), nous avons relevé des zones noires circulaires fortement dispersées. Des chemins irradient de manière isotropes autour des taches de grandes dimensions (Fig. 4). On relève également un ensemble de lignes noires plus ou moins parallèles dans tous les films (Fig. 4 a et b). La coloration de ces zones résulte de la dégradation de l'acide chlorosulfonique et permet d'identifier les phases styrènes. Le greffage du styrène semble se réaliser sous forme globulaire. Dans le cas de taux de greffage faible ($< 30\%$), on distingue aisément ces zones dont la croissance suit les lignes d'extrusion (lignes parallèles). Pour des taux de greffage important ($> 50\%$), les différentes zones noires se rejoignent et la structure globulaire devient difficile à observer. Cependant sous l'effet d'une lumière contrastante les films fortement greffés semblent présenter une granulométrie importante par rapport aux films faiblement greffés.

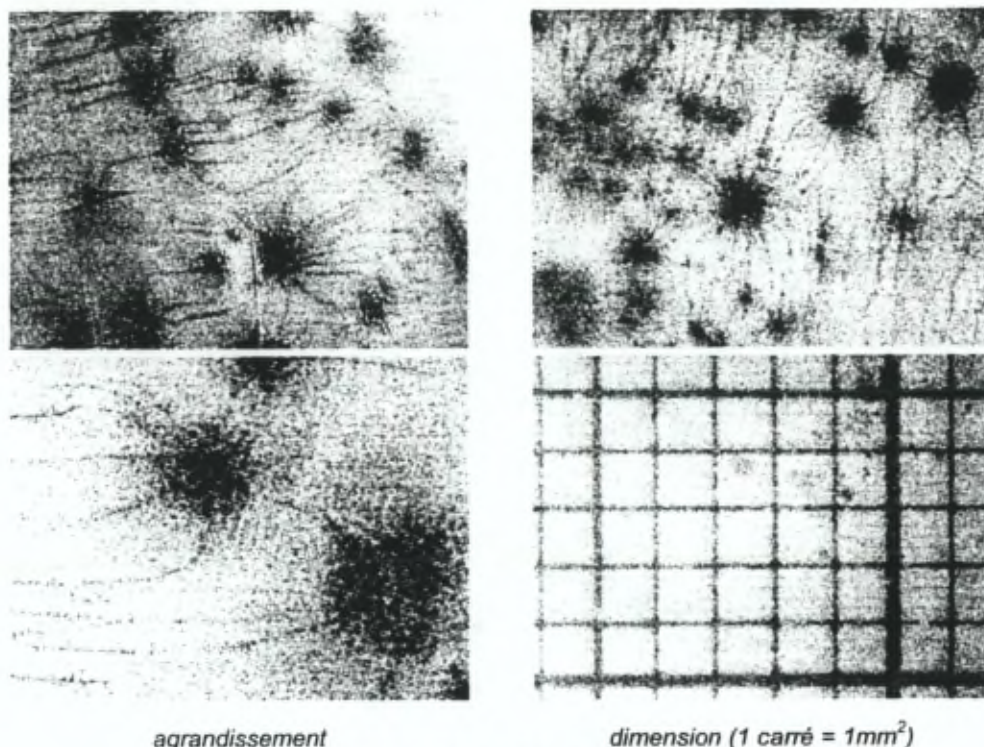


Fig. 4 Points de chlorosulfonation

La coloration des échantillons dépend également des opérations mécaniques réalisées sur le film préalablement au greffage. L'analyse des spectres Raman des différentes zones de déformation mécanique indique que la chlorosulfonation reste incomplète même pour des températures de 45°C, en solution à 30% en volume d'acide chlorosulfonique dans le dichloroéthane. Chaque domaine possède une composition propre (intensités relatives variables). La réaction de fonctionnalisation est incomplète dans la zone « coeur » comme le prouve la présence de la bande à 1002cm^{-1} et l'absence de pic à 376cm^{-1} . La largeur de la bande à 1002cm^{-1} ne permet pas d'exclure une émission à 1170cm^{-1} qui refléterait une substitution partielle des groupes phényles.

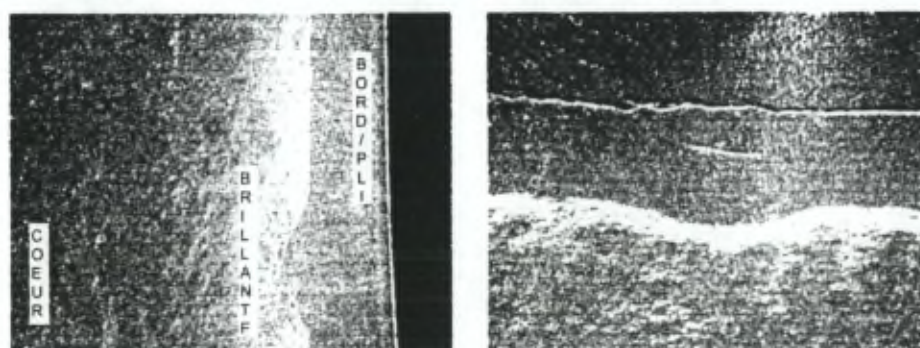


Fig. 5 Points de chlorosulfonation

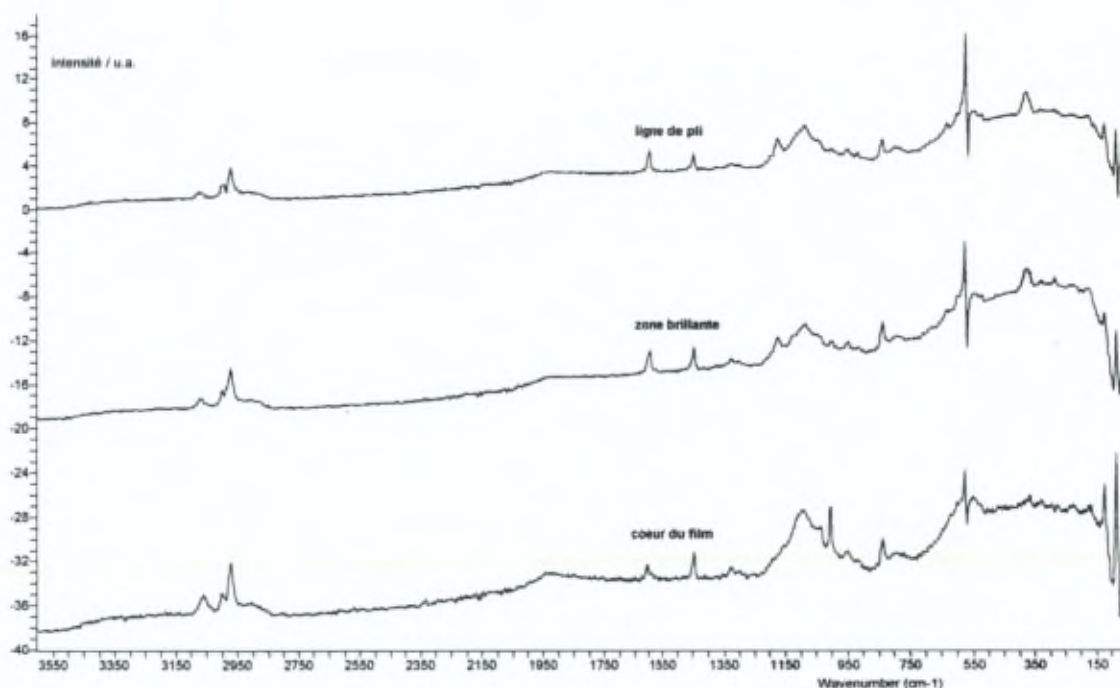


Fig. 6 Spectres Raman des hétérogénéités de chlorosulfonation

3. Chlorosulfonation du polyéthylène

Nous avons coloré les films fonctionnalisés par le bleu de méthylène (cation) afin d'observer l'hétérogénéité des films échangeurs. Après échange par K^+ , seules les zones de physisorption restent bleues. La formation d'hétérogénéité structurale dans le film a été amplifiée par le recuit du polyéthylène à $T \approx 100^\circ\text{C}$. Nous avons ainsi accru la taille des cristallites.

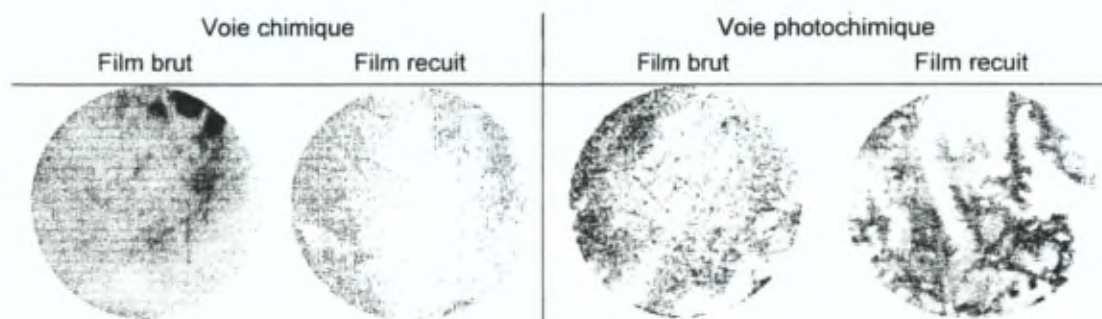


Fig. 7 Effet de la voie de chlorosulfonation sur l'hétérogénéité des films

Comme le montre les photos présentées ci-dessus, la méthode d'introduction des sites ioniques influencent fortement l'homogénéité de leur distribution au sein de la membrane. Clairement, l'action de l'acide chlorosulfonique est moins sensible à la structure du polymère que ne l'est la méthode photochimique. En effet, pour réaliser une fonctionnalisation homogène, on réalise généralement la chlorosulfonation en solution ce qui conduit à un caoutchouc.

Les recuits conduisent à un accroissement de la taille des hétérogénéités dans le cas de la chlorosulfonation photochimique, démontrant ainsi que la fonctionnalisation dépend étroitement des caractéristiques de cristallinités : taux de cristallinité et distribution des tailles des cristaux.

II. NOMBRES DE TRANSPORT

Pour la série cationique, nous avons déterminé le nombre de transport du proton par mesure du potentiel de membrane en absence de courant. Les mesures ont été réalisées au moyen d'électrodes réversibles aux chlorures Ag/AgCl en milieu H^+ , Na^+ et Cl^- (avec jonction en KCl).

Rappelons que dans les conditions expérimentales choisies, le potentiel de membrane est égal au potentiel à courant nul donné par l'équation 26 (cf. Partie 1 – II – 2)

$$\text{où } \Delta\phi_0 = \frac{RT}{Fz_A} \Delta \ln a_A \text{ définit le potentiel de Nernst} \quad (\text{Eq.30})$$

Le potentiel mesuré représente donc l'écart à l'idéalité fournie par le potentiel de Nernst $\Delta\phi_0$ pour lequel $\bar{t}_A^- = 1$ et $\bar{t}_B^- = 0$.

En posant l'hypothèse que $\Delta \ln \bar{a}_A = \Delta \ln \bar{a}_{\pm}$ (Eq.31)

on trouve la relation de Kittelberger

$$\bar{t}_B^- = \frac{(\Delta\phi_0 + \Delta\phi)}{2\Delta\phi_0} \quad (\text{Eq.32})$$

membrane	type	milieu	$\bar{t}_B^-$ (1:1000)	$\bar{t}_B^-$ (1:100)	$\bar{t}_B^-$ (1:10)	nature
CDS	MEC	$H^+ (Cl^-)$	0.75	0.84	0.89	ETFE – g – sty commerciale
630	MEC	$H^+ (Cl^-)$	0.75	0.85	0.89	PE par voie chimique (630min de réaction)
ADP	MEA	$(H^+) Cl^-$	0.85	0.93	0.93	ETFE – g – sty commerciale
CDS	MEC	$Na^+ (Cl^-)$	0.92	0.95	1.00	ETFE – g – sty commerciale
630	MEC	$Na^+ (Cl^-)$	0.89	0.92	0.98	PE par voie chimique (630min de réaction)
ADP	MEA	$(Na^+) Cl^-$	0.47	0.59	0.73	ETFE – g – sty commerciale
acool02	MEA	$(Na^+) Cl^-$	0.33	0.38	0.46	PE par voie photochimique (240min de réaction)
A120-2	MEA	$(Na^+) Cl^-$	0.35	0.39	0.47	PE par voie photochimique (240min de réaction)

Tab. 1 Nombres de transport comparés entre membranes commerciales et de synthèse

Nos membranes en polyéthylène possèdent des propriétés comparables aux membranes commerciales mais leur sont inférieures en ce qui concerne le transport du sodium et du chlorure (Tab. 1). Cependant, nous avons relevé, avec surprise, des comportements similaires vis à vis du proton.

Le mécanisme du transport du proton est contrôlé le saut de proton (mécanisme de Grotthuss ou proton jump) qui est essentiellement influencé par la structure de l'eau dans les membranes. Nos résultats indiquent que la morphologie de la membrane n'affecte pas le transport du proton pour des capacités d'échange comparables et dans le cas des membranes cationiques.

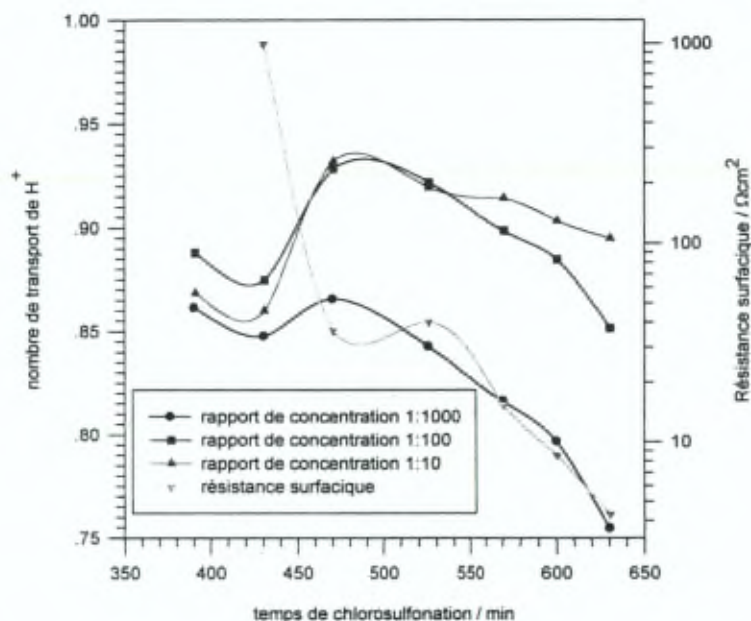


Fig. 1 Relation entre nombre de transport du proton et résistance surfacique en fonction du temps de chlorosulfonation chimique (MEC)

Les relations entre résistances et nombres de transport du proton sont difficiles à distinguer en fonction du temps de chlorosulfonation du polyéthylène par voie chimique. Pour des résistances somme toute élevées, le nombre de transport du proton est raisonnablement bon (0.85 à 0.93). Un accroissement du nombre de sites induit une diminution du nombre de transport du proton quelque soit le rapport de concentration dans la cellule de mesure. Dans ces conditions, une fraction du courant est transportée par le co-ion. Bien entendu, en réduisant la dissymétrie de concentrations, on atteint des nombres de transport plus élevé.

Il est intéressant de remarquer que, lorsque la résistance atteint un palier après 450 minutes de réaction, le nombre de transport passe par un maximum. Nous pensons que ce phénomène résulte d'un compromis entre l'état de surface et le nombre de sites. Ces deux paramètres interviennent de manière complexe dans le transport et la sélectivité de la membrane.

III. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE

1.Introduction

Nous avons choisi d'observer la synthèse de nos films en ETFE ou en polyéthylène afin de mettre en évidence les modifications morphologiques qui surviennent par l'introduction de groupes styrènes, divinylbenzène et par les étapes de chlorosulfonation chimique ou photochimique.

Nous n'avons pas utilisé la calorimétrie différentielle afin d'étudier la structure de l'eau dans les membranes échangeurs d'ions.

Les mesures de calorimétrie différentielle ont été abordées de la manière suivante. Nous avons établi une ligne de base qui se caractérise par une décroissance inférieure à 1mW sur une plage de température de 250°C. Nous avons ensuite calibré cette plage de température avec les références : Indium et Etain. Les échantillons découpés pèsent 3mg. La mesure est effectuée sous gaz inerte.

Nos travaux préliminaires ont privilégié une analyse en 6 étapes dont une première chauffe, un refroidissement et une seconde chauffe. De la sorte, nous sommes en mesure d'évaluer les effets dus à l'extrusion des films tels que : la présence d'adjuvant d'extrusion, les tensions mécaniques liées au sens de l'extrusion et au type d'extrusion, etc...

Typiquement, seules les températures X,Y,Z seront changées selon les domaines étudiés (cf. ci-dessous). Elles sont choisies de manière à se situer de part et d'autre du phénomène à étudier et assez loin de celui-ci pour que les étapes de stabilisation n'aient pas d'influence.

1 ^{er} étape	stabilisation à X°C pendant 2 min
2 ^{ème} étape	chauffe de X°C à Y°C à la vitesse de 10°C/min
3 ^{ème} étape	stabilisation à Y°C pendant 2 min
4 ^{ème} étape	Refroidissement de Y°C à Z°C à la vitesse de 10°C/min
5 ^{ème} étape	stabilisation à Z°C pendant 2 min
6 ^{ème} étape	chauffe de Z°C à Y°C à la vitesse de 10°C/min

2. Matrices en ETFE

Les échantillons non greffés ont été découpés au moyen d'un emporte-pièce en plusieurs endroits différents (distants de 12cm) d'un même film. Le pic de fusion associé à l'ETFE se situe à 270°C environ. Sur base des analyses des films Nowoflon, nous avons choisi comme bornes de la fusion 240 & 280°C

1 ^{er} étape	stabilisation à 50°C pendant 2 min
2 ^{ème} étape	chauffe de 50°C à 300°C à la vitesse de 10°C/min
3 ^{ème} étape	stabilisation à 300°C pendant 2 min
4 ^{ème} étape	Refroidissement de 300°C à 50°C à la vitesse de 10°C/min
5 ^{ème} étape	stabilisation à 50°C pendant 2 min
6 ^{ème} étape	chauffe de 50°C à 300°C à la vitesse de 10°C/min

2.1. Matrice Tefzel

Le pic de la 2^{ème} chauffe est plus large que celui de la première fusion (Fig. 1). Sur certains échantillons, nous relevons un pic étroit à 231°C lors du premier balayage. Les endothermes présentent également un épaulement à 264°C dans le pic de fusion de l'ETFE à 268°C lors de la première chauffe et qui pourrait indiquer l'existence de deux formes cristallines.

	masse / mg	enthalpie normalisée / Jg ⁻¹	Tfmax / °C	enthalpie normalisée / Jg ⁻¹	Tfmax / °C
		1 ^{ère} chauffe		2 ^{ème} chauffe	
moyenne	5.15	28.2	267.6	25.0	266.2
stdev	0.11	0.3	0.4	0.9	0.24
stdev / %	2	1	<1	1	<1
cristallinité / %		61.1		54.2	

Tab. 1 Taux de cristallinité du Tefzel déterminé par DSC

La dispersion des enthalpies de fusion est de l'ordre de 1% lors de la première et de la seconde chauffe. Les échantillons Tefzel peuvent être considérés comme homogènes du point de vue de la cristallinité et de la densité. En tenant compte d'une chaleur de fusion de 46.1Jg⁻¹ pour un ETFE totalement cristallin [1], nous estimons le taux de cristallinité à 61.1% après normalisation de l'enthalpie par la masse de l'échantillon.

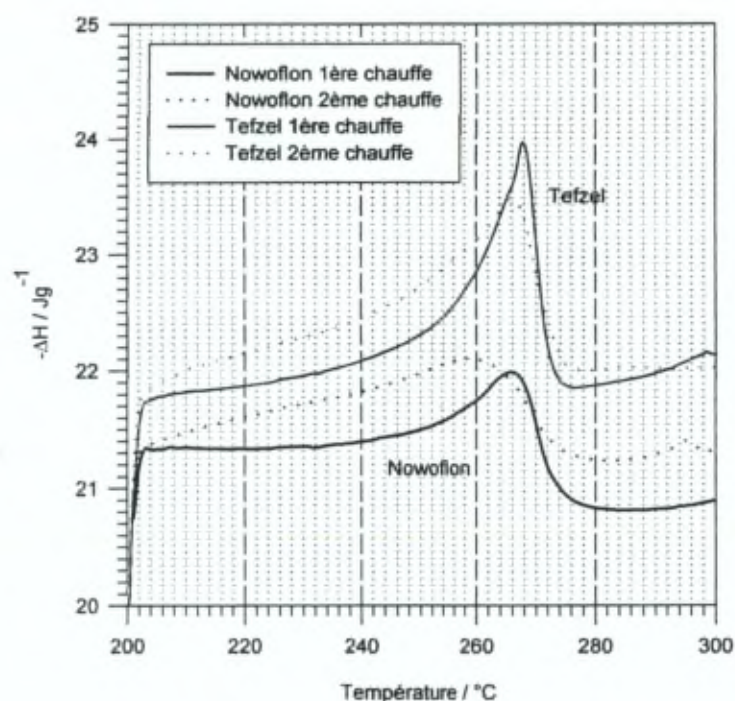


Fig. 1 Endothermes de fusion de l'ETFE

2.2. Nowoflon

Sur certains échantillons nous avons observé un pic étroit à 231°C lors du premier balayage. L'exploration du domaine de fusion révèle une certaine irreproductibilité. Tous les échantillons présentent un endotherme différent avec, pour l'un ou l'autre, des pics non attribués. L'extension du pic de fusion après recuit rend difficile la détermination des bornes du phénomène (Fig. 1). Nous avons choisi comme limites 240-280 pour la détermination des enthalpies de fusions.

	masse / mg	enthalpie normalisée / Jg ⁻¹	Tfmax / °C	enthalpie normalisée / Jg ⁻¹	Tfmax / °C
		1 ^{ère} chauffe		2 ^{ème} chauffe	
moyenne	3.34	25.13	266.2	21.4	262.4
stdev	0.08	0.96	0.8	1.2	1.0
stdev / %	2	4	<1%	6	<1%
cristallinité / %		54.5		46.4	

Tab. 2 Taux de cristallinité du Nowoflon déterminé par DSC

Comme le montre le tableau ci-dessus (Tab. 2), lors de la première chauffe, les enthalpies normalisées présentent une déviation standard importante conservée au cours de la seconde chauffe. Nous attribuons cette dispersion à une légère inhomogénéité structurale du film.

