

Olivera Ceperkovic

**PROPRIÉTÉS DES MEMBRANES HOMOGENES  
COMPOSÉES DE SPEEK/PI POUR LA  
SEPARATION DE LA VAPEUR D'EAU**

Mémoire présenté à  
La Faculté des Études Supérieures  
Dans le cadre du programme de maîtrise en génie chimique  
pour l'obtention du grade de Maître en sciences (M.Sc.)

Département de génie chimique  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE GÉNIE  
UNIVERSITÉ LAVAL  
QUÉBEC  
2007

© Olivera Ceperkovic, 2007

## RÉSUMÉ COURT

Des membranes homogènes et danses préparées à partir d'un mélange de différents pourcentages massiques en polyéther-éther-cétone sulfoné (SPEEK) et pollyimide (PI) puis de SPEEK-Na et PI ont été étudiées. Ces membranes ont montré une augmentation de la capacité d'absorption de l'acide acétique et surtout de l'eau. Cette augmentation de l'absorption est suivie d'une augmentation importante de la séparation acide acétique et eau en phase vapeur et d'une légère baisse de la perméabilité due à une diffusion du coefficient de diffusion par rapport aux membranes fabriquée avec du PI pur. Les résultats obtenus montrent que la teneur en composés organiques (matière carbonée) peut être réduite à moins de 140 ppm dans le perméat, ce qui correspond à une pureté de l'eau de 99,6 du perméat après la séparation membranaire. Il a été découvert que les propriétés physiques et séparatives de ces membranes dépendent du degré de sulfonation du SPEEK. Les membranes ont été caractérisées au moyen d'analyse élémentaires, de méthodes thermogravimétriques (DSC et DTG), de FTIR et par SEM.

Je dédie ce mémoire à mes parents et à ma sœur Snezana

## REMERIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de recherche, le Prof.Christian Roy pour la confiance qu'il m'accordée. Je lui exprime ma plus grande gratitude pour son soutien, sa compréhension et son encouragement.

Je remercie aussi mon codirecteur, le Prof. Serge Kaliaguine, qui m'a fait profiter de son expérience ainsi que pour les discussions intéressantes au cours de cet ouvrage.

Je tiens à exprimer ma gratitude spéciale envers Dr. Richard J. Cranford sans qui l'aboutissement de cet ouvrage n'aurait pas été possible. Je le remercie profondément pour ses qualités humaines et pour m'avoir conseillé à mes débuts et pour les discussions stimulantes et intéressantes tout au long du travail.

Je voudrais aussi remercier Joanne Lagec pour sa disponibilité et pour son support moral au long de ce projet.

Je remercie de tout spécialement mes collègues de bureau, Dana Magdalena Pantea, Daniel Mourant et Manuel Garcia Perez qui m'ont conseillée et encouragée dans les moments difficiles et avec qui j'ai passé des moments très agréables.

## Table des matières

<b>RESUME COURT</b>	i
<b>REMERCIEMENTS</b>	ii
<b>TABLE DES MATIÈRES</b>	iii
<b>LISTE DE TABLEAUX</b>	iv
<b>LISTE DES FIGURES</b>	v
<b>LISTE DES SYMBOLES</b>	vi
<b>1. INTRODUCTION</b>	1
1.1. Problématique	1
1.2. Objectifs	6
<b>2. REVUE DE LA LITTERATURE</b>	7
2.1. Généralité	7
2.2. Modules de membranes	9
2.3. Utilisation de membranes	11
2.3.1. Pervaporation	11
2.3.2. Séparation de vapeurs	13
2.4. Synthèse de L'acide polyamique (PAA)	14
2.5. Sulfonation du PEEK	18
2.6. Fabrication et fabrication de membrane	20
2.6.1. Technique de fabrication	21
2.6.1.1. Agglomération	21
2.6.1.2. Étirement	21
2.6.1.3. Lixiviation	21
2.6.1.4. Inversion de phase	21
a. Précipitation par évaporation du solvant	22
b. Précipitation à partir de la phase vapeur	22
c. Précipitation par évaporation contrôlée	22
d. Précipitation thermique	22