2.3. Discussion

Du point de vue de la cristallinité, les matrices Nowoflon et Tefzel sont fort différentes. La régularité du Tefzel est à l'origine de la haute reproductibilité des résultats ainsi que les faibles variations observées après recuit. Les Nowoflons présentent une variation de température de fusion de 4°C et de 10% de cristallinité entre les deux fusions. Notons que le séjour à 300°C peut engendrer une décomposition des films qui pourrait également expliquer les fluctuations observées. Typiquement, la température de fusion décroît lorsque la fraction molaire en TFE (tétrafluoro-éthylène) dépasse 50% [2]. Après recuit, ceci confirme la plus grande fraction molaire de TFE dans le Nowoflon comme observée par les techniques spectroscopiques.

Nous avons attribué le pic à 230°C à la présence d'une molécule organique sur base de l'étroitesse du pic. Sa disparition lors du recuit s'explique par une diffusion libre à l'état fondu dans la matrice ETFE. La dégradation de ce composé est peu probable dans la mesure où il est parfois observé au cours de la seconde fusion. Actuellement, nous n'avons pas identifié le produit qui serait sans doute un adjuvant d'extrusion.

L'existence de deux pics de fusion distants de 10°C a déjà été rapportée par R Pucciariello [3]. Ce phénomène est généralement attribué à différentes dimensions cristallines, différentes masses molaires, à la réorganisation à l'état fondu, à la présence de cristallites de stabilité différente et au polymorphisme. Dans le cas de l'ETFE, le pic principal a été attribué à la forme cristalline stable. L'existence du pic de plus basse température dépend de la vitesse de cristallisation. Il disparaît lors du recuit.

L'irrégularité séquentielle des chaînes du Nowoflon mise en évidence par les mesures spectroscopiques génère vraisemblablement des inhomogénéités structurales importantes par rapport au Tefzel et qui peuvent avoir une incidence importante sur les valeurs d'enthalpie.

3. ETFE greffés

Les programmes d'analyse sont identiques à ceux appliqués aux membranes non modifiées.

1 ^{er} étape	stabilisation à 50°C pendant 2 min
2 ^{ème} étape	chauffe de 50°C à 300°C à la vitesse de 10°C/min
3 ^{ème} étape	stabilisation à 300°C pendant 2 min
4 ^{ème} étape	refroidissement de 300°C à 50°C à la vitesse de 10°C/min
5 ^{ème} étape	stabilisation à 50°C pendant 2 min
6 ^{ème} étape	chauffe de 50°C à 300°C à la vitesse de 10°C/min

3.1. Nowoflon greffé styrène et divinylbenzène

solution ternaire composée de styrène à 30 % et de divinylbenzène à 2%
en volume dans le méthanol
(+ bleu de méthylène 0.05mg/ml et CBr₄ 0.1mg/ml)

Il existe un écart entre les degrés de greffage mesurés par pesée sur des échantillons entiers et par pesée sur des échantillons découpés à l'emporte-pièce. En effet, dès 33.3% de taux de greffage et jusqu'à 121%, la masse d'échantillons de diamètre calibré se stabilise à 13% par rapport à celle d'un film non traité. Ceci montre que la dilatation du matériau survient essentiellement dans le plan du film. Cette particularité rend l'étude de l'effet du greffage sur la cristallinité de l'ETFE Nowoflon particulièrement difficile.

Le greffage conduit à une réduction de l'enthalpie de fusion de l'ETFE (Tab. 3). Cependant ce phénomène pourrait être le reflet de la dilution de l'ETFE par le styrène greffé.

variation relative de l'enthalpie de fusion	1 ^{ère} chauffe	2 ^{ème} chauffe
ΔH (Xg 0% et Xg 13%)	21 %	25 %
ΔH (Xg 0% et Xg 33%)	40 %	52 %
ΔH (Xg 0% et Xg 81%)	59 %	65 %
ΔH (Xg 0% et Xg 107%)	62 %	69 %
ΔH (Xg 0% et Xg 121%)	63 %	68 %

Tab. 3 Variation d'enthalpie dans le Nowoflon greffé styrène et divinylbenzène
selon le taux de greffage (Xg) en comparaison d'une film non greffé

Comme cela sera développé plus loin dans le cas des films Tefzel, on suppose que si l'effet du greffage n'est pas la dilution de l'ETFE, les pertes de cristallinité au cours de la première chauffe et de la deuxième chauffe doivent être différentes. Dans les limites de variation imposée par la matrice elle-même, on ne relève pas de modifications significatives entre la première et la seconde fusion.

3.2. Tefzel greffé styrène

solution binaire composée de styrène à 30 % en volume dans le méthanol
(+ bleu de méthylène 0.05mg/ml et CBr₄ 0.1mg/ml)

En absence de réticulant et pour des taux massiques de greffage supérieurs à 15%, on détecte lors de la seconde fusion un saut à 110°C (Fig. 2). Cette température particulière correspond à la transition vitreuse du polystyrène amorphe. A l'état fondu, les chaînes se réorganisent et les deux polymères étant immiscibles, des agrégats de polystyrène se constituent. Ce phénomène a déjà été mis en évidence lors de l'introduction et de la polymérisation du styrène dans de l'ETFE sans greffage sur la chaîne d'ETFE [4].

Par comparaison avec l'ETFE non greffé, on s'attend raisonnablement à une dilution de l'ETFE suite au greffage du styrène. Nous pensons surtout qu'au delà de la température de fusion, le poly-

mère greffé va se réorganiser pour favoriser une séparation de phase entre le styrène et l'ETFE. Dans ces conditions, il semble raisonnable de supposer que l'effet sur la cristallinité en fonction du taux de greffage sera sensiblement différent entre la première et la seconde chauffe.

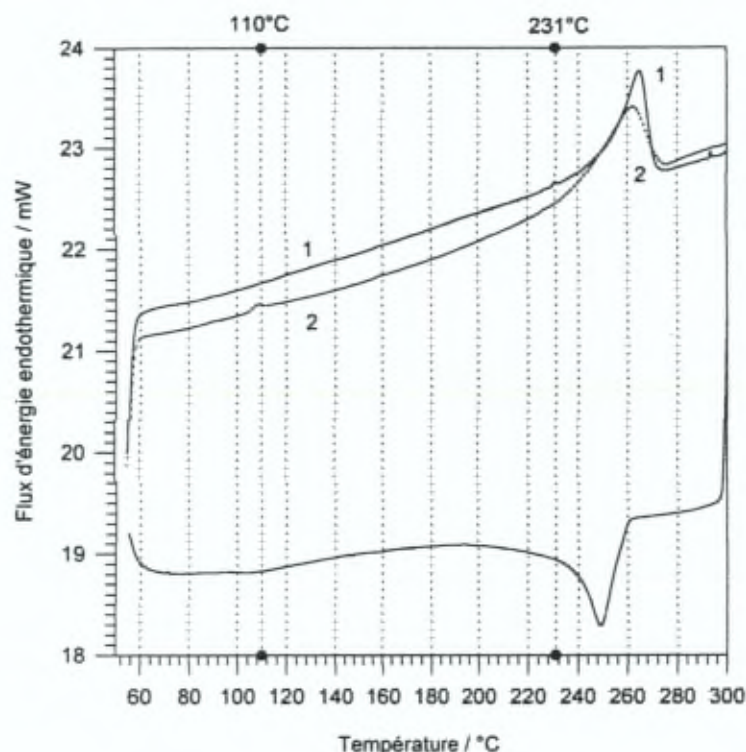


Fig. 2 Endotherme du Tefzel greffé styrène à 65% en masse

Comme le greffage est constitué du styrène, nous avons déduit du taux de greffage la fraction massique d'ETFE. Ceci nous conduit à calculer une nouvelle enthalpie de fusion normalisée à la fraction massique d'ETFE (Tab. 4) (détermination rendue difficile pour le Nowoflon compte tenu de la dilution non isotrope de la phase ETFE suite au greffage).

taux de greffage / %	enthalpie normalisée / Jg ⁻¹	Tf max (1) / °C	enthalpie normalisée / Jg ⁻¹	Tfmax / °C
	1 ^{ère} chauffe		2 ^{ème} chauffe	
0	28.2	267.6	25.0	266.2
15	28.2	265.5	22.9	263.2
64.3	27.7	265.0	21.0	261.9
67	27.1	265.0	19.1	262.2
68	27.2	266.7	19.8	262.1
72	25.6	264.8	18.7	262.1
75	26.8	266.0	20.4	262.5

Tab. 4 Effet du greffage du styrène sur les valeurs d'enthalpie et de températures de fusion de l'ETFE

Contrairement à ce qui a été mis en évidence pour le Nowoflon, les masses greffées calibrées ne tendent pas vers une valeur constante ce qui suggère un greffage isotrope. La diminution de l'enthalpie de première fusion est dans la limite d'erreur. Seule la variation de seconde chauffe est significative. Compte tenu des erreurs liées à la mesure des taux de greffage et aux nombreux paramètres à considérer, nous pouvons estimer que les valeurs d'enthalpie normalisée sont conservées. Il est donc peu probable que le greffage affecte considérablement la cristallinité de l'ETFE. Les variations de température de fusion ne sont pas significatives.

Remarquons toutefois qu'en comparaison avec le Tefzel non traité, la variation d'enthalpie entre les deux balayages est de 20% au lieu de 10%. Suite au séjour à l'état fondu, nous devons admettre une réorganisation des deux phases en présence : le polystyrène et l'ETFE. Ce réarrangement conduit à un abaissement de la température et de l'enthalpie de fusion car la croissance des cristallites est limitée. De plus, la formation d'une phase continue en polystyrène donne naissance à une température de transition vitreuse détectable. Sans pouvoir fournir des informations précises quant à la longueur des chaînes greffées, il semble que leur association dans les conditions de greffage soit difficile et que les structures formées sont donc de petites tailles (< à 40 monomères).

3.3. Tefzel greffé styrène et divinylbenzène (divinylbenzène variable)

solution ternaire composée de styrène à 30 % et de divinylbenzène variable
en volume dans le méthanol
(+ bleu de méthylène 0.05mg/ml et CBr₄ 0.1mg/ml)

Dans cette étude, les échantillons sont synthétisés en modifiant la teneur en divinylbenzène dans la solution entre 1 et 6%. Les échantillons présentent des taux de greffage différents et les enthalpies de fusion ne montrent aucune relation en fonction du taux de divinylbenzène (Tab. 5). On observe que les températures de fusion de première chauffe ne sont pas affectées par rapport au film non traité. La température de fusion est de 263°C en moyenne au lieu de 266°C.

taux de greffage / %	taux de DVB / %	fraction en ETFE / %	enthalpie normalisée (1 ^{ère} chauffe) / Jg ⁻¹	enthalpie normalisée (2 ^{ème} chauffe) / Jg ⁻¹
27.7	1	78.3	18.9	22.5
24.6	2	80.3	23.5	23.0
22.7	3	81.5	17.5	22.9
20.2	4	83.2	16.3	22.3
24.7	5	80.2	25.7	21.2
29.1	6	77.5	25.7	20.0

Tab. 5 Effet du greffage de divinylbenzène en concentration variable et de styrène sur les valeurs d'enthalpie et de températures de fusion de l'ETFE

En normalisant les valeurs d'enthalpie à la fraction massique en ETFE, nous remarquons des variations significatives de l'enthalpie de fusion associée à la première et seconde chauffe. Les variations relevées au cours de la première chauffe n'ont pas trouvé d'explication.

Comme nous avons admis que le greffage n'altère que très partiellement les cristallites (§ précédent), il nous faut conclure que la présence de réticulant entraîne le comportement observé. La réticulation réduit la température et l'enthalpie de fusion. Rappelons que la littérature concernant la copolymérisation du divinylbenzène et du styrène mentionne que la réactivité du divinylbenzène sur un peroxyde est supérieure à celle du styrène [5]. Il est raisonnable de penser que la réticulation de l'ETFE qui porte les groupes peroxydes survient en premier. Cependant, la relation entre taux de divinylbenzène en solution et son effet sur l'enthalpie n'est pas démontrée sans ambiguïté. Les variations en fonction du taux de divinylbenzène au cours de la seconde fusion sont confinées dans les limites d'erreurs.

3.4. Tefzel greffé uniquement par le divinylbenzène

taux de greffage / %	enthalpie normalisée (1 ^{ère} chauffe) / Jg-1	Tf max / °C	enthalpie normalisée (2 ^{ème} chauffe) / Jg-1	Tf max / °C
0	28.2	267.6	25.0	266.2
1	28.2	267.2	23.2	263.4
4.7	27.7	266.2	21.2	262.4
9.6	25.8	266.0	17.1	260.7
14.0	25.0	265.1	16.3	260.2

Tab. 6 Effet du greffage du divinylbenzène sur les valeurs d'enthalpie et de températures de fusion de l'ETFE

En tenant compte de la fraction massique en ETFE, nous remarquons une décroissance de la température et de l'enthalpie de fusion en fonction du taux de greffage (Tab. 6 et Fig. 3). Suite au recuit, l'abaissement de l'enthalpie de fusion est plus fortement marquée en comparaison avec la première chauffe et les observations sur un film greffé polystyrène 15% en masse.

Nous avons mis en évidence par Raman qu'il subsiste une concentration importante de double liaison vinylique dans ces échantillons. A l'état fondu, le polymère diffuse et les groupes phényles tendent à s'assembler comme le ferait la phase polystyrène seule. Dans ces conditions, la réaction de réticulation peut se poursuivre. Ceci produit une chute importante de l'enthalpie de fusion de l'ETFE au cours de la seconde chauffe.

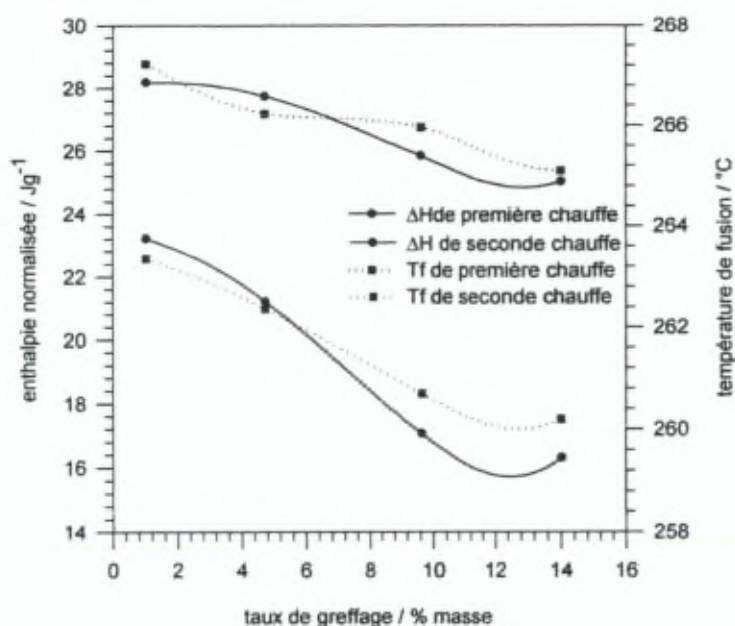


Fig. 3 Enthalpie et température de fusion de l'ETFE en fonction du taux de greffage de divinylbenzène

4. Polyéthylène

Nous avons choisi les mêmes paramètres de vitesse que pour l'étude des ETFE.

1 ^{er} étape	stabilisation à 35°C pendant 2 min
2 ^{ème} étape	chauffe de 35°C à 150°C à la vitesse de 10°C/min
3 ^{ème} étape	stabilisation à 150°C pendant 2 min
4 ^{ème} étape	refroidissement de 150°C à 35°C à la vitesse de 10°C/min
5 ^{ème} étape	stabilisation à 35°C pendant 2 min
6 ^{ème} étape	chauffe de 35°C à 150°C à la vitesse de 10°C/min

4.1. Films de polyéthylène non traités

Nous avons établi les taux de cristallinité des films en comparant l'enthalpie normalisée à la masse par rapport à l'enthalpie d'un polymère totalement cristallin [1].

Van Leer HD	Van Leer Recuit	Solvay HD	Solvay Recuit	Hobon HD	Hobon Recuit
60.8%		54.5%		40.8%	
131.4°C	132.7°C	129.9°C	131.3°C	125.0°C	125.5°C
		Solvay BD		Hobon BD	
		26.3%		17.3%	
		108.0°C	109.0°C	106.7°C	107.0°C

Tab. 7 Taux de cristallinité et températures de fusion de polyéthylène

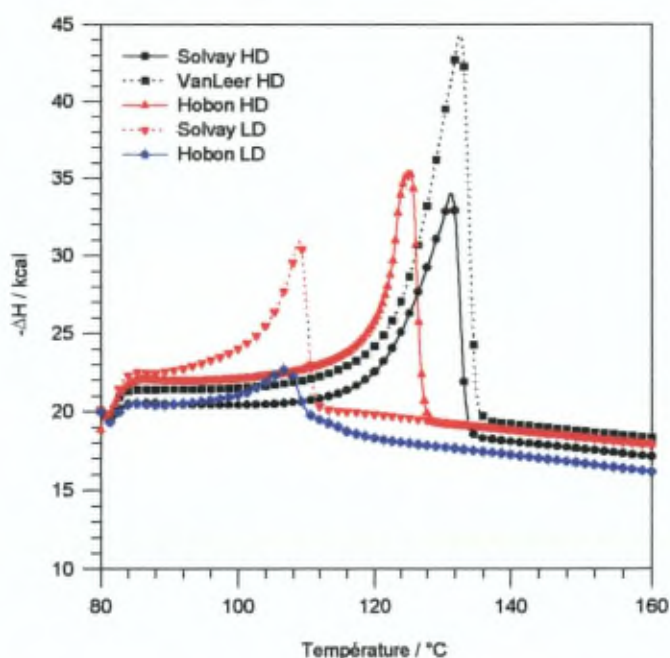
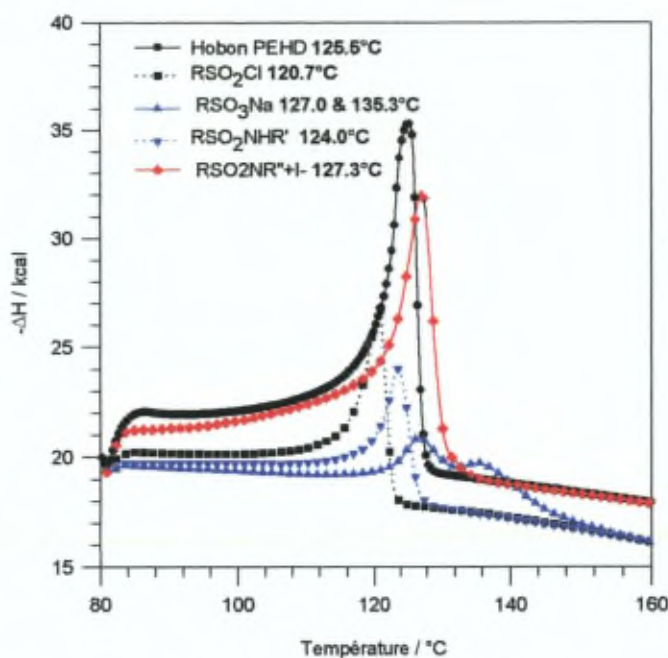


Fig. 4 Endothermes de première chauffe de différents PE

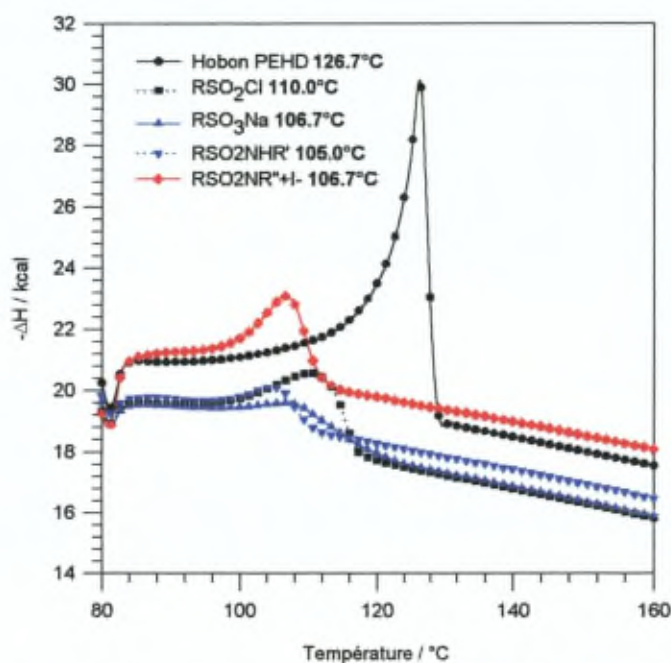
La comparaison des films met en évidence la décroissance de la température de fusion en fonction des matrices VanLeer, Solvay, Hobon. Pour tous les films, la deuxième chauffe ne modifie pas les surfaces des pics. Cependant, les températures de fusion sont légèrement affectées à la hausse après le recuit.

4.2. Chlorosulfonation par voie photochimique et échange

Les effets des traitements ont été étudiés sur les films Hobon haute densité. Il apparaît que la chlorosulfonation et l'échange conduisent à une diminution de l'enthalpie de fusion (Fig. 5) qui reflète une diminution de la fraction massique en cristallites. Au cours de la seconde chauffe, la température de fusion du PEHD se déplace vers celle du PEBD (Fig. 6). L'ensemble de ces observations suggère que la chlorosulfonation ait lieu dans les parties amorphes, et à proximité des parties cristallines dans le domaine intermédiaire entre les zones cristallines et amorphes. L'introduction de groupes fonctionnels génère des tensions dans le polymère qui altèrent la structure cristalline (1^{ère} chauffe). Suite au séjour à une température supérieure à la température de fusion, soit les chaînes ont été suffisamment altérées pour ne plus former une structure de haute densité par refroidissement, soit les groupes introduits induisent une séparation de phase entre fractions de chaînes fonctionnalisées ou non (2^{ème} chauffe).



Hobon PEHD : Film non traité

R-SO₃Na : Film hydrolysé MECRSO₂NHR' : Film aminéR-SO₂Cl : Film chlorosulfonéRSO₂NR'+I- : Film quaternisé MEAFig. 5 Effet des traitements sur l'endotherme du PEHD (1^{er} chauffe)

Hobon PEHD : Film non traité

R-SO₃Na : Film hydrolysé MECRSO₂NHR' : Film aminéR-SO₂Cl : Film chlorosulfonéRSO₂NR'+I- : Film quaternisé MEAFig. 6 Effet des traitements sur l'endotherme du PEHD (2^{ème} chauffe)

Cependant, ces perturbations semblent essentiellement stériques puisqu'elles surviennent dans l'étape de chlorosulfonation et dans l'étape d'amination. Cette dernière ne modifie pas la chaîne de polymère au contraire de l'étape de chlorosulfonation.

Le cas des échantillons échangés (hydrolysés ou quaternisés) est plus complexe. En effet, comme l'on montré un certain nombre d'études effectuées sur des polyélectrolytes branchés, les parties salines ont une tendance à s'assembler et jouent de ce fait, le rôle de réticulant [6]. L'attribution de la diminution de la hauteur du pic reste donc complexe. A ce stade, nous n'avons pas pu expliquer l'existence de deux pics endothermiques pour la forme hydrolysée. Toutefois, comme pour les autres échantillons, seul un pic est détecté après recuit.

4.3. Chlorosulfonation par voie chimique

Différents échantillons ont été synthétisés à 40°C dans trois mélanges d'acide chlorosulfonique - dichloroethane en trois proportions contenant respectivement 20, 50 et 80% d'acide chlorosulfonique en volume.

Puisque la chlorosulfonation chimique produit des sites ioniques SO_3^- , nous n'avons pas accordé de crédits aux valeurs d'enthalpie relevées. Pour tous les mélanges, on observe une augmentation de la valeur de la température de fusion en fonction du temps de chlorosulfonation par rapport à un échantillon non traité. Par contre, la seconde chauffe permet de relever des températures de fusion équivalente à celle du film non traité. Ceci différencie les films traités par méthode chimique de ceux traités par photochimie. De manière non reproductible, on observe l'apparition d'un second pic dans la courbe de fusion (Tab. 8).

Temps de réaction	Tf (1 ^{ère} chf)	Tf (2 ^{ème} chf)	Tf (2 ^{ème} chf)	Tf (1 ^{ère} chf)	Tf bis (2 ^{ème} chf)	Tf (2 ^{ème} chf)	Tf (1 ^{ère} chf)	Tf (2 ^{ème} chf)	Tf bis (2 ^{ème} chf)
composition	HSO ₃ Cl : C ₂ H ₄ Cl ₂ 1:1			HSO ₃ Cl : C ₂ H ₄ Cl ₂ 4:1			HSO ₃ Cl : C ₂ H ₄ Cl ₂ 1:4		
60	130.0	124.7	130.0	130.0	126.2	–	129.4	127.5	–
120	134.0	123.5	127.0	133.2	124.0	–	–	–	–
180	135.8	125.2	–	135.3	125.2	127	133.4	123.1	126.7
240	136.7	125.9	–	137.2	124.5	–	134.8	123.4	126.7
360	136.1	124.4	–	138.1	124.5	–	136.3	124.4	126.7
référence PE	124.4	125.5	–	124.4	125.5	–	124.4	125.5	–

Tab. 8 Température de fusion et effet de la composition en réactifs (chf = chauffe / Tf bis : 2^{ème} Tf)

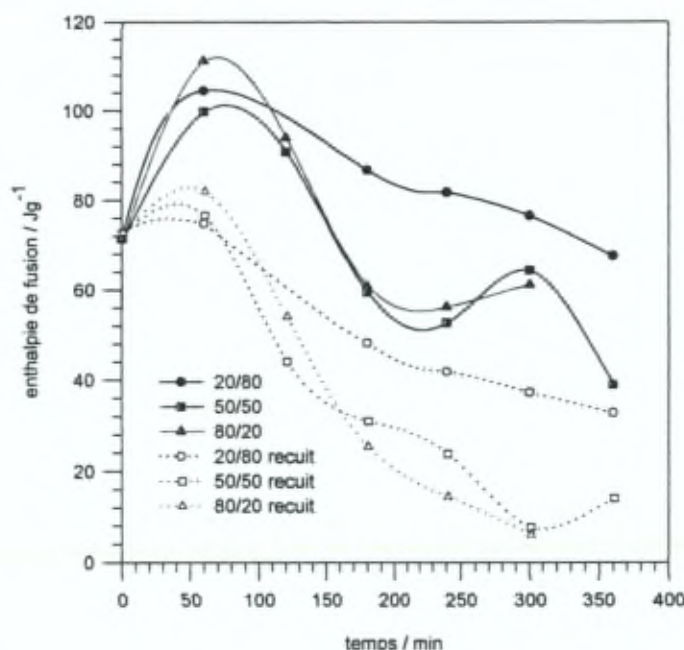


Fig. 7 Valeurs d'enthalpie en fonction du temps de chlorosulfonation et de la composition du réactifs (erreur de température inférieure à 5%)

Avant et après recuit, on relève une décroissance de l'enthalpie de fusion en fonction du temps de chlorosulfonation (Fig. 7). On observe également un élargissement des endothermes. Il est dès lors possible que les deux pics de l'endothermes finissent par se recouvrir.

Nous n'avons pas mis en évidence une dépendance forte de la concentration en réactif sur les enthalpies de fusion et sur les valeurs de températures de fusion. De plus, nous avons relevé une diminution d'un mg en moyenne de la masse de l'échantillon (5mg) suite au traitement de chlorosulfonation. La variation d'enthalpie peut donc refléter soit une diminution effective de la cristallinité soit la dégradation de l'échantillon.

Nous constatons que la cinétique de l'enthalpie de seconde chauffe est dans tous les cas, en très bon accord avec la cinétique d'absorption FTIR de l'élongation antisymétrique du groupe SO_2Cl . Les courbes enthalpiques et d'absorption présentent une même allure et se présentent dans le même ordre, c'est à dire que la décroissance enthalpique et la croissance d'absorption sont plus faibles pour la solution la moins concentrée en acide chlorosulfonique c'est à dire pour les films les moins fonctionnalisés. Des fractions volumiques de 50 et 80% en acide présentent des croissances de températures de fusion et des décroissances enthalpiques semblables. Toutes ces observations sont également valables au cours de la première chauffe.

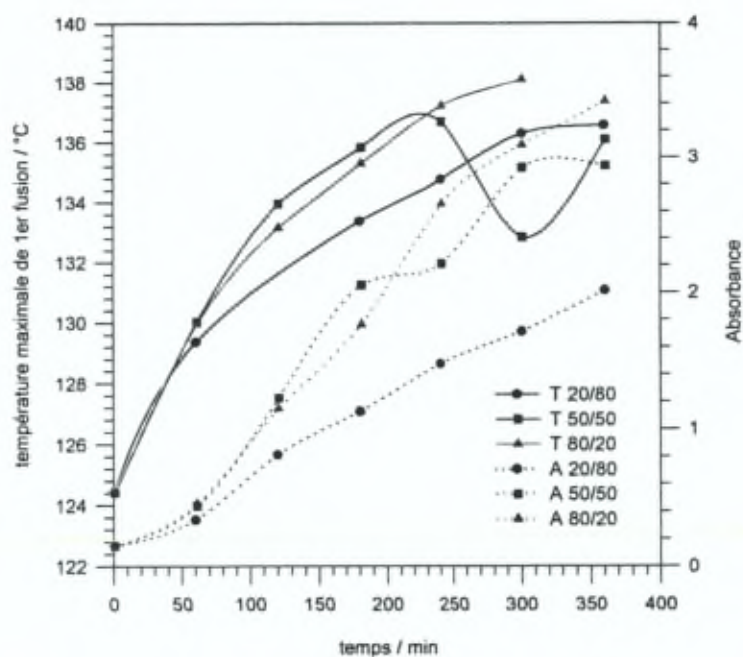


Fig. 8 Température de fusion et absorbance de SO_2Cl en fonction de la composition de la solution et du temps (A = absorbance, T = température, composition $\text{HSO}_3\text{Cl} / \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$)

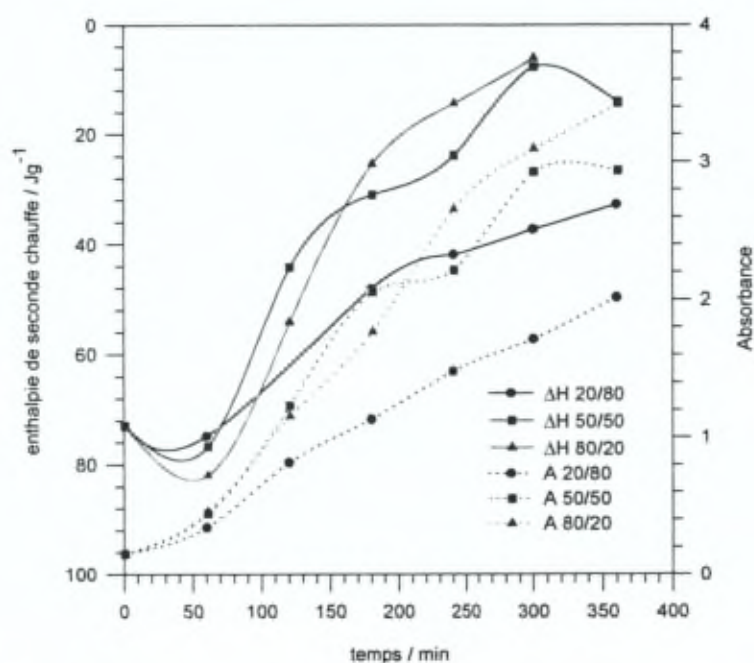


Fig. 9 Enthalpie de fusion (échelle renversée) et absorbance IR de SO_2Cl en fonction de la composition de la solution et du temps (A = absorbance, T = température, composition $\text{HSO}_3\text{Cl} / \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$)

En conclusion, la concentration en sites chlorosulfonés détermine les températures et les enthalpies de fusion. L'élargissement des pics de fusion s'accompagne d'une diminution de la densité de phases cristallines. La formation d'un réseau ionique joue le rôle de réticulant du polyéthylène fonctionnalisé.

5. Intérêt de la thermogravimétrie

Le greffage sur le polymère n'est pas isotrope dans le domaine des taux de greffage exploré. Ceci nous amène donc à essayer d'établir une relation exacte de la fraction massique d'ETFE dans l'échantillon en fonction du taux de greffage total. Une des méthodes les plus appropriée est la TGA qui permet, en brûlant, l'échantillon de convertir successivement les groupes phényles et l'ETFE en leurs produits de décomposition. Nous avons donc effectué dans ce but quelques mesures de thermogravimétrie. Nous avons choisi des échantillons caractéristiques que nous avons soumis à un balayage en température de 10°C/min de 40 à 600°C.

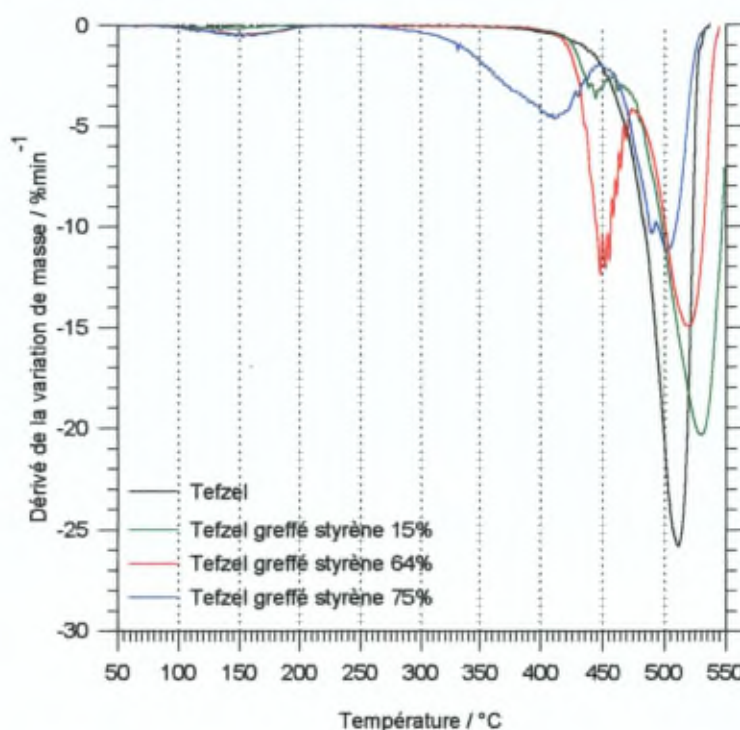


Fig. 10 Dégradation du Tefzel et de ses dérivés greffés styrène

T de dégradation / °C	Tefzel	Tefzel 15%	Tefzel 64%	Tefzel 75%
associée au toluène	—	—	155	155
associée au styrène	—	444	451	415
associée à l'ETFE	511	530	512 & 519	490 & 502

Tab. 9 Maximum en température des thermogrammes de dégradation

Comme on peut le constater (Fig. 10), le schéma de dégradation de l'ETFE greffé styrène en teneur variable est assez complexe. L'ETFE présente une température unique de dégradation de 511°C. L'introduction de 15% de styrène génère une perte de masse représentée par un pic large à 444°C. Cette perte est équivalente à 15% de la masse totale et peut donc être attribuée à la dégradation du styrène. Cependant, la température de dégradation de l'ETFE s'est déplacée vers 530°C. L'introduction de 64% et de 75% de styrène génère un pic à 155°C. Il pourrait s'agir du départ d'un composé volatil sans doute du toluène utilisé lors du lavage des films greffés et qui n'a pas pu être extrait par séchage à chaud et sous vide. Le pic de dégradation des styrènes s'élargit et son maximum est compris entre 410 et 450°C. Le pic de dégradation de l'ETFE greffé à 75% se divise en deux pics dont le plus important se déplace vers des valeurs plus basses que celle de l'ETFE seul (Tab.9).

Nous noterons également la décroissance progressive de la perte de masse associée à la phase ETFE. Les masses initiales des échantillons étant de l'ordre de 5.5mg, cette décroissance rend compte de la réduction de la fraction massique en ETFE.

L'identification spectroscopique de la présence du toluène est rendue difficile par la nature phénolique de celui-ci et des groupes greffés.

Ce travail exploratoire montre que le mécanisme de dégradation de l'ETFE est affecté par la présence du styrène greffé. Le mécanisme de dégradation des phases styrènes ne semble pas univoque et ne dépend pas explicitement du taux de greffage.

6. Références

- [1] H.F. Mark et al., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Ed., Wiley (1990)
- [2] M. Iuliano, C. De Rosa, G. Guerra, V. Petraccone, et al., *Makromol. Chem.*, **190** (1989) 827
- [3] R. Pucciariello *J. Appl. Poly. Sci.*, **59**, (1996) 1227
- [4] B. Boutevin, B. Ameduri, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **82** (1994) 1
- [5] R.H. Wiley, G. Devenuto, *J. Polym. Sci. Part A*, **2(12)** (1964) 5347
- [6] Z. Samec, A. Trojanek, E. Samcova, *J. Phys. Chem.*, **98(25)** (1994) 6352

IV. CONDUCTIVITE

1.Introduction

Les mesures de conductivité constituent, rappelons-le, une méthode de caractérisation des membranes d'électrodialyse. La conductivité est un paramètre essentiel des membranes échangeurs ioniques puisqu'elles permettent d'accéder à des grandeurs telles que la mobilité ionique au sein de la membrane en fonction de la teneur en eau, de la capacité d'échange, de la nature des sites ioniques et des co-ions, et de la concentration en électrolyte à l'extérieur de la membrane. Cependant, la membrane ne peut pas être représentée par une résistance pure.

Il est usuel de relever des conductivités de membranes à l'aide d'un conductimètre qui impose un signal de 100mV à une fréquence de 1kHz. Lorsque la membrane échangeur d'ions est représentée par une impédance complexe comprenant des résistances, des capacités et d'éventuelles pseudo-inductions, des mesures de conductivité s'imposent en fonction de la fréquence. Dans ces conditions, les mesures de conductivité réalisées en fonction de la fréquence (spectroscopie d'impédance) devraient donner accès à la résistance de transfert ionique dans la membrane et à une capacité définie par la géométrie du champ de migration et par la permittivité diélectrique du milieu membranaire.

Nos membranes résultant de différentes voies de synthèse appliquées à des matrices polymères variées doivent permettre d'illustrer les problèmes d'interprétation liés aux mesures de conductivité en fonction de la fréquence. Il est donc souhaitable de disposer de la réponse de la système électrochimique dans un large domaine de fréquences.

2.Conditions expérimentales

Toutes les études nécessitent de s'assurer de la réponse linéaire du système composé de la cellule, des électrodes, de la solution d'électrolyte et de la membrane. Nous avons donc exploré le domaine de linéarité sur base des principes que nous avons développés précédemment (Partie 2 – IV – 3).

Dans un domaine de fréquences compris entre 1Hz et 300kHz, nous avons réalisé des mesures en fonction de l'amplitude de la perturbation appliquée aux cellules de mesures qui sont d'une part la pince à électrodes de platine et d'autre part la cellule de conductivité à électrodes de mercure en présence d'une solution d'électrolyte (KCl 1mol/l) et de membranes témoins anioniques et cationiques. Notons que dans notre dispositif technique, nous avons utilisé uniquement le Solartron 1250 comme générateur et analyseur de fréquences. Les deux cellules de mesure présentent un rapport signal-bruit

(S/N) défavorable pour une amplitude inférieure ou égale à 25mV entre 1Hz et 300kHz. Au delà de 150mV, des phénomènes non linéaires ont été observés (caractérisés par des distorsions du signal).

Les dispositifs rencontrés dans la littérature se classent en deux catégories pour lesquelles la membrane est soit en contact avec les électrodes soit en contact avec la solution d'électrolyte. de manière générale, on veillera à ce que les hétérogénéités de fonctionnalisation issues de la synthèse des membranes soient de tailles inférieures à celle de la surface de mesure.

Les cellules dans lesquelles la membrane est en contact avec la solution permettent un meilleur contrôle de la composition de l'électrolyte support. Que ce soit la pince de conductivité ou la cellule à électrode de grande surface, elles sont inadéquates pour la mesure de la conductivité des membranes de résistances surfaciques faibles. Ces dispositifs ont été cependant utilisés pour analyser les conductivités en termes de modèles basés sur la porosité interne des membranes [7]. Nos études ont montré que, bien que cette approche soit séduisante, les valeurs de résistance de membrane sont dominées par la résistance de la solution, ce qui introduit de fortes erreurs dans l'estimation des valeurs de conductivité des membranes.

Nous avons représenté les valeurs de la partie imaginaire et de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence obtenues avec la pince de conductivité en milieu KCl 1mol⁻¹ à 20°C sous un signal dont l'amplitude est incluse dans le domaine de linéarité.

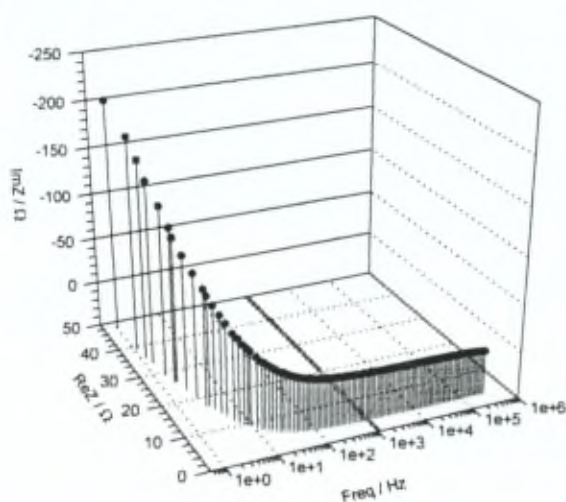


Fig. 1 Pince de conductivité

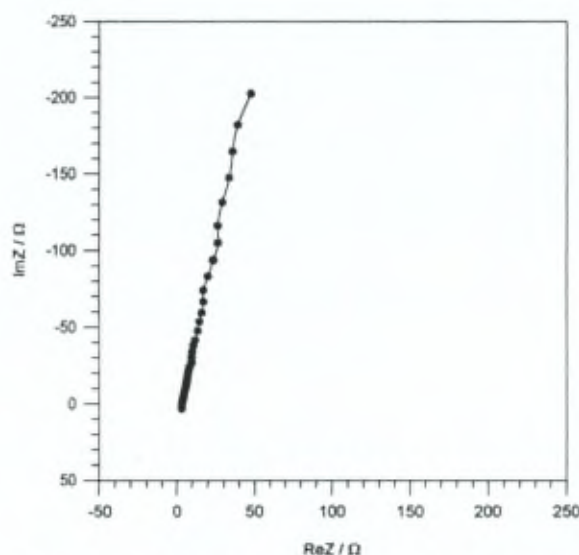


Fig. 2 Cellule de conductivité :diagramme d'Argan

Dans le diagramme d'Argan (Fig. 2), la mesure est représentée par une courbe qui décroît en fonction de la fréquence et dont la pente dépend de la force ionique.

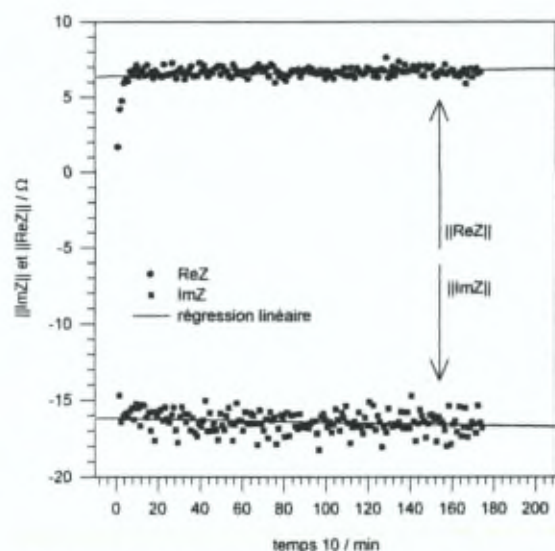


Fig. 3 Pince de conductivité, effet du temps sur la valeur de la conductivité à hautes fréquences

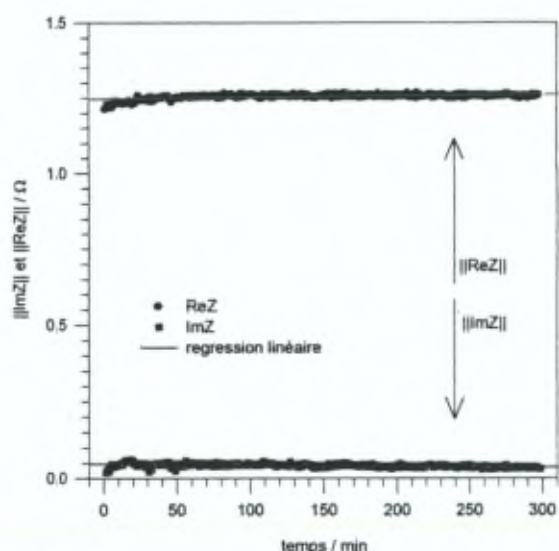


Fig. 4 Cellule de mercure, effet du temps sur la valeur de la conductivité à hautes fréquences

caractéristiques

membrane cationique CDS Solvay

domaine de fréquence exploré : 0.1 à $3 \cdot 10^5$ Hz

basse fréquence : 25Hz

haute fréquence : 10kHz

amplitude du signal 100mV

surface de la pince : 1cm^2

surface de la cellule à mercure : 0.75cm^2

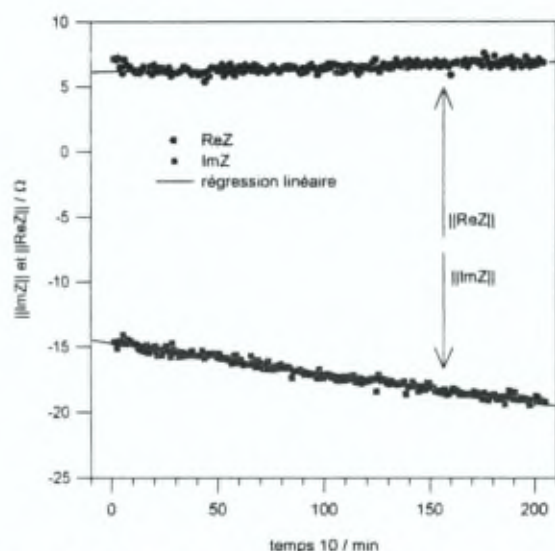


Fig. 5 Cellule à mercure : effet du temps sur la valeur de la conductivité à basses fréquences

Nous avons également observé une forte instabilité temporelle et un effet de mise en régime au cours des premières minutes de fonctionnement (Fig. 3). Les mesures réalisées avec la cellule à contact de mercure présentent une stabilité accrue (Fig. 4).

Les cellules à grande surface d'électrodes se prêtent à des renouvellements de solution. Sans modifier la position de la membrane, il est dès lors possible de modifier la concentration de l'électrolyte. Cependant, les perturbations dues à la présence d'un flux laminaire sont observées dans le spectre de conductivité à basses fréquences. Les valeurs de résistances mesurées sont stables à partir de 10^3 Hz et identiques pour les différents régimes de perturbations hydrodynamiques (Fig. 6).

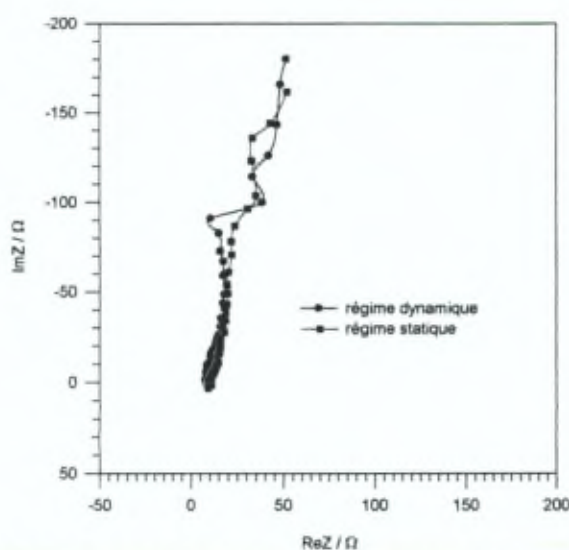


Fig. 6 Effet de l'agitation sur les mesures de conductivité

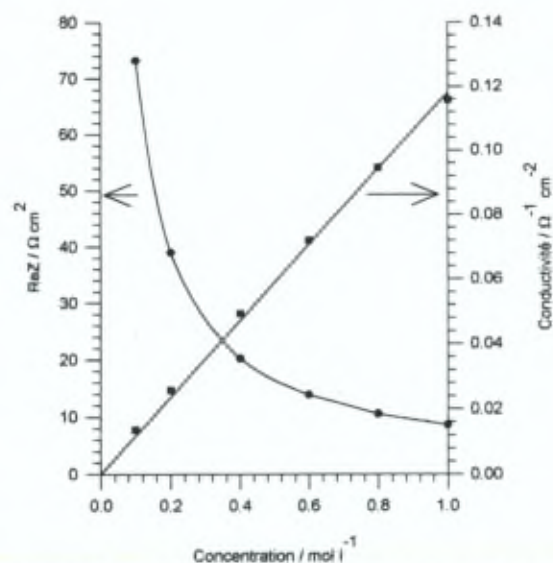


Fig. 7 Conductivité et concentration d'électrolyte

Deux types de mesures sont généralement envisagées avec ce dispositif. En présence d'électrolyte support, il est concevable d'imaginer que le mercure soit en contact avec la membrane par un film de solution. La propagation du signal de perturbation s'effectue au travers d'un film de solution entre l'électrode et la membrane. Typiquement, le mercure est mouillé par la solution d'électrolyte support. En absence d'électrolyte support, le film d'eau transmet la perturbation par effet capacitif (film de solution extrêmement mince). Dans les cas intermédiaires (force ionique faible et film de solution mince), un circuit équivalent parallèle RC (résistance – capacité) représente le système de l'interface.

Indépendamment de la composition de l'électrolyte, l'interaction du mercure avec la membrane peut exercer certains effets. L'hétérogénéité structurale de la membrane comprend des domaines hydrophile-hydrophobe qui agissent sur les valeurs de capacités et de résistances du circuit. Par analogie aux systèmes dans lesquels la membrane est pressée entre les électrodes [6], le poids du mercure sur la membrane pourrait introduire des artefacts.

Les résultats des mesures de reproductibilité, de stabilité temporelle et de l'effet de la pression exercée par les nappes de mercure permettent d'affirmer que ces différents facteurs jouent un rôle relativement faible sur les mesures de conductivité conduites à hautes fréquences. Le domaine de détermination des résistances de membranes semblent donc exempt des artefacts du dispositif pour des fréquences supérieures à 100Hz. Signalons toutefois que les études à basses fréquences révèlent une variation de la partie imaginaire en fonction du temps que nous avons attribué à un réarrangement de l'interphase mercure - solution - membrane. Enfin, l'utilisation du mercure ne permet pas de contrôler la concentration en électrolyte. Il faut supposer que l'équilibre de Donnan fixe la concentration d'équilibre des solutions extérieures.

Les études de l'influence de la morphologie des membranes sur le déplacement des ions sont parfois réalisées à l'aide d'électrodes métalliques appliquées directement en contacts avec la membrane [6]. Ces études ne mettent pas en œuvre d'électrolytes support et la conductivité ne dépend

donc que de la mobilité des ions dans la membrane. Le problème essentiel de cette technique repose sur le contact entre l'électrode et la membrane. En effet, en absence d'électrolyte, l'adhésion est relativement faible. L'électrode doit être pressée contre la membrane. En conséquence, la pression ne se répartit pas de manière uniforme selon l'hétérogénéité élastique. La pression exercée chasse l'électrolyte des couches superficielles de la membrane. La conductivité résulte de la résistance surfacique de la membrane, proportionnelle à l'épaisseur de la membrane qui est modifiée par la pression exercée. Ces trois effets influencent fortement les mesures et rendent les comparaisons complexes.

L'étude de nos systèmes de mesures nous a permis d'établir le protocole de mesure suivant.

	Protocole classique	Protocole retenu
• cellule	⇒ pince de conductivité	⇒ cellule à mercure
• fréquence	⇒ fixe à 1 kHz	⇒ variable
• électrolyte	⇒ KCl 1 mol/l	⇒ KCl 1 mol/l
• erreur	⇒ $\pm 1\Omega$	⇒ $\pm 0.05\Omega$
• reproductibilité	⇒ 5%	⇒ 3%
• surface	⇒ 1cm^2	⇒ 0.795cm^2

3. Circuits équivalents

La description des spectres d'impédance selon des circuits équivalents a fait l'objet de nombreuses publications. Nous nous limiterons à présenter quelques circuits équivalents pour des mesures à électrodes de mercure.

Vol'fkovich [1] a proposé des circuits équivalents pour des MEI à différents teneurs en eau. Le schéma équivalent est homologue du schéma de la cellule de conductivité (Fig. 8).

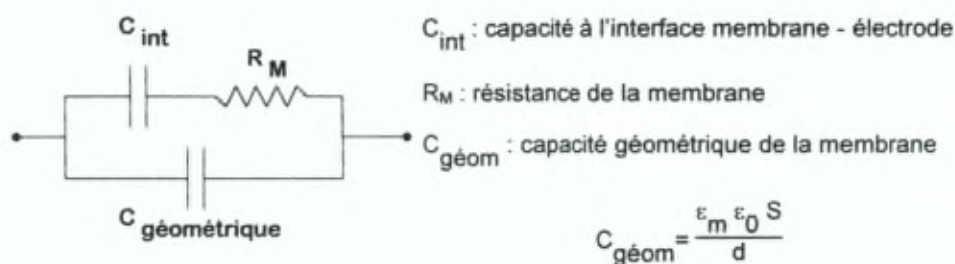


Fig. 8 Circuit équivalent selon Vol'fkovich

Pourcelly [2] suggère un circuit équivalent pour les hautes fréquences dans lequel la phase membranaire serait responsable de la forme du spectre. Ce modèle suppose implicitement une homogénéité élevée du matériau. Ce modèle a été appliqué aux membranes Nafion dans lesquelles la microstructure des sites ioniques en agrégats réalise différentes conditions de conductivité en fonction de la teneur en eau du matériau (Fig. 9).

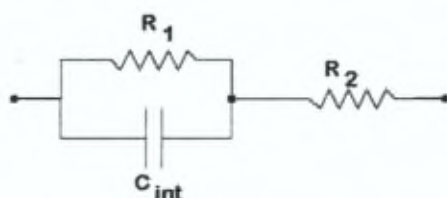


Fig. 9 Circuit équivalent selon Pourcelly

Meshechikov [3] propose de tenir compte de l'ensemble des impédances du système. A ce titre, il envisage 4 impédances en série correspondant respectivement (Fig. 10)

- Za. aux deux interfaces mercure solution
- Zb. au film de solution entre l'électrode et la membrane
- Zc. aux interfaces membranes solution
- Zd. à la membrane

Chaque impédance peut être typiquement représentée par

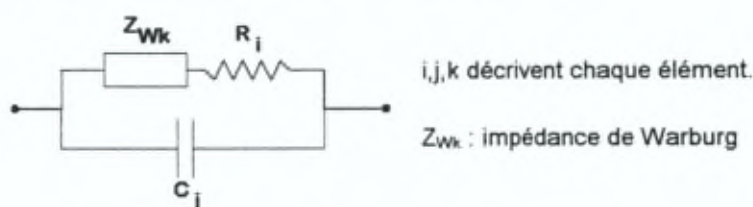


Fig. 10 Circuit équivalent selon Meshechikov

Les interfaces sont caractérisées par des transferts de matière. L'impédance "a" est associée à deux circuits en série pour lesquels la résistance de transfert R_i est négligeable par rapport à l'impédance de Warburg et inversement. Cette approche repose sur la différence de comportement des ions chlorure et potassium vis à vis de l'électrode de mercure. L'impédance "b" suppose un circuit RC parallèle de capacité non négligeable. L'impédance "c" correspond à un circuit dans lequel la résistance de transfert est négligeable par rapport à l'impédance de Warburg. La membrane est considérée comme purement résistive ("d"). Meshechikov propose également que les impédances de Warburg soient toutes égales et que les capacités en parallèles soient identiques pour tous les interfaces.

Avec le mercure et à courant nul, la résistance de transfert aux électrodes est très grande. Le temps de relaxation du circuit électrode – solution est très élevé. Dans ces mesures, une capacité C_{Hg} et une résistance du circuit R_C en série sont suffisantes pour caractériser l'ensemble de la cellule y compris les électrodes.

La phase membrane reste quant à elle modélisée par une résistance de membrane et une capacité géométrique en parallèle. La membrane est cependant un matériau hétérogène et qui présente de nombreux temps de relaxation. En vertu d'une suggestion de MacDonald [7], cette capacité géométrique peut être remplacée par un élément tel que le CPE « Constant Phase Element » et qui vaut $y_0 (j\omega\alpha)$ où $\alpha \neq 0$ peut être relié à l'hétérogénéité du système.

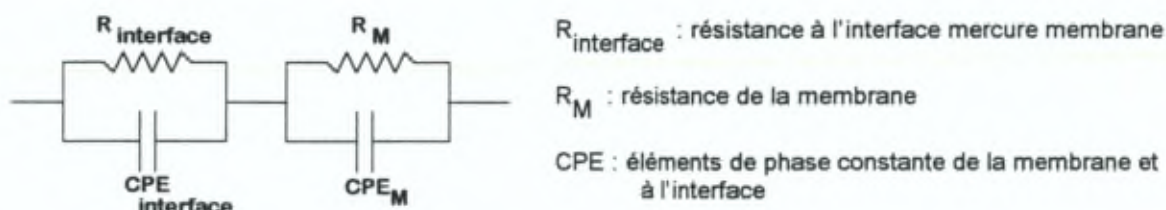


Fig. 11 Circuit équivalent selon Van Volden - Hurwitz

Pour modéliser l'ensemble de la région comprise entre l'électrode de mercure et l'interface de la membrane, nous suggérons d'introduire un second circuit (Fig. 11) par rapport au premier semblable à celui proposé par Meshechkov dans lequel l'impédance de Warburg n'est pas nécessairement représentée (Fig. 10).

La teneur en eau et le nombre de sites influencent les valeurs de CPE. Les capacités aux interfaces pourraient également être modifiées entre autre par l'effet Donnan. Le fait que l'équilibre de Donnan ne soit pas réalisé aurait tendance à modifier le schéma équivalent de l'interface en introduisant par exemple des éléments de types pseudo-inductifs. La mouillabilité, et donc l'interaction membrane solution ou membrane mercure est également une fonction de la cinétique et agira sur le circuit représentant l'interface.

Idéalement, un circuit RC en parallèle est représenté par un demi-cercle dans un diagramme d'Argand ($-ImZ$ en fonction de ReZ) dont le centre se trouve sur l'axe des réels. La résistance de la membrane est alors représentée par le diamètre de ce demi-cercle. Le remplacement de la capacité C par un élément CPE conduit au déplacement du centre du demi-cercle en dessous de l'axe des réels.

4. Membranes en polyéthylène synthétisées par voie photochimique

Nous avons relevé le spectre d'impédance de chaque membrane en deux endroits différents.

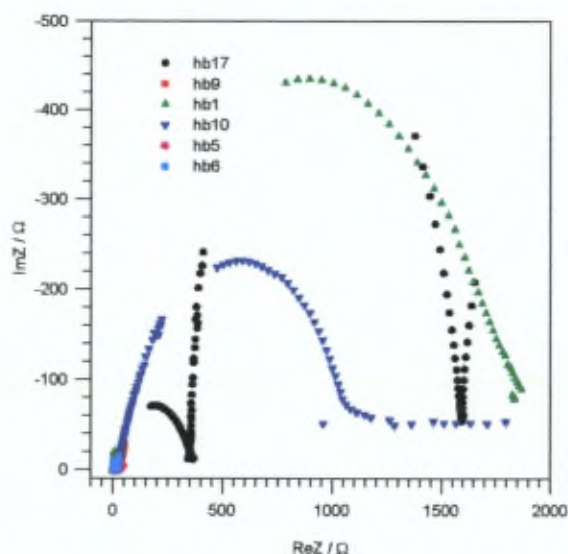


Fig. 12 Diagramme d'Argand de membranes chlorosulfonées par UV sous forme EA et EC

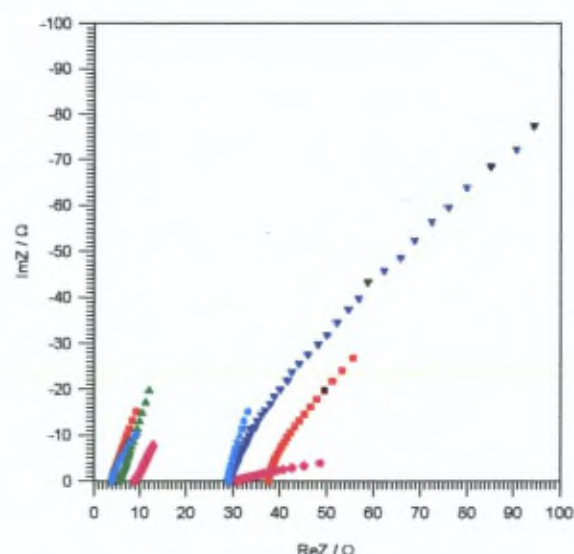


Fig. 13 Zoom de la Fig. 12

MEC par temps de chlorosulfonation croissant : hb5, hb6, hb9, hb1

MEA par temps de chlorosulfonation croissant : hb17, hb10

Nous avons utilisé trois matrices en polyéthylène caractérisées par des taux de cristallinité différents. Un même film peut présenter différents spectres d'impédance en fonction de la zone étudiée. En effet, rappelons que la chlorosulfonation par voie photochimique conduit à une hétérogénéité importante de la fonctionnalisation. L'influence de la cristallinité sur le spectre d'impédance est implicite.

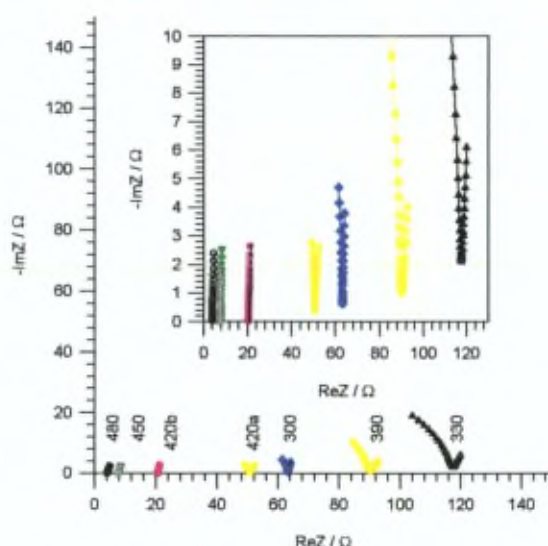
Typiquement, la forme des courbes du diagramme pour des valeurs réelles inférieures à 10Ω est indépendante du taux de fonctionnalisation. Les courbes semblent parallèles entre elles (Fig. 13).

Pour tous les systèmes comprenant des MEC (hb1, hb5, hb6, hb9) qui présentent une valeur de la partie réelle de l'impédance ReZ inférieure à 10Ω , on peut considérer que cette valeur correspond à R_C , la résistance du circuit. La fréquence caractéristique de ces systèmes est trop faible pour être déterminée (la résistance de membrane est en dehors du domaine de mesure). Les valeurs ReZ supérieures à 10Ω n'ont pas pu être interprétées.

En ce qui concerne les MEA (hb17 et hb10), les diagrammes d'Argand présentent un aspect plus courant dans lequel on trouve la fin d'un demi cercle qui représente un circuit RC dans la membrane, et l'amorce de la courbe du circuit associé à l'interphase électrode – solution – membrane. La résistance de la membrane R_M est déterminée à l'intersection des courbes représentant les deux circuits. Par exemple, pour l'échantillon hb17, les résistances de membranes sont de 350Ω et 1600Ω correspondant à deux zones différentes.

5. Membranes en polyéthylène synthétisées par voie chimique

La modification du polyéthylène par l'acide chlorosulfonique conduit à des membranes dont la résistance avoisine celle relevée pour les membranes synthétisées par voie photochimique. Rappelons que la chlorosulfonation par voie chimique présente une plus grande homogénéité de fonctionnalisation mais ne permet pas de produire des échangeurs anioniques dépourvus de sites cationiques.



caractéristiques

cellule de mercure

KCl 1 mol / l, amplitude 100mV, $1\text{Hz} \leq \nu \leq 300\text{kHz}$

matrice en PEHD Hobon Plastics 50μm

cinétique de chlorosulfonation à 40°C

temps de chlorosulfonation de 300 à 480 min.

Fig. 13 Diagramme d'Argan de membranes chlorosulfonées par l'acide chlorosulfonique

Le suivi cinétique permet l'étude du diagramme d'Argan dans le domaine de $\text{Re}Z$ compris entre 50 et 150W qui représente la transition entre la contribution du circuit de la membrane et celle de l'interface. En fonction des interprétations fournies dans le cas des mesures d'impédance réalisées sur les films en PE chlorosulfonés par voie chimique, les profils dans les diagrammes d'Argan permettent d'estimer les résistances des membranes MEC obtenues par voie chimique (Tab. 1). Nous pouvons considérer que la résistance du circuit est de l'ordre de 2 à 3Ω. Constatons que la résistance de membrane diminue avec le taux de fonctionnalisation.

temps de chlorosulfonation / min	330	390	300	420(a)	420(b)	450	480
$R_M + R_C / \Omega$	117	90	63	51	21	8	4

Tab. 1 Valeurs de résistance de membranes MEC

réalisées par voie photochimique en mélange 1:1 $\text{HSO}_3\text{Cl} : \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ à 40°C.

Les faibles valeurs de R_M pourraient être associées à la fine épaisseur des membranes en PE (de l'ordre de 30μm).

6. Membranes ETFE greffées styrène

L'analyse des films Nowoflon et Tefzel greffé styrène en présence ou non de divinylbenzène et chlorosulfonés présentent des courbes de conductivités similaires. En effet, nous avons mis en évi-

dence deux allures de courbes indépendantes de la matrice et du mode de synthèse. Les mesures ont été réalisées comme précédemment.

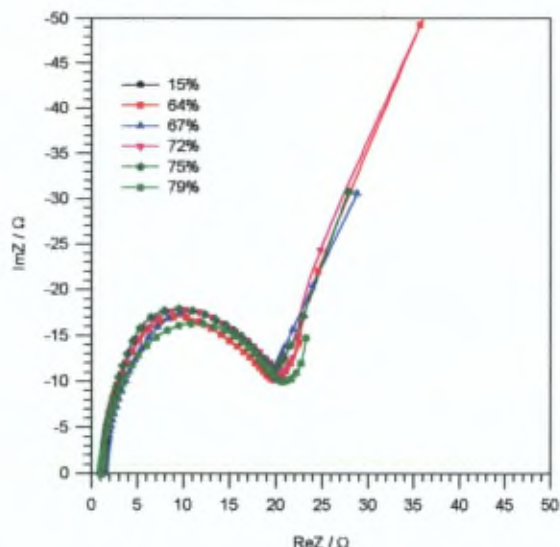


Fig. 14 Tefzel greffé styrène à plus de 60%

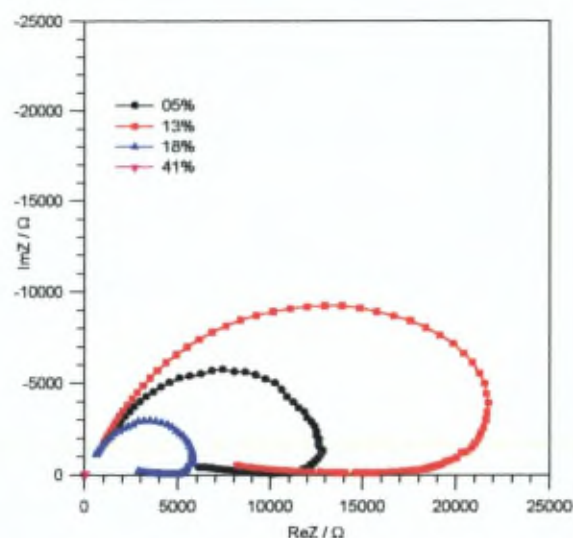
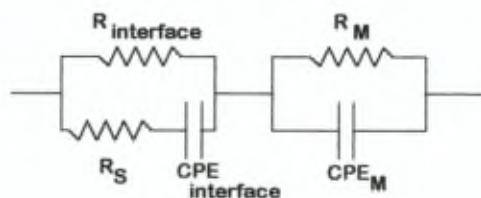


Fig. 15 Nowoflon greffé styrène à moins de 30%

Pour des taux de greffage supérieurs à 30% en masse, les valeurs de résistance de membrane sont inférieures à $50\Omega\text{cm}^2$. Dans ce cas, l'amplitude de la partie imaginaire de l'impédance est plus petite pour le Tefzel par rapport au Nowoflon, ce qui se comprend aisément puisque ce dernier est moins épais. Entre 64 et 79% de taux de greffage, les spectres d'impédances et les valeurs de résistance de membrane semblent indépendants du taux de greffage. L'analyse de ces diagrammes conduit à des valeurs de résistance de $17.5\Omega\text{cm}^2$ (Fig. 14).

Pour des taux de greffage inférieurs à 30% en masse, le diagramme d'Argan présente une courbe d'allure nettement différente (Fig. 15). Nous avons pu montrer qu'un tel comportement correspond à un circuit équivalent différent de celui que nous avons proposé pour les membranes en PE.

Le circuit représenté ci-dessous (Fig.16) est susceptible de reproduire les résultats expérimentaux comme cela est indiqué dans le spectre d'impédance simulé (Fig. 17).



C_{Hg} : capacité de l'électrode

$R_{interface}$: résistance l'interface mercure membrane

R_M : résistance de la membrane

R_S : résistance d'un film de solution coincé entre l'électrode et la membrane

CPE : éléments de phase constante de la membrane et à l'interface

Fig. 16 Circuit équivalent pour membranes en ETFE greffés styrène selon Van Volden - Hurwitz

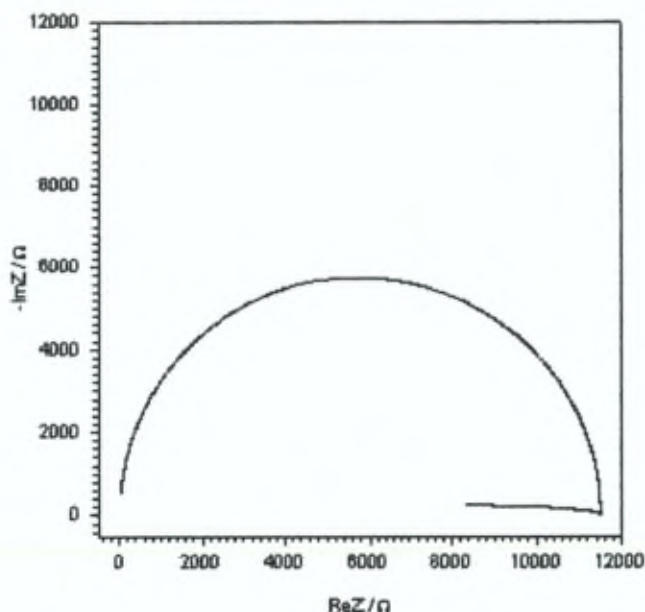


Fig. 17 Simulation du circuit équivalent représenté à la figure 16
 en choisissant $R_M = 11500\Omega$, $CPE_M = C_M = 3 \cdot 10^{-10}F$, $R_{interface} = 2500\Omega$,
 $CPE_{interface} = C_{interface} = 1.3 \cdot 10^{-5}F$ et $R_S = 10000\Omega$

Le circuit équivalent associé aux membranes en ETFE est basé sur celui des membranes en polyéthylène mais décrit le phénomène de mouillabilité de la surface du film par une résistance en série R_S avec l'éléments de phase constant qui caractérise l'interphase mercure – solution – membrane. Ce circuit indique qu'il existe une résistance R_S du film d'eau compris entre l'électrode et la partie hydrophobe de la membrane par laquelle circule le courant vers les pores.

7. Références

- [1] Y.M. Vol'kovich, N.S. Khozyaniov et al., *Electrokhimiya*, **24** (1988) 344
- [2] G. Pourcelly, A. Oikonomou, C. Gavach, H.D. Hurwitz, *J. Electroanal. Chem.*, **287** (1990) 69
- [3] A.I. Meschechikov, O.A. Demina, N.P. Gnusin, *Elektrokhimiya*, **23** (1987) 1452
- [4] P. Sistat, *Apport des techniques électriques de relaxation à la compréhension des phénomènes de transport de matière dans un système membrane ionique – solution*, Université Montpellier II (1998)
- [5] J.R. Mac Donald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley Interscience (1987)
- [6] M.A. Vargas, R.A. Vargas, B.E. Mellander, *Electrochimica Acta*, **44** (1999) 4227
- [7] V.I. Zabolotskii, V.N. Nikonenko, *J. Memb. Sci.*, **79** (1993) 181

V. COURBES INTENTIOPOTENTIOMETRIQUES

1. Techniques de mesures

Les mesures *potentioampérométriques* ou *intentiopotentiométriques* consistent à imposer un courant ou une différence de potentiel à un système et à enregistrer la réponse de celui-ci en terme de différence de potentiel ou de courant respectivement.

Selon la loi d'Ohm appliquée au courant continu, cette technique rend compte de l'ensemble des paramètres du système qui s'oppose aux passages du courant sous l'effet d'une différence de potentiel.

La cellule de mesure a été décrite précédemment. Nous n'avons pas abordés à cette occasion le choix des électrodes. En effet, des résultats récents montrent que le choix des électrodes dépend étroitement de la nature des phénomènes que l'on cherche à observer. Nous avons tenu à démontrer la validité des choix d'électrodes admis dans la littérature. Notre démarche nous a conduit à trouver les électrodes les plus adéquates à des mesures intentiopotentiométriques en milieu OH^- ou H^+ . Le choix des électrodes adaptées à des mesures d'impédance sera discuté dans le travail ultérieur de Mr Rachid Dibiani (thèse à paraître). Nous discuterons dans ce qui suit des électrodes Pt, Ni, Ag/AgCl, de leur forme, de l'influence de la composition de l'électrolyte, etc...

1.1. Grandeurs contrôlées

Lors des mesures intentiopotentiométriques, deux modes sont permis

galvanostatique : la grandeur imposée est le courant

potentiostatique : la grandeur imposée est le potentiel

Typiquement, pour l'étude de la surtension associée à un phénomène électrochimique, on choisira le mode *potentiostatique*. Dans ce cas, le système va devoir s'adapter à un saut de potentiel. Cette méthode permet par exemple d'observer la dynamique de la formation d'une couche de polarisation qui bien que le saut de potentiel soit immédiat nécessite un certain temps pour se former.

Dans notre travail, nous avons eu recours au mode *galvanostatique*. Cette méthode impose donc un courant, qui, dans notre cas, est directement relié aux transports des ions en solutions. Elle permet de rendre compte de l'influence de l'environnement chimique rencontrés par les ions. Nous imposons des courants compris entre 0 et 100 mA / cm^2 , développant des différences de potentiels de l'ordre de 10V.

1.2.Choix des électrodes

Une bonne électrode de mesure doit remplir un certain nombre de critères.

- une réponse rapide aux perturbations du système
- une inertie électrochimique
- une réversibilité assurant les conditions d'équilibre électrochimique de l'électrode.
- une linéarité de la réponse de l'électrode dans le domaine de potentiel exploré

Lors de prélèvements de potentiel, la géométrie de l'électrode est également un facteur important. Il faut autant que possible que le potentiel soit homogène sur l'électrode. La géométrie du champ électrique influence considérablement l'uniformité du potentiel à la surface de l'électrode.

Un écart entre la courbe montante en potentiel et descendante a été observé pour toutes les électrodes. Cet écart dépend de la vitesse de balayage en courant. Dans tous les cas, il correspond au moins à une réorganisation de la couche adsorbée autour de l'électrode.

1.3.Electrodes d'Argent / Argent Chloruré

Pour des mesures en milieu NaCl ou KCl, les électrodes d'Ag/AgCl constituent généralement un bon choix. Pour des différences de potentiel comprises entre 0 et 0.7 V, la réponse de l'électrode est linéaire. Au delà et jusqu'à 5V une déviation importante de la linéarité a été observée caractérisée par un bruit important. Suite au balayage, les électrodes présentent des zones de couleurs différentes (2 ou plus), bien que la différence de potentiel par rapport à l'électrode au calomel saturé, à courant nul, soit conservée.

Compte tenu de l'impédance d'entrée élevée des voltmètres utilisés, nous avons attribué ce phénomène à une inhomogénéité du potentiel le long d'un fil, dépendant des lignes de champs que traversent ces électrodes. La géométrie de la cellule de mesure affecte les lignes de champs qui adoptent des directions non parallèles. L'électrode rencontre donc différentes plages de potentiels (Fig. 1).

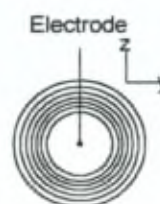
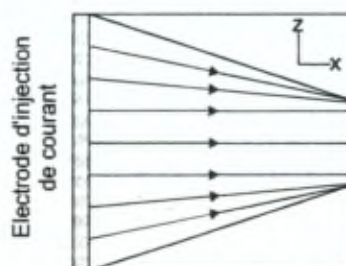


Fig. 1 Profil longitudinal des lignes de champs Fig. 2 Profil transversal de potentiel

L'électrode doit donc être protégée par un matériau inerte tout au long de sa traversée des lignes de champ. Le potentiel doit être prélevé dans le domaine le plus homogène et le moins perturbé des lignes de champ, soit au centre géométrique transversal de la cellule (Fig. 2)

1.4. Electrodes de platine

Les électrodes de platine se prêtent aux mesures en milieu acide par analogie avec l'électrode de référence à hydrogène. Cependant, la géométrie, la surface spécifique, la composition du milieu et la présence de gaz dissous influencent le comportement potentiométrique de l'électrode.

Sous forme de fil ou de sphère, toutes les électrodes ont subies le même traitement dont la finalité est d'augmenter la surface spécifique de l'électrode.

1. nettoyage du platine à l'eau régale jusqu'à disparition de tout le noir de platine,
2. rinçage à l'eau distillée,
3. dépôt du noir de platine au départ d'une solution d'acide chloroplatinique (10%) à 50mA pendant 2 minutes.

Nous avons montré que ce traitement doit être renouvelé régulièrement afin de garantir la propreté chimique (physisorptions diverses en particulier l'hydrogène atomique) de l'électrode.

Les mesures de potentiel de membranes d'électrodialyse sont généralement réalisées par des électrodes de platine platiné quelque soit la composition de l'électrolyte. Nous avons observé un bruit élevé à tout potentiel, une hystérèse importante entre la courbe de montée et la courbe de descente en potentiel, une irreproductibilité des mesures en milieu chlorure.

Nous avons jugé utile de tester nos électrode de platine en milieu H^+ 1.0N par voltamétrie cyclique. Les voltamogrammes ont été obtenus en solution d' H_2SO_4 1.0N, dégazé à l'azote sec et après trois cycles. En absence de chlorure (Fig. 3), le comportement (A) des électrodes est classique :

- (1) oxydation de l'hydrogène à 3 pics, relatifs aux faces
- (2) plateau de double couche
- (3) oxydation du platine

Tous ces domaines sont réversibles. L'addition de Cl^- à la solution d' H_2SO_4 (B) révèle un phénomène irréversible d'adsorption suivi d'une oxydation de Cl^- qui inhibe la vague de l'oxygène. Les électrodes de platine ne peuvent donc être qu'utilisées en milieu H^+ et en absence de Cl^- .

Les courbes d'impédance ont permis de mettre en évidence que les électrodes de platine ne se prêtent pas à des mesures en milieu OH^- dans le domaine de fréquence de 1Hz à 10^5 Hz. Le spectre d'impédance des électrodes, à tout courant, toute amplitude, décroche pour des valeurs supérieures à 5kHz. Ceci est confirmé par les dégradations de surfaces et le diagramme de Pourbaix du platine. La formation de multiples oxydes de platine en milieu OH^- à des potentiels élevés rend de telles électrodes inutilisables.

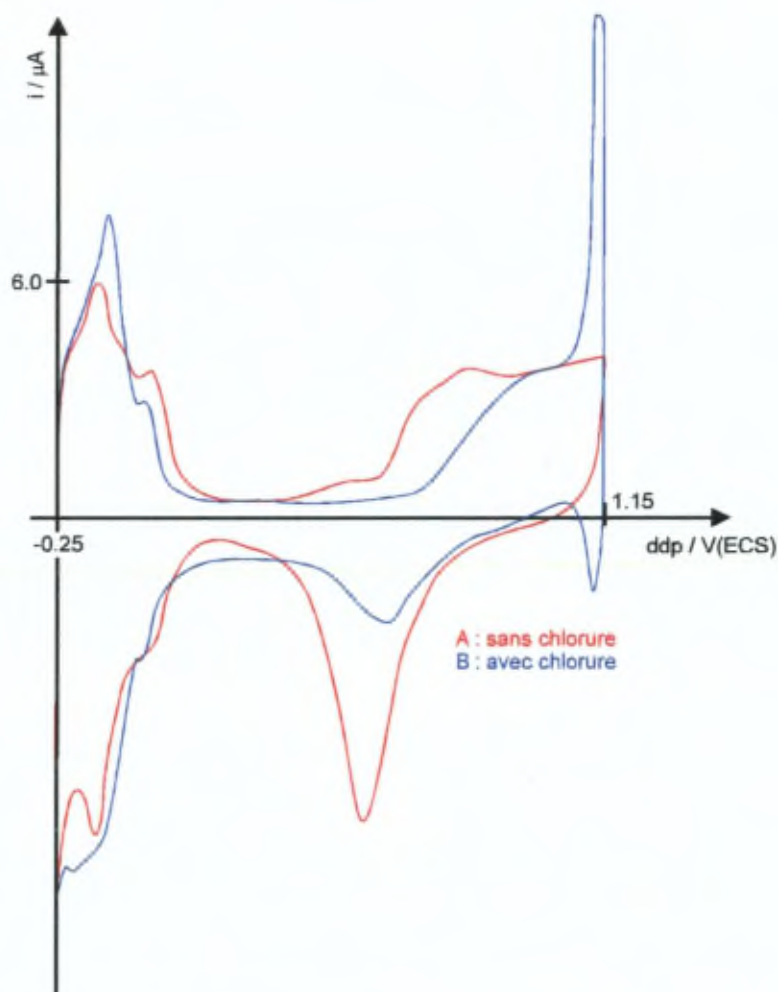


Fig. 3 Voltamétrie cyclique dans H_2SO_4 1.0N sans (A) et avec (B) Cl

Il est apparu au cours de notre étude que la réversibilité de la réponse de l'électrode dépend de sa géométrie particulièrement dans les conditions inhabituelles de champ électrique que nous imposons. Les hystérèses sont réduites lorsque les électrodes sont sphériques (Fig. 4)

L'écart entre l'aller et le retour est de l'ordre de 10%. En choisissant des électrodes sphériques, ces effets sont réduits. Soumis à un balayage de courant de 0 à 200mA en 400s pour $2cm^2$ dans une solution d' H_2SO_4 0.1N, l'écart entre l'aller et le retour est de 4 à 5% pour les fils et de 1 à 2% pour les sphères. Dans le cas des fils, un écart constant est observé de 0 à 150mA tandis que dans le cas des sphères, on observe un maximum d'écart à 100mA (reproductible). L'utilisation d'un gaz inerte ne révèle pas d'améliorations significatives. L'adsorption d'oxygène dissous est sans doute faible et ne nuit pas aux mesures de potentiels.

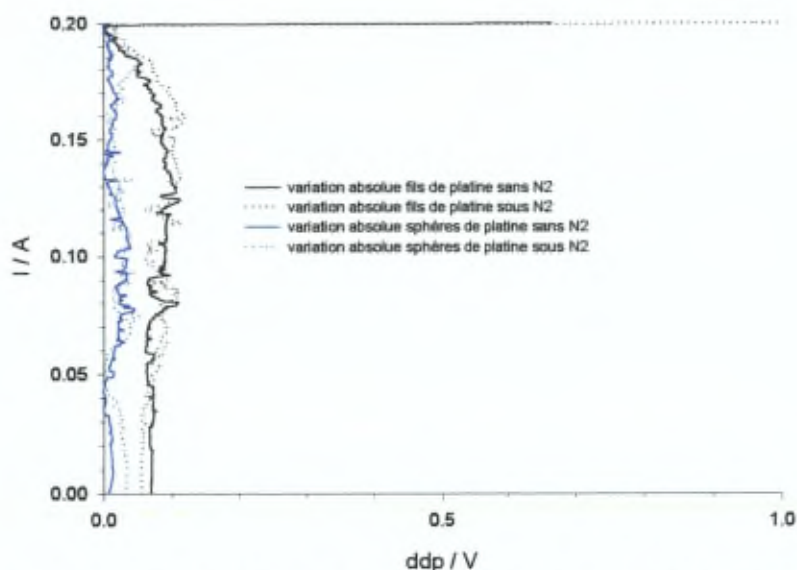


Fig. 4 Electrodes de platine : influence de la géométrie de l'électrode
Variation absolue de l'écart entre la courbe montante et descendante

En conclusion, le comportement de l'électrode de Pt et l'hystérèse observés sont attribués à l'adsorption - désorption de H_2 , de O_2 et de Cl^- . L'électrode de Pt ne convient pas à des mesures de potentiel en milieu alcalin car elle forme différents oxydes mal définis. De plus, les sondes de potentiel sont choisies sphériques, moins sensibles aux effets de champ.

1.5. Electrodes de Nickel

Suite aux problèmes rencontrés avec le platine en milieu alcalin, nous avons eu recours à l'électrode de Ni. Ces électrodes sont stables en milieu alcalin par formation d'oxydes et d'oxyhydroxydes qui, dans le domaine de potentiel, assurent la passivation du matériau. Notre étude a révélé les mêmes phénomènes liés à la géométrie que sur l'électrode de platine. Nous avons donc retenu des électrodes sphériques. Les électrodes de Ni pur présentent également cette hystérèse qui représente 3% d'écart entre la courbe aller et la courbe retour.

2. Membranes cationiques

2.1. Membranes cationiques à matrice ETFE

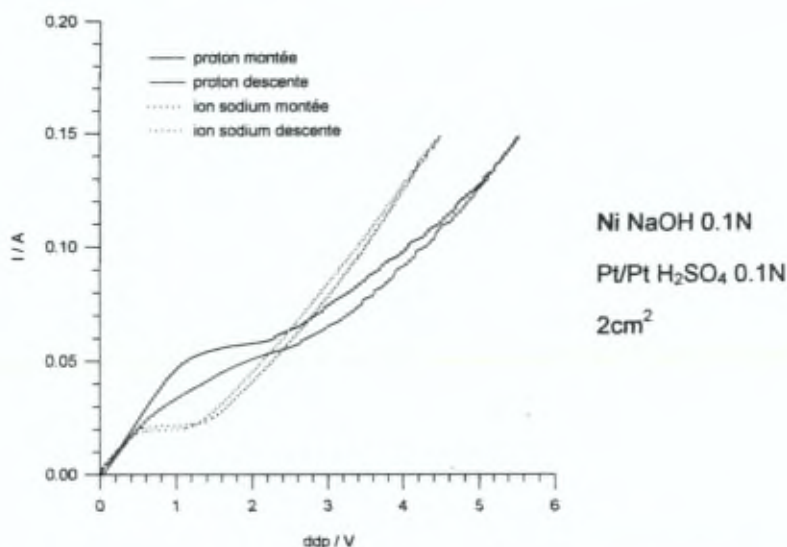


Fig. 5 Courbes I-V d'une MEC CDS : influence des contre-ions

Le comportement de la membrane CDS Solvay constituée d'ETFE greffé styrène sulfonate à 58% en masse réticulé dépend fortement de la nature du contre-ion. Dans le domaine de la polarisation de concentration, pour des courants faibles, les courbes en milieu H^+ et Na^+ sont parallèles. Le courant limite de diffusion de l'ion sodium est inférieur à celui du proton parce que la mobilité du proton est supérieure à celle de l'ion sodium. La courbe montante est au dessus de la courbe descendante. Dans le cas de Na^+ , l'hystérèse aller-retour n'est pas significative. L'hystérèse en milieu proton est considérable. Le courant surlimite est plus perturbé en milieu proton sans doute par la différence de mobilité entre contre-ion et co-ion.

En milieu acide, l'hystérèse est souvent observé comme nous le verrons. Cependant, le phénomène est particulièrement marqué dans le cas de la membrane CDS Solvay. Nous avons choisi d'étudier le comportement dynamique de l'hystérèse. Nous avons réalisé trois expériences distinctes (Tab. 1) :

- (A) le système est soumis à un balayage ascendant de courant ($i_0 = 0mA$)
- (B) le système est soumis à un balayage descendant de courant ($i_0 = 150mA$)
- (C) le système est placé dans des conditions de courant surlimite ($i_0 = 100mA$), soumis à un balayage ascendant et descendant.

Expérience	Etape	Domaine de courant / mA	Temps de balayage / s
A	1	0 à 150	400
	2	150 à 0	400
B	1	150 à 0	400
	2	0 à 150	400
C	1	100 à 150	200
	2	150 à 40	300
	3	40 à 40	200
	4	40 à 100	200

Tab. 1 Protocole de balayage en courant dans les mesures intentiopotentiométriques

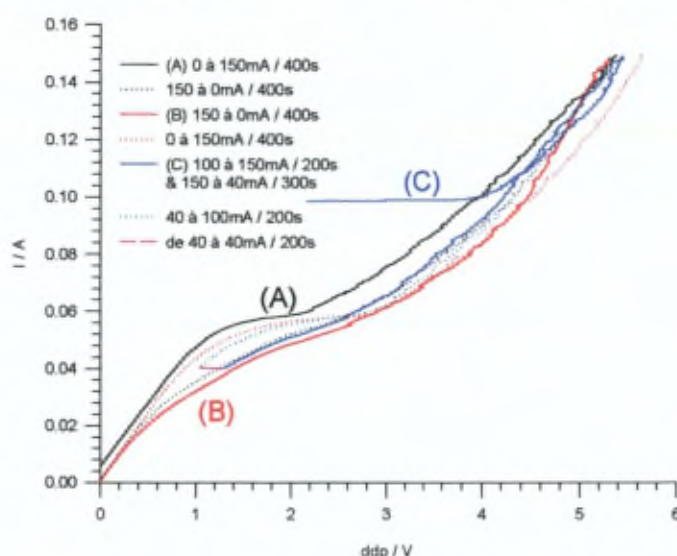


Fig. 6 Hystérèse en milieu acide

Les étapes A et B dans la figure ci-dessus (Fig. 6) montrent que la courbe de montée en courant est systématiquement au-dessus de la descente, indépendamment de la valeur initiale de courant. L'expérience C démontre que la réalisation des conditions surlimites nécessite que s'établisse une certaine surtension. Dans la zone de courant limite, la valeur de potentiel décroît en fonction du temps passé à 40mA de sorte que la montée en courant soit supérieure à la descente. L'hystérèse reflète donc un phénomène dynamique de réorganisation du contenu en eau ou de la distribution en protons dans la membrane. La mobilité des protons et de l'eau est affectée par l'inclusion de Donnan. Les protons au sein de la membrane peuvent être associés ou dissociés des sites en fonction de la concentration locale en eau. De plus, la concentration en protons dans la membrane peut être modifiée par inclusion de Donnan de paires ioniques non dissociées.

2.2.Membranes cationiques en polyéthylène synthétisées par voie chimique

Les membranes échangeurs anioniques synthétisées par voie chimique présentent des comportements intentiopotentiométriques typiques de membranes échangeurs cationiques ce qui est le résultat d'une fonctionnalisation incomplète.

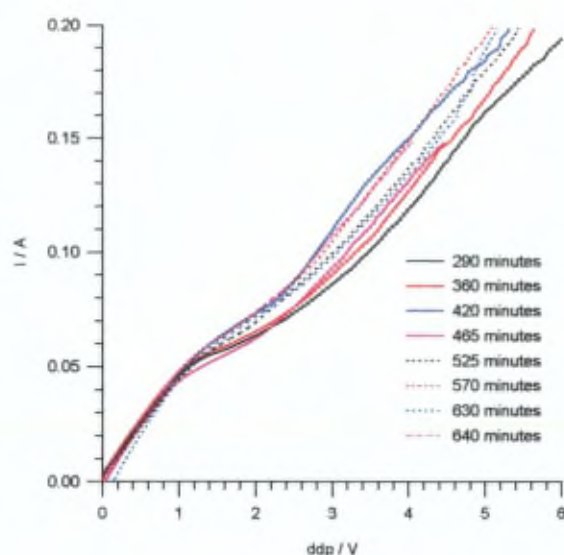


Fig. 7 Courbes IV et cinétique de chlorosulfonation : MEC

surface 2cm^2

électrodes de prélèvement Pt/Pt

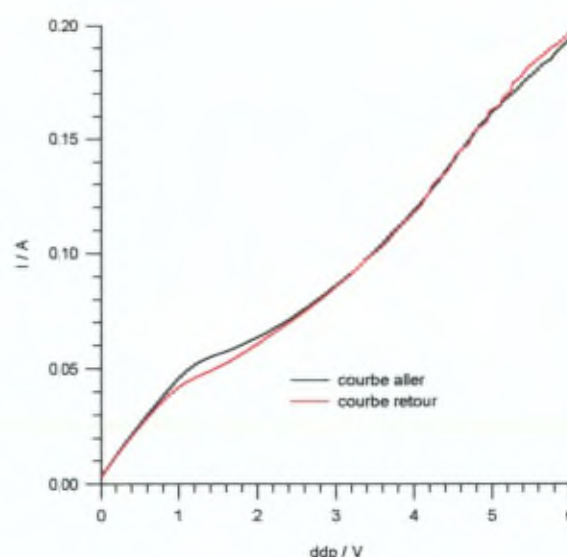


Fig. 8 Hystérèse I-V
Chlorosulfonation de 290 minutes, MEC

milieu H_2SO_4 0.1N

Les courbes des membranes présentent les trois zones types de courant (Fig. 7). Dans le domaine de courant inférieur au courant limite, les courbes sont typiquement parallèles et quasi-confondues. Quelque soit le temps de chlorosulfonation, les membranes présentent un comportement similaire de polarisation de concentration déterminée par les conditions de surface. Ce résultat confirme que la fonctionnalisation superficielle est réalisée rapidement et complètement. Le courant limite de diffusion ne correspond pas exactement à une valeur unique de courant. Cependant, la valeur initiale est approximativement la même pour toutes les membranes, soit $5\text{mA} / 2\text{cm}^2$. Constatons également que pour des taux de chlorosulfonation faibles, le plateau de diffusion est plus marqué que pour des temps de chlorosulfonation élevés. Cet effet contribue à déplacer la valeur moyenne du courant limite que l'on peut déterminer par dérivation des courbes intentiopotentiométriques.

Compte tenu des théories sur la génération des courants surlimites, nous imaginons que dans les couches voisines de la surface, la poursuite de la chlorosulfonation augmente le nombre de sites. Dans ce cas, le potentiel de Donnan et le champ électriques croissent. Ainsi, les phénomènes d'électroconvection sont plus importants et interagissent avec le domaine du courant limite. C'est essentiellement dans le domaine du courant limite que les courbes aller et retour présentent une hystérèse (Fig.8). La courbe aller est typiquement au dessus de la courbe retour.

8

DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION

I. DISCUSSION GENERALE

1. Caractérisation
2. Synthèse
3. Hydrolyse

II. CONCLUSION

I. DISCUSSION GENERALE

Nous avons traité en parallèle la synthèse des membranes échangeurs d'anions (MEA) et de cations (MEC). Les matrices choisies sont des films en polyéthylène haute densité (PEHD) et en éthylène-tétrafluoroéthylène (ETFE). Cette démarche a été suivie dans le but de caractériser au plan de la structure moléculaire et des propriétés physico-chimiques plusieurs membranes monofonctionnelles obtenues selon des procédés contrôlés de fabrication.

De telles membranes (MEC et MEA) sont susceptibles d'être conjointes afin de fabriquer des membranes bipolaires (MBP) selon la méthode proposée par Simons. L'application de cette méthode a déjà permis de produire de telles membranes dans notre laboratoire en y adjoignant un catalyseur de la dissociation de l'eau. La théorie établie au laboratoire a démontré qu'avec un catalyseur efficace, la production d' H^+ et d' OH^- à partir de la dissociation de l'eau dans les membranes bipolaires résulte d'une réaction en quasi équilibre. Ce sont donc essentiellement les propriétés physico-chimiques des deux membranes monofonctionnelles qui déterminent le comportement global du fonctionnement des MBP. Ces propriétés résident dans les caractéristiques électrochimiques, mécaniques et osmotiques (gonflement, transport de l'eau). Le choix de deux types de matrice de nature chimique différente permet des comparaisons entre les résultats des étapes de la synthèse. Les voies de synthèse ont été choisies de sorte à rester proches des méthodes décrites dans la littérature et fidèles aux méthodes développées au laboratoire pour la synthèse de membranes bipolaires.

Le présent travail montre l'influence considérable de la matrice et du choix des voies de synthèse lorsqu'il s'agit d'atteindre les comportements électrochimiques souhaités des membranes échangeurs d'ions. Les caractéristiques des membranes sont tributaires de l'état de surface, du taux de gonflement, de la nature et de la distribution des sites. Notre démarche illustre l'importance de l'adjonction de plusieurs techniques

- a. spectroscopiques qui établissent une image cohérente au niveau moléculaire et de l'organisation du polymère des effets liés aux stades de la synthèse ;
- b. d'analyses rigoureuses et circonspectes par des méthodes physico-chimiques du comportement global de la membrane

Nous allons nous attacher à dégager systématiquement les conclusions essentielles de notre démarche résumée par la figure ci-dessous.

1.Caractérisation

Les résultats des caractérisations classiques telles que la conductimétrie, les courbes intentiopotentiométriques, les mesures de taux de gonflement ont été mis en rapport avec les résultats des techniques spectroscopiques à transmission, d'analyse de surface, et des méthodes calorimétriques.

Nous avons particulièrement exploité la spectrométrie d'émission Raman. Il est connu que cette méthode permet une analyse des degrés de liberté intra- et intermoléculaires complémentaire à la méthode infrarouge à transmission. Cependant, une telle approche n'a pas été appliquée jusqu'à présent à l'étude de la synthèse et des propriétés des membranes échangeurs d'ions.

Nous avons adopté une démarche circonspecte dans l'utilisation des méthodes de caractérisations classiques souvent appliquées de manière inadéquate. Les mesures intentiopotentiométriques ont nécessité une discrimination critique des conditions d'application des électrodes sondes utilisées pour la mesure de la différence de potentiel de part et d'autre de la membrane. Dans le cadre de la conductimétrie, nous avons défini avec soin la configuration du dispositif de mesure ce qui nous a permis de révéler de nombreux artefacts dans les mesures réalisées à une fréquence de 1kHz.

Les différences chimiques entre les matrices et entre les mécanismes réactionnels intervenant au cours des étapes de greffage et de chlorosulfonation affectent considérablement les propriétés des membranes en particulier en ce qui concerne l'allure des spectres d'impédance à courant nul. A cet égard, nous avons remarqué que les mesures de conductivité réalisées à fréquence de 1kHz peuvent aboutir à des valeurs de conductance différentes qui ne reflètent en rien les comportements réels des membranes. En effet, pour cette fréquence, il n'est pas rare de ne mesurer qu'une fraction de la résistance de la membrane.

2.Synthèse

2.1.Membranes en ETFE greffé styrène

Les spectroscopies à transmission infrarouge et d'émission Raman ont permis de déterminer les compositions monomériques (éthylène E et tétrafluoroéthylène TFE) des films en éthylène-tétrafluoroéthylène fournis par deux producteurs différents : 50/50 (TFE-E) Tefzel, 60/40 (TFE-E) Nowoflon. Il a été possible de déterminer une différence d'organisation moléculaire dans les films qui va influencer, par la suite, les résultats des étapes de synthèse. Ainsi, nous avons révélé des structures blocs dans le Nowoflon en comparaison d'une structure plus alternée des monomères E et TFE dans le Tefzel.

L'usage de la technique de spectroscopie infrarouge de surface (ATR) a démontré que le greffage des monomères n'est pas réalisé en surface. Cette technique a aussi mis en évidence un durcissement des couches superficielles des films greffés.

Afin de comprendre les mécanismes de greffage du styrène et du divinylbenzène dans les matrices en ETFE, nous avons étudié des effets sur la phase polystyrène du choix de solvants. Pour cela, nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus dans le cas de systèmes modèles (monomère – solvant ou polymères styrènes – solvant).

Nous avons également montré que la réactivité relative des liaisons vinyliques des monomères styrène, p-divinylbenzène et m-divinylbenzène semble conservée par rapport à la réactivité relative pour une copolymérisation réalisée dans le méthanol et en présence de précurseurs peroxydés. Les films greffés possèdent des doubles liaisons C=C pendantes attachées aux divinylbenzènes qui sont susceptibles de réagir ultérieurement au cours des diverses étapes de traitement comme nous avons pu l'observer par calorimétrie différentielle.

Les techniques spectroscopiques ont conduit à l'élaboration d'un modèle cinétique du greffage du styrène dont les paramètres dépendent de la nature du film. Ce modèle est confirmé par des mesures gravimétriques en fonction du temps de greffage. Il prouve que, dans la matrice Nowoflon, le greffage est contrôlé par la propagation de la réaction de polymérisation du styrène alors que, dans le Tefzel, le mécanisme de diffusion du monomère est déterminant. Ces différences devraient encore être mieux mises en évidence en relation avec les organisations moléculaires de ces deux matrices. Compte tenu de la complexité des approches, nous n'avons pas été en mesure d'effectuer les expériences rhéologiques qui permettraient de déterminer avec précision l'origine de ces différences cinétiques, à savoir les caractéristiques mécaniques ou chimiques (organisation moléculaire) des films.

Les mesures de calorimétrie différentielle ont par ailleurs révélé une séparation de phase entre le polystyrène et l'ETFE. Le greffage modifie légèrement le taux de cristallinité de l'ETFE et, en absence de réticulant, permet d'observer dans l'endotherme la température de transition vitreuse du polystyrène.

La chlorosulfonation des films en ETFE greffé styrène a été réalisée par l'acide chlorosulfonique. La réaction semble se dérouler en deux étapes dont la seconde est à l'équilibre dans le solvant utilisé, le dichloroéthane qui n'est pas susceptible de former des ponts H. L'étude de ce chemin réactionnel passe par l'hypothèse de l'existence d'un complexe entre une molécule d'acide chlorosulfonique et le polystyrène acide sulfonique.

La caractérisation de ces films chlorosulfonés a permis de mettre en évidence l'existence de microdomaines de polystyrène chlorosulfoné dont les dimensions dépendent du taux de greffage. Nous avons également noté que le greffage se déroule préférentiellement le long des fractures et défauts dans la matrice.

Nous pensons que selon le taux de greffage, les phases en polystyrène passent de structures en agrégats vers des structures étendues. De ce fait, pour un même type de film modifié et fonctionnalisé dans les mêmes conditions, toutes les descriptions morphologiques du transport au sein d'une membrane sont possibles.

Les phénomènes liés à l'hydrolyse seront traités par la suite dans une approche comparative entre les matrices en ETFE et en PEHD. Cependant, en fonction de ce qui précède, nous avons interprété l'allure des spectres de conductivité des membranes en ETFE faiblement greffés styrène (<40%) comme le résultat d'une hétérogénéité résultant de la coexistence de grandes plages hydrophobes. Nos mesures de spectroscopie infrarouge de surface ont montré une absence de greffage superficiel (sur au moins $2\mu\text{m}$ de la surface). Aucun pic caractéristique du styrène n'a été détecté pour tout taux de greffage. Le caractère hydrophobe de la surface est attribué à la phase ETFE. Pour ces taux de greffage, un circuit équivalent original permet de rendre compte à la fois de la résistance et de la capacité géométrique de la membrane et de celles de l'interface électrode-membrane où intervient le caractère hydrophobe de la surface de l'ETFE. Les mesures de conductivité sont donc cohérentes avec les mesures spectroscopiques pour un taux de greffage faible. La conductance de la membrane est contrôlée par l'état de surface. Au contraire, lorsque le taux de greffage croît, le phénomène lié à l'effet hydrophobe n'est plus apparent dans le spectre d'impédance.

Notons qu'au delà de 40% de taux de greffage, la conductance de la membrane devient invariante. Les valeurs de résistances surfaciques déterminées dans ces conditions sont de l'ordre de celles relevées dans les courbes intentiopotentiométriques en dessous du courant limite de diffusion ce qui confirme la cohérence de nos mesures.

2.2.Membrane en polyéthylène

La chlorosulfonation photochimique du polyéthylène haute densité est fortement influencée par le taux de cristallinité de la matrice. L'homogénéité de la fonctionnalisation est déterminée par la taille des domaines cristallins. La capacité d'échange maximale atteinte sous forme MEC est de 2meq/g de membrane sèche. Ces variations morphologiques empêchent une analyse correcte du mécanisme cinétique de la fonctionnalisation.

Les films chlorosulfonés par voie photochimique permettent néanmoins d'obtenir des échangeurs anioniques. L'étude du mécanisme de dégradation des ammoniums quaternaires constitue un volet intéressant de ce travail. Un mécanisme alternatif à la dégradation d'Hoffman est proposé et qui expliquerait également la dégradation des ammoniums quaternaires en amine à la surface des MEA. La présence de ces amines permet un effet catalyseur de la dissociation de l'eau et explique l'apparition des courants surlimites dans les courbes intentiopotentiométriques selon Simons.

La chlorosulfonation chimique par l'acide chlorosulfonique fournit une plus grande homogénéité aux films fonctionnalisés que la réaction photochimique. On montre que la réaction de chlorosulfonation dépend fortement de la température. La capacité d'échange maximale atteinte

lorsque les films ont été hydrolysés sous forme MEC est de 5meq/g de membrane sèche. La chlorosulfonation atteint toutes les zones du film (amorphe, interphase et cristalline). Il s'agit d'une réaction en deux étapes dont la première génère des sites acides sulfoniques et la seconde convertit ces derniers en sites chlorosulfonés. Si on met ce mécanisme en rapport avec celui obtenu pour le polystyrène dans l'ETFE, on peut également supposé que la deuxième étape soit à l'équilibre par formation d'une molécule complexe entre le site acide sulfonique et une molécule d'acide chlorosulfonique. Les films chlorosulfonés par voie chimique ne permettent pas d'obtenir des membranes échangeurs anioniques car il subsiste systématiquement une fraction importante de sites acides sulfoniques qui restent inaccessibles à tout traitement visant à les chlorer.

3.Hydrolyse

L'étude de la réaction d'hydrolyse sur base des mesures spectroscopiques et gravimétriques permet de proposer un mécanisme d'hydrolyse basique commun aux deux types de matrices (PEHD et ETFE). Ce mécanisme repose sur des structures par ponts hydrogènes. Le travail a permis une description cohérente de ce mécanisme en relation avec les propriétés physicochimiques de l'ETFE et du PEHD. De plus, dans le PEHD, l'hydrolyse des films obtenus par voie chimique a permis l'étude de l'effet du contre-ion sur la bande symétrique du groupe sulfonate.

La recherche a mis en évidence un accroissement relatif de 20% du contenu en eau dans les membranes en ETFE et en PEHD en fonction de la température de conditionnement comprise entre 25 et 100°C, ce qui correspond respectivement à une augmentation absolue de 20% et 4%. La séquence d'hydratation en fonction du contre-ion dépend de la nature des films. L'inversion $\text{Li}^+ \text{Na}^+$ est représentative de la proximité des sites sulfonates et du taux de gonflement faible des membranes en polyéthylène.

Les membranes en PE et en ETFE résultant de nos synthèses présentent des nombres de transport comparables aux membranes commerciales. La résistance des membranes MEC à matrice ETFE y compris les membranes commerciales, est de l'ordre de $20\Omega\text{cm}^2$. Cette valeur de résistance de membrane peut être considérée comme la valeur réelle à la différence de nombreux cas où la valeur de résistance est mesurée à 1kHz.

II. CONCLUSION

Les problèmes en matière d'approvisionnement, d'assainissement et de qualité de l'eau que nous rencontrons actuellement appellent notre vigilance. Le Forum sur l'Eau qui s'est déroulé au mois de mars 2000 à La Haye, a conclu principalement que l'eau est un besoin et non pas un droit. Ces conclusions ont été avalisées par 140 pays représentés par leur gouvernement.

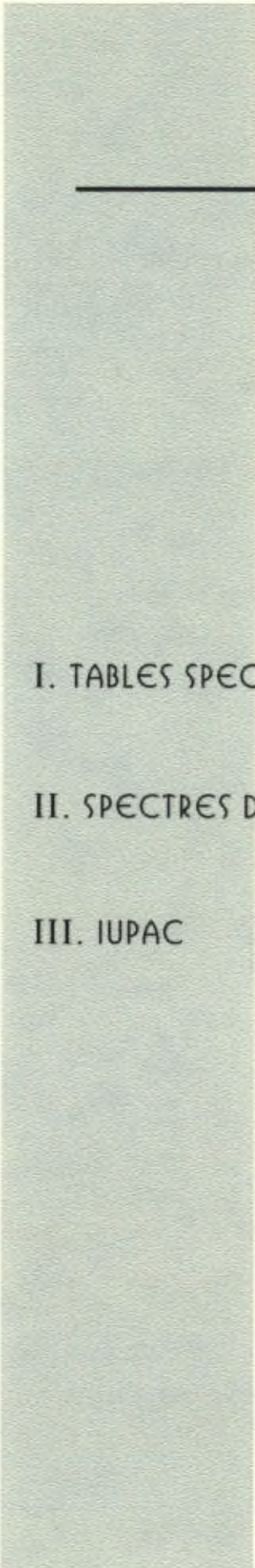
Cette prise de position va à l'encontre du principe selon lequel toute nécessité élémentaire doit être un droit fondamental commun à l'ensemble des hommes. Seul ce principe peut conduire à une harmonie planétaire.

La reconnaissance du principe selon lequel l'eau est un droit freine l'exploitation mercantile de cette ressource et mène à une valorisation rationnelle qui tient compte des hommes en tant qu'individus, de leurs activités agricoles, industrielles et intellectuelles.

Le contexte économique et industriel est aujourd'hui en pleine mutation. L'exploitation des ressources en eau et les pollutions qu'elle subit suite aux activités humaines ne peut laisser le chimiste indifférent. Les progrès en matière de traitement des eaux usées ou de production d'eau potable résultent des avancées fondamentales et technologiques réalisées entre autres par la recherche en chimie.

Particulièrement, les procédés à membranes se sont largement développées afin de répondre à une préoccupation environnementale croissante. Ces technologies permettent en effet de retraiter les eaux usées. Les techniques à membranes sont également utilisées pour la production d'eau potable à partir d'eau de mer. Il n'est plus utopique d'envisager que, suite à une application industrielle, l'eau soit rendue propre à la consommation par ces techniques. En tant que procédés simples et compacts, elles peuvent s'adapter à un grand nombre de situation et être utilisées dans de nombreux endroits du globe conjointement à des systèmes peu polluants de production d'énergie photovoltaïques et éoliens.

Parmi ces techniques, les procédés à électromembranes tel la dialyse, l'électrodialyse classique et à membrane bipolaire constituent des techniques indispensables à l'économie d'eau et à la production d'eau potable. Elles sont relativement économes en énergie et faciles à exploiter. Des études fondamentales et appliquées portant sur ces électromembranes sont nécessaires afin d'améliorer leurs rentabilité. Nous pensons que, par notre modeste contribution scientifique portant sur la réalisation des membranes et sur la compréhension des mécanismes de fonctionnement, nous aidons à l'essor de ces techniques et à la sauvegarde de l'eau.



A

ANNEXES

I. TABLES SPECTROSCOPIQUES

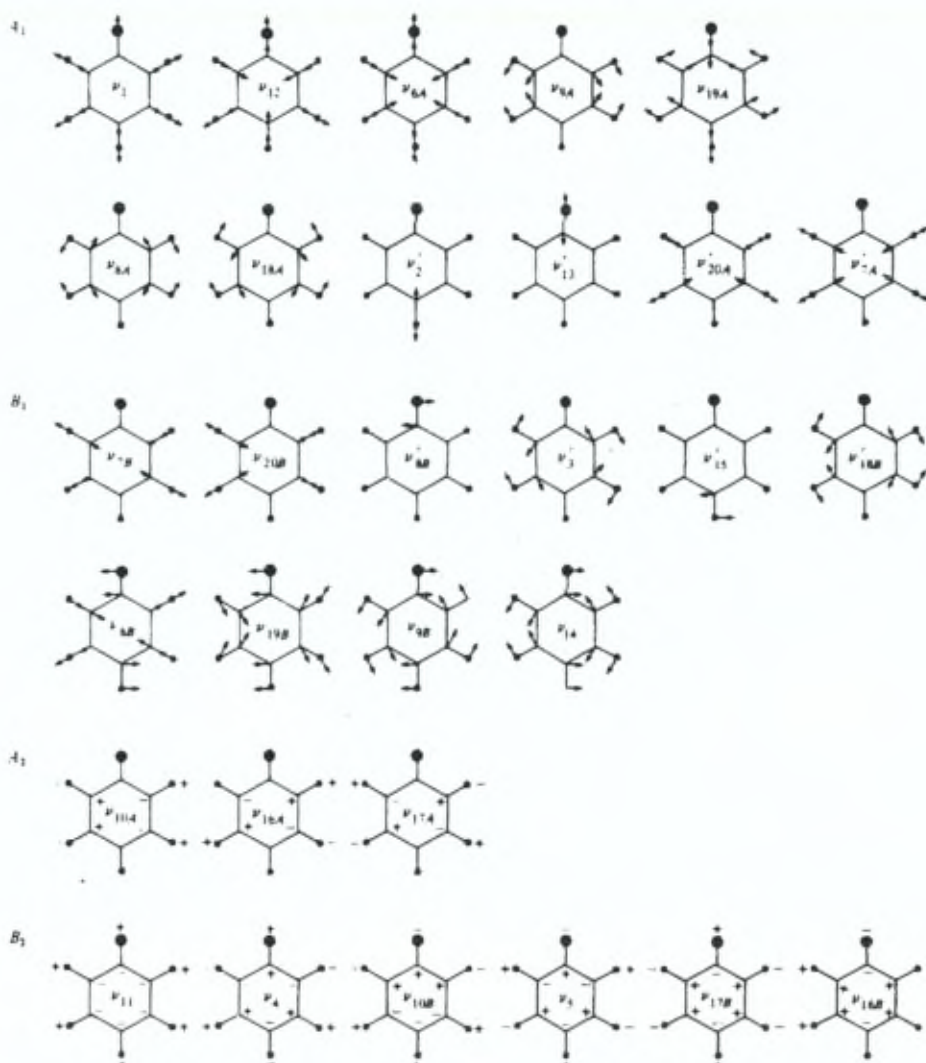
II. SPECTRES DE REFERENCES

III. IUPAC

I. TABLES SPECTROSCOPIQUES

Les tableaux présentent d'une part les données de la littérature et d'autre part les bandes effectivement relevées sur nos échantillons. Certaines bandes ne sont pas attribuées par manque d'informations. Certaines bandes ne peuvent être mises en évidence que par déconvolution.

ν	stretching / élongation	R	Raman	(v) (v) w	(très) (très) faible
δ	bending / déformation	IR	Infrarouge	m	moyen
γt	twisting	ATR	IR de surface	(v) (v) s	(très) (très) intense
γr	rocking	a	actif	sat	bande saturante
γw	wagging	mode	type de vibration	espèce	élément de symétrie



Nature des vibrations du cycle dans le polystyrène

1. POLYSTYRENE

Littérature						Expérience	
énergie	mode	espèce	IR	R	type de vibration	énergie R	énergie IR
3198				a	v CH tentative d'attribution	3199	
3163				a	v CH tentative d'attribution	3163	
3101							3101
3081							3081
3062				a	v CH tentative d'attribution	3053	3059
3009				a	v CH tentative d'attribution	3003	3001
2980				a	v CH tentative d'attribution	2978	
2923 - 2903				a	vAS (CH ₂)	2903	2922
2851				a	vS (CH ₂)	2852	2849
1945 - 1675				a	combinaisons	1705	1942
							1869
							1801
							1749
							1734
1606	v9B	B1	s	m	v ou δ dans le plan, du cycle	1603	1601
1585	v9A	A1	m	vw	v ou δ dans le plan, du cycle	1583	1583
							1558
							1540
1493	v19A	A1	vs		v ou δ dans le plan, du cycle	1494	1492
1460					δ (CH ₂)		
1450	v19B	B1	vs	vw	v ou δ dans le plan, du cycle	1451	1451
1376					δ (CH)	1413	1372
1328	v'3	B1	ms	vww	δ CCH dans le plan du cycle	1332	1328
1310	v14	B1	m		v ou δ dans le plan, du cycle		1312
1298					γr(CH ₂)	1254	
1200	v8A	A1	vww	m	δ CCH dans le plan du cycle	1203 - 1182	1181
1154	v'15	B1	mw		δ CCH dans le plan du cycle	1156	1154
1080					v chaîne zig zag aléatoire	1101	
1070	v'18B	B1	m		δ CCH dans le plan du cycle	1071	1069
1070					v chaîne zig zag atactique		
1027	v18A	A1	ms	m	δ CCH dans le plan du cycle	1032	1028
1010	v12	A1		vw	v ou δ dans le plan, du cycle		
999	v1	A1		vvs	v ou δ dans le plan, du cycle	1002	1003
982	v5	B2	m		δ hors du plan		
965	v17A	A2	w		δ hors du plan		
965					γt(CH ₂)		965
906	v17B	B2	m	vw	δ hors du plan	907	907
842	v10A	A2	mw		δ hors du plan	843	841
					ND	797	
					ND	774	
760	v10B	B2	vs	vw	δ hors du plan	759	757
731					γr(CH ₂)		
720					γr(CH ₂)		
700	v11	B2	vs		δ hors du plan		703
621	v6B	B1	vw	m	v ou δ dans le plan, du cycle	621	621
558	v6A	A1		w	v ou δ dans le plan, du cycle		
540	v4	B2	s		δ hors du plan	535	540
446					δ chaîne	439	
410	v16A	A2	w		δ hors du plan	408	
325					δ chaîne	334	
216	v16B	B2	w	w	δ hors du plan	223	

2. TEFZEL

Littérature			Expérience		
énergie	espèce	type de vibration	énergie R	énergie IR	ATR
3010		ν AS (CH ₂) en α de CF ₂			
2999		ν AS (CH ₂)-CF ₂	2997		
2992	Bg				
2976		ν AS (CH ₂) en α de CF ₂		2976	
2970		ν S (CH ₂)-CF ₂	2970		
2966	Ag				
2958		ν AS (CH ₂) (CH ₂) ₄ en β de CF ₂			
2928		ν AS (CH ₂) non perturbé en γ et +			
2899		ν S (CH ₂) (CH ₂) ₄ en β de CF ₂	2902		
2887		ν AS (CH ₂) n>2		2880	
2870		ν S (CH ₂) n>2	2876	2880	
2851		ν S (CH ₂)			
2842		ν S (CH ₂) non perturbé en γ et +			
1474		(CH ₂ -CH ₂) n		1472	
1460		δ (CH ₂)		1460 sat	
1453		δ (CH ₂)			1453
1441	Ag	overtone 720	1445	sat	
1411			1409	1406	
				1389	
1321	Bg		1324 - 1319	sat	1323
1299	Ag		1292	sat	-
1247	Bg		1244	sat	1248
				1237	
				sat	1220
				sat	1164
1150-1050		ν C-C de CH ₂ -CH ₂ bloc	1144 - 1125 - 1108	sat	
1153	Bg		1144 - 1148	sat	
				sat	1119
1090		ν C-C de CH ₂ -CH ₂ gauche		sat	
1057		ν C-C de (CH ₂ -CH ₂) n		sat	1051
1037	Ag		1041 - 1034	sat	1033
				sat	1005
				970	974
945	Bg, Ag		948	954	
				889	
				869	
				846	
835	Ag		837		836
				804	
765		ν C-C et C-F de (CF ₂ -CF ₂) n		771	
720		γ r(CH ₂)		739	
				691 - sat	
627		δ (CF ₂) de (CF ₂ -CF ₂) n	624	625	
600	Ag		601	608	
				570	
520	Ag		521	522 - sat	
360	Ag		361		
328	Bg		329		
319		γ r CF ₂ de (CF ₂ -CF ₂) n	311		
234	Ag		232		
132	Bg		132		

3. NOWOFOL

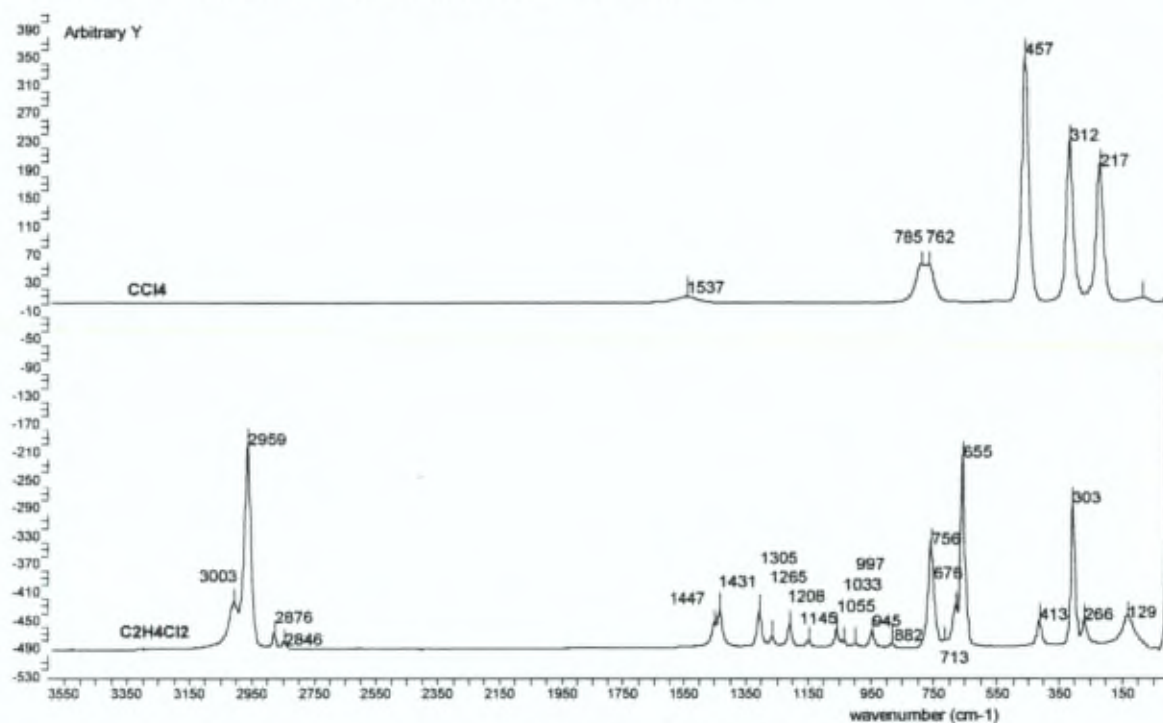
Littérature			Expérience		
énergie	espèce	type de vibration	énergie R	énergie IR	ATR
3010	Bg	vAS (CH ₂) en α de CF ₂	2997	2975	
2999		vAS (CH ₂)-CF ₂			
2992					
2976		vAS (CH ₂) en α de CF ₂			
2970	Ag	vS (CH ₂)-CF ₂	2970		
2966					
2958		vAS (CH ₂) (CH ₂) ₄ en β de CF ₂			
2928		vAS (CH ₂) non perturbé en γ et +			
2899		vS (CH ₂) (CH ₂) ₄ en β de CF ₂			
2887		vAS (CH ₂) n>2			
2870		vS (CH ₂) n>2			
2851		vS (CH ₂)			
2842		vS (CH ₂) non perturbé en γ et +			
				1771	
				1734	
1474	Ag	CH ₂ -CH ₂ N	1445	1472	1452
1460		δ (CH ₂)		1457 sat	
1453		δ (CH ₂)		sat	
1441		harmonique 720		sat	
1411				1406	
				1388	
1321	Bg		1324	sat	1322
1299	Ag		1304	sat	
1247	Bg			sat	1248
				1237	
				sat	1163
1150-1050		v C-C de CH ₂ -CH ₂ bloc	1144 - 1112	sat	1118
1153	Bg			sat	
1090		v C-C de CH ₂ -CH ₂ gauche	1085	sat	
1057		v C-C de (CH ₂ -CH ₂) _n	1048	sat	
1037	Ag			sat	1037
				973	969
945	Bg, Ag		948	954	
				889	
				869	869
				846	
835	Ag		837		836
				805	
765		v C-C et C-F de (CF ₂ -CF ₂) _n		772	
720		γr(CH ₂)		749	
				674 sat	
627		δ (CF ₂) de (CF ₂ -CF ₂) _n	624	625	
600	Ag		601	609	
				570	
520	Ag		523	523 sat	
360	Ag		360		
328	Bg		329		
319		γr CF ₂ de (CF ₂ -CF ₂) _n	312		
234	Ag		232		
132	Bg		132		

4. POLYETHYLENE

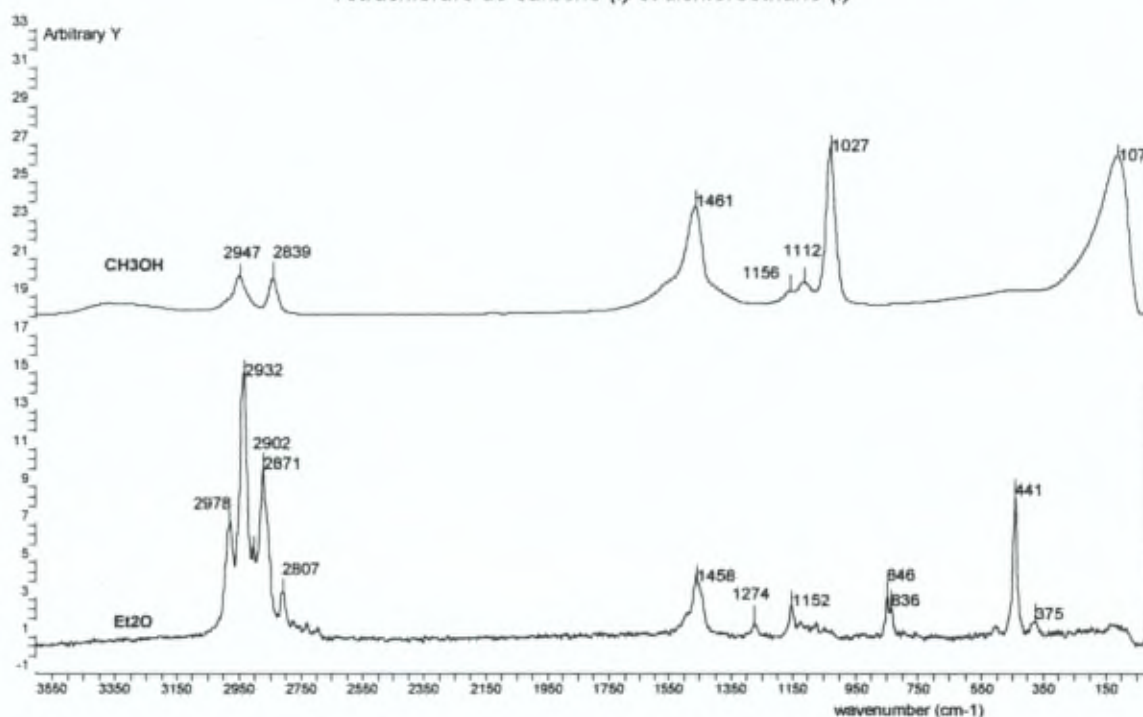
Littérature			Expérience		
énergie	espèce	type de vibration	énergie R	énergie IR	ATR
2932	B3g	vAS (CH ₂) cristal	2934	2925	
2919	B2u	vAS (CH ₂)		2914	
2883	Ag	vAS (CH ₂)	2882		
2865	B3g	vS (CH ₂) cristal			
2851	B1u	vS (CH ₂)		2849	
2848	Ag	vS (CH ₂) cristal	2848		
1473	B1u	δ(CH ₂)		1473	
1463	B2u	δ(CH ₂) cristal	1460	1463	
1442 (1370)	B1g	γw(CH ₂) cristal	1370	1368	
1440	B3g	δ(CH ₂) cristal	1440		
1416	Ag	δ(CH ₂)	1417		
1310	Au	γw(CH ₂) cristal	inactif	inactif	inactif
1296	B1g	γt(CH ₂)	1295		
1295 (1370)	B2g	γw(CH ₂)	1295	1368	
1175	B3u	γw(CH ₂) cristal			
1170	B3g	γr(CH ₂)	1170		
1133	Ag	squelette	1129		
1067	B2g	squelette	1067		
1050	Au / B3g	γt(CH ₂)	inactif	inactif / 1035	inactif /
734	B1u	γr(CH ₂) cristal		730	
721	B2u	γr(CH ₂)		720	

II. SPECTRES DE REFERENCE

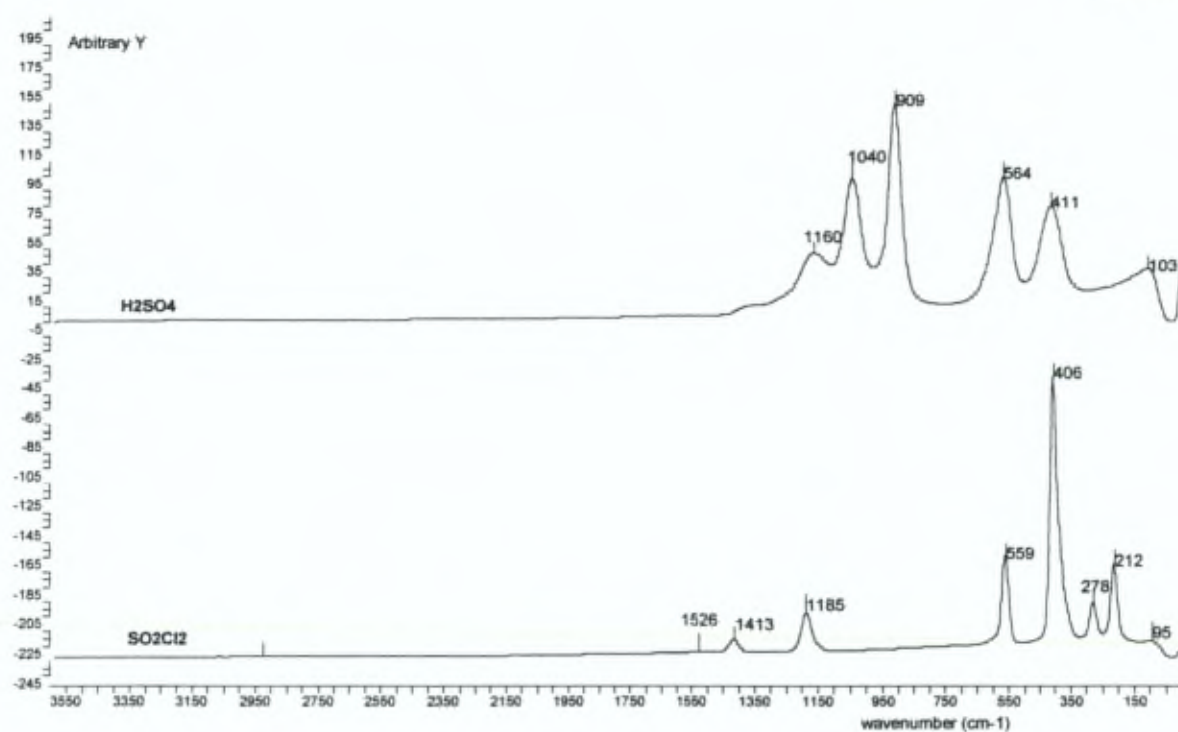
Nous présenterons dans cette annexe les spectres Raman des solvants et réactifs à titre qualitatif. Le spectre de l'acide chlorosulfonique a été relevé dans une solution 30% en volume dans le dichloroéthane, afin de limiter les effets de fluorescence de l'acide.



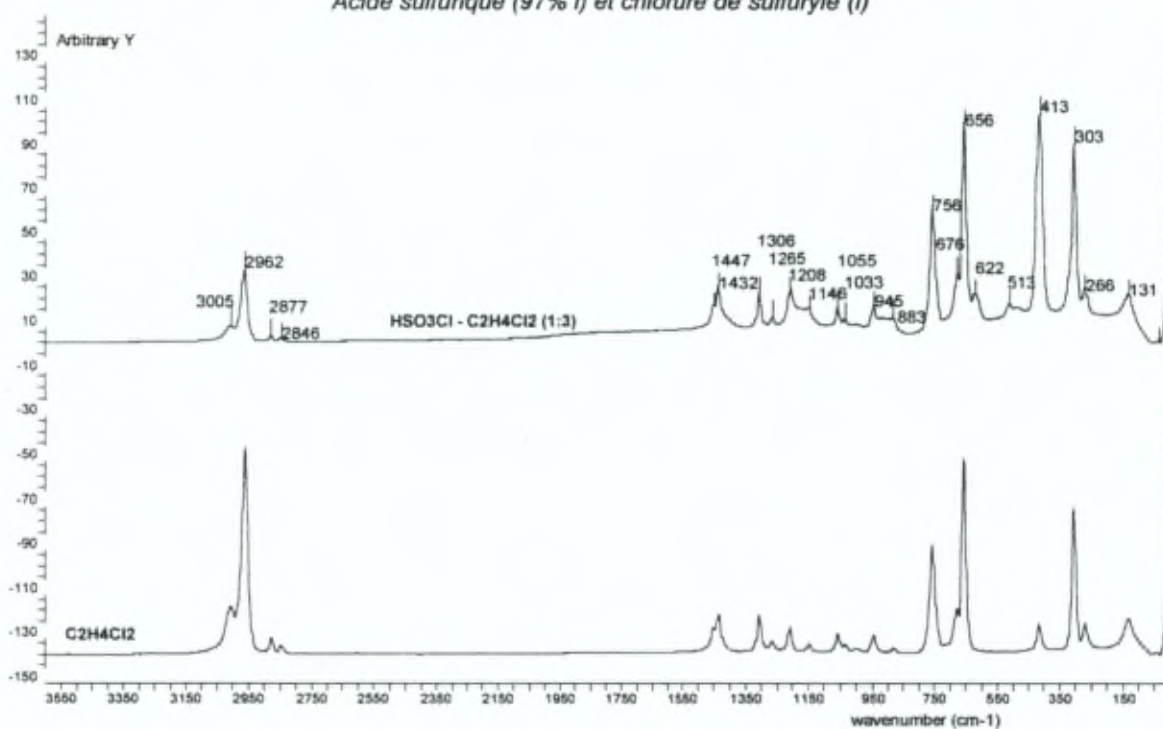
Tétrachlorure de carbone (I) et dichloroéthane (I)



Méthanol (I) et éther (I)



Acide sulfurique (97% l) et chlorure de sulfuryle (l)



Solution acide chlorosulfonique dans dichloroéthane et dichloroéthane

Note : Les spectres infrarouges sont disponibles dans les tables spectroscopiques

III. IUPAC

TERMINOLOGIE POUR LES MEMBRANES ET LES PROCÉDÉS À MEMBRANES (1996)

TERMINOLOGY FOR MEMBRANES AND MEMBRANE PROCESSES (1996)

Membrane general topics

asymmetric membrane: membrane constituted of two or more structural planes of non-identical morphologies

composite membrane: membrane having chemically or structurally distinct layers

homogeneous membrane: membrane with essentially the same structural and transport properties throughout its thickness

membrane: structure, having lateral dimensions much greater than its thickness, through which mass transfer may occur under a variety of driving forces

synthetic (artificial) membrane: membrane formed by a process not occurring in nature

membrane conditioning (pretreatment): process carried out on a membrane after the completion of its preparation and prior to its use in a separation application (Note 1: thermal annealing to relieve stresses or pre-equilibration in a solution similar to the feed stream it will contact are examples of conditioning treatments) (Note 2: conditioning treatments differ from post-treatments (§25), since the latter occur before exposure to feed type solutions, while conditioning may occur using actual feed solutions)

membrane module (cell): manifold assembly containing a membrane or membranes to separate the streams of feed, permeate, and retentate

Membranes : informations générales

membrane asymétrique : membrane constituée de deux ou plus plans de morphologies différentes

membrane composite : membrane constituée de couches chimiques ou structurelles différentes

membrane homogène : membrane qui présente la même structure ou propriété de transport dans l'ensemble de son épaisseur

membrane : structure présentant des dimensions latérales nettement supérieures à son épaisseur, et au travers de laquelle un transfert de matière peut s'effectuer sous diverses forces motrices

membrane synthétique : membrane formée par un procédé inexistant dans la nature

conditionnement de membrane (prétraitement) : processus appliqué à une membrane après sa synthèse et avant son utilisation dans une application de séparation. (Note 1 : le recuit de suppression des tensions, l'équilibration dans une solution similaire au flux d'alimentation constituent des exemples de conditionnement) (Note 2 : les conditionnements diffèrent des post-traitements, ces derniers surviennent avant mise en contact avec une solution type, tandis que le conditionnement peut utiliser une solution d'alimentation)

module ou cellule : diverses sortes d'empilement contenant une ou plusieurs membranes en vue de séparer les flux d'alimentation, du filtrat et du résidu

selective membrane skin: region, often located at the upstream face of an asymmetric membrane, that forms a thin, distinguishable layer primarily responsible for determining the permeability of the asymmetric membrane

membrane physical aging: change in the transport properties of a membrane over a period of time due to physical chemical structural alterations

permeate: stream containing penetrants that leaves a membrane module

retentate (raffinate): stream that has been depleted of penetrants that leaves the membrane modules without passing through the membrane to the downstream

penetrant (permeant): entity from a phase in contact with one of the membrane surfaces that passes through the membrane

downstream: side of a membrane from which permeate emerges

upstream: side of a membrane into which penetrants enter from the feed stream

fouling: process resulting in loss of performance of a membrane due to the deposition of suspended or dissolved substances on its external surfaces, at its pore openings, or within its pores

Electrically Mediated Separations

anion exchange membrane : membrane containing fixed cationic charges and mobile anions that can be exchanged with other anions present in an external fluid in contact with the membrane

bipolar membrane : synthetic membrane containing two oppositely charged ion-exchanging layers in contact with each other

cationic exchange membrane : membrane containing fixed anionic charges and mobile cations that can be exchanged with other cations present in an external fluid in contact with the membrane

charge mosaic membrane : synthetic membrane composed of two dimensional or three dimensional alternating cation- and anion-exchange channels throughout the membrane

membrane à surface sélective : région, généralement localisée à la face en amont d'une membrane asymétrique et qui forme une couche mince, distincte, déterminantes pour la perméabilité d'une membrane asymétrique

vieillissement physique d'une membrane : modification des propriétés de transport d'une membrane après une période de temps dues à des modifications physiques ou chimiques

filtrat ou perméat : flux sortant du module à membranes et contenant les espèces transportées

résidu ou rétentat : flux dépourvu des espèces transportées qui quitte le module à membranes sans passer au travers de celles-ci

espèces transportées : espèce d'une phase en contact avec une des surfaces de la membrane qui passe au travers de celle-ci

aval : face de la membrane par laquelle sortent les espèces transportées

amont : face de la membrane par laquelle entrent les espèces transportées

colmatage : processus conduisant à une diminution des performances d'une membrane suite à l'adsorption de substances dissoutes ou suspendues à sa surface ou dans ses pores.

Séparations au moyen d'électricité

membrane échangeur d'anions : membrane contenant des charges cationiques fixes et des charges anioniques mobiles qui peuvent s'échanger avec les anions d'un fluide externe en contact avec la membrane

membrane bipolaire : membrane synthétique contenant deux couches échangeurs d'ions de charges opposées, en contact l'une avec l'autre

membrane échangeur de cations : membrane contenant des charges anioniques fixes et des charges cationiques mobiles qui peuvent s'échanger avec les cations d'un fluide externe en contact avec la membrane

membrane mosaïque : membrane synthétique composée de canaux à deux ou trois dimensions, alternés échangeurs de cations et d'anions dans l'épaisseur de la membrane

Donnan exclusion : reduction in concentration of mobile ions within an ion exchange membrane due to the presence of fixed ions of the same sign as the mobile ions

limiting current density : current density at which dramatic increases in resistance are observed in an ion exchange membrane system under the influence of an applied electric field between the upstream and the downstream

electro-osmosis : process by which water is transported across the thickness of an anion-exchange of a cation exchange membrane under an applied electric field

Processes

electro-dialysis : membrane based separation process in which ions are driven through the membrane under the influence of an electric field

hemofiltration: ultrafiltration process (§76) in which undesired metabolites and toxic by-products, such as urea and creatine, are removed from blood

microfiltration: pressure-driven membrane-based separation process in which particles and dissolved macromolecules larger than 0.1 μm are rejected

nanofiltration: pressure-driven membrane-based separation process in which particles and dissolved molecules smaller than about 2 nm are rejected

ultrafiltration: pressure-driven membrane-based separation process in which particles and dissolved macromolecules smaller than 0.1 μm and larger than about 2 nm are rejected

reverse osmosis: liquid-phase pressure-driven separation process in which applied transmembrane pressure causes selective movement of solvent against its osmotic pressure difference

pervaporation: membrane-based process in which the feed and retentate streams are both liquid phases while permeant emerges at the downstream face of the membrane as a vapor

membrane distillation: distillation process in which the liquid and gas phases are separated by a porous membrane, the pores of which are not wetted by the liquid phase

exclusion de Donnan : diminution de la concentration d'ions mobiles dans une membrane échangeur d'ions dues à la présence de sites fixes de même signe que les ions mobiles

densité de courant limite : densité de courant pour laquelle une augmentation importante de la résistance s'observe dans un système de membranes échangeurs d'ions sous l'influence d'un champ électrique appliqué entre l'amont et l'aval.

électro-osmose : processus par lequel l'eau est transportée au travers d'une membrane échangeur d'anions ou de cations sous l'effet d'un champ électrique extérieur

Procédés

électrodialyse : procédé de séparation à membranes dans lequel les ions sont transportés au travers de la membrane sous l'effet d'un champ électrique

hemofiltration : procédé d'ultrafiltration dans lequel les métabolites indésirables et les déchets toxiques (tel l'urée et la créatine) sont retirés du sang

microfiltration : procédé de séparation à membranes basé sur la pression, dans lequel les particules et macromolécules dissoutes de taille supérieure à 0.1 μm sont exclues

ultrafiltration : procédé de séparation à membranes basé sur la pression, dans lequel les particules et macromolécules dissoutes de taille comprise entre 2nm et 0.1 μm sont exclues

nanofiltration : procédé de séparation à membranes basé sur la pression, dans lequel les particules et molécules dissoutes de taille inférieure à 2 nm sont exclues

osmose inverse : procédé de séparation de phases liquides dans lequel une différence de pression transmembranaire produit un mouvement sélectif du solvant s'opposant à sa pression osmotique

pervaporation : procédé à membranes dans lequel le flux d'alimentation et de résidu sont des phases liquides tandis que le filtrat est produit en aval sous forme vapeur

distillation à membrane : procédé de distillation dans lequel les phases liquide et gazeuses sont séparées par une membrane poreuse dont les pores ne sont pas mouillés par la phase liquide

Various

potable water: term used to indicate water having a total dissolved solids content of less than 500 ppm with a sufficiently low level of biological agents, suspended solids, organic odour- and colour-generating components to be safe and palatable for drinking

Divers

eau potable : terme qui désigne de l'eau dont le contenu total en solides dissous est inférieur à 500ppm avec un niveau suffisamment bas d'agents biologiques, de solides en suspension, de substances génératrices d'odeur et de couleur pour être sûre et agréable au goût

Références

Audinos, R. and P. Isoard, eds., Glossaire des termes techniques des procédés à membranes, France: Société Française de Filtration, 1986.

Glossary of Atmospheric Chemistry Terms, compiled by Jack G. Calvert, Applied Chemistry Division, Commission on Atmospheric Chemistry, IUPAC, 1990.

Porter, Mark, Handbook of Industrial Membrane Technology, Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1990.

Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, I. M Mills, et al., Blackwell Scientific, 1993.

Standard D1129-90, ASTM Committee on Water, Subcommittee on Membrane and Ion Exchange, D19.08, Vol. 11.01, April 1991.

Standard D5090, ASTM Committee on Water, Subcommittee on Membrane and Ion Exchange D19.080, Vol.11.02, May 1991.

Terminology for Electrodialysis, prepared by Karl Hattenback, European Society of Membrane Science and Technology, issued November 1988.

Terminology for Membrane Distillation, prepared by A.C.M. Franken and S. Ripperger, University of Twente.

Terminology for Pressure Driven Membrane Operations, prepared by Vassilis Gekas, European Society of Membrane Science and Technology, issued June 1986.

Terminology in Pervaporation, prepared by K. W. Boddeker, European Society of Membrane Science and Technology, issued November 1989.

Définitions

filtrat : permeate : ce qui est filtré (faire passer à travers un filtre)

retentate : résidu : ce qui reste après une opération physique ou chimique

feed : alimentation : action d'approvisionner

équibration : mise en équilibre, mise en œuvre de différents moyens employés par l'organisme pour maintenir l'équilibre.