e. Précipitation par immersion	23
2.6.1.5. Principes à la base de la fabrication de membranes par la méthode d'inversion de phase	23
2.6.1.6. Principes thermodynamiques	23
2.6.1.7. Principes de la méthode d'inversion de phase précipitation par immersion	24
a. Préparation de phase homogène	24
b. Séparation des phases	25
c. Facteurs à l'origine de la structure de la membrane formée	26
i. Polymère	26
ii. Système solvant / non-solvant	27
iii. Composition de la solution polymère	27
iv. Composition du bain de coagulation	27
2.7. Transport à l'intérieur de la membrane	27
2.7.1. Définitions générales	27
<b>3. Méthodes expérimentales</b>	<b>30</b>
3.1. Synthèse du PAA	30
3.2. Sulfonation du PEEK	30
3.3. Fabrication de membranes planes avec différents pourcentages en	31
3.3.1. SPEEK et PI	31
3.3.2. SPEEK-Na et PI	31
3.4. La masse volumique	
3.4.1. La masse volumique déterminée par la méthode de flottation	31
3.4.2. La masse volumique déterminée à l'aide de pycnomètre	33
3.5. Absorption de l'eau	34
3.6. Absorption de l'acide acétique	34
3.7. Température de transition vitreuse	34
3.8. Stabilité thermique (T.G.A.)	35
3.9. Détermination du degré de sulfonation	35
3.9.1 Analyse élémentaire	36
3.9.2. Méthode de dosage	39
3.10. Détermination de l'épaisseur des membranes	40
3.10.1. Par calcul	40
3.10.2. À l'aide du vernier	41
3.11. Propriétés séparatives	41
3.12. Test de séparation du mélange H <sub>2</sub> O – acide acétique	42
3.12.1. Montage expérimental	42
3.13. Carbone organique totale (COT)	43

3.14. Miscibilité	44
3.14.1. SPEEK-PEI	44
3.14.2. SPEEK-PAA	44
3.14.3. SPEEKNa-PAA	45
3.15. Neutralisation de PEEK	45
<b>4. Résultats et discussion</b>	<b>46</b>
4.1. Synthèse de PAA	46
4.2. Détermination de masse volumique des membranes planes avec différents pourcentages en	51
4.2.1. SPEEK et PI	51
4.2.2. SPEEKNa et PI	53
4.2.3. À l'aide de pycnomètre pour les membranes fabriquées de SPEEK et PI	54
4.3. Détermination du degré de sulfonation	56
4.3.1. Analyse élémentaire	56
4.3.2. Méthode de dosage	57
4.4. Absorption d'eau et d'acide acétique	58
4.4.1. Membranes avec différents pourcentages massique en SPEEK et PI	58
4.4.2. Membranes avec différents pourcentages massique en SPEEKNa et PI	59
4.5. Relation entre la température de transition vitreuse et le degré de sulfonation	61
4.6. Stabilité thermique	63
4.6.1. Membranes de 100% SPEEK traitées à différentes températures	63
4.6.2. Membranes de 100% SPEEKNa traitées à différentes températures	65
4.7. Détermination de l'épaisseur des membranes	72
4.7.1. Par calcul	72
4.7.2. À l'aide du vernier	74
4.8. Miscibilité	78
4.8.1. SPEEK et PEI	78
4.9. Perméabilité et sélectivité des membranes avec différents pourcentages de	
4.9.1. SPEEK et PI	81
4.9.2. SPEEKNa et PI	86
<b>5. Conclusion</b>	<b>89</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>92</b>

## Liste de tableaux

Tableau 2.1. :Exemples de techniques de séparation	9
Tableau 2.2. Structure moléculaire des dianhydrides et diamines	16
Tableau 4.1. Masse volumique des membranes SPEEK pur fabriquées à différentes Températures	53
Tableau 4.2. Différence entre les valeurs mesurées des masses volumiques des membranes planes traitées à 250°C en fonction de degré de sulfonation SPEEK et PI déterminées par le pycnomètre et la méthode de flottation	55
Tableau 4.3 Exemple de la variation du degré de sulfonation en fonction du lot et d'autres paramètres	56
Tableau 4.4. Différence entre la teneur en soufre déterminée par dosage et par analyse élémentaire	58
Tableau 4.5. Capacité de l'absorption d'eau et d'acide acétique pour les membranes planes avec différents pourcentages en SPEEK et PI traitées à 250°C	59
Tableau 4.6. Absorption d'eau et d'acide acétique pour les membranes planes avec différents pourcentages en SPEEK-Na et PI traitées à 250°C	60
Tableau 4.7. Température de transition vitreuse pour les membranes planes avec différents pourcentages en SPEEK et PI traitées à 250°C en fonction du degré de sulfonation	62
Tableau 4.8. Dépendance entre le degré de sulfonation et des conditions pendant productiodes membranes de 100% SPEEK et 100% SPEEK-Na	72
Tableau 4.9. Épaisseur effective des membranes planes fabriquées à 250°C sous azote avec différents pourcentages en SPEEK et PI déterminé par calcul	73
Tableau 4.10. Épaisseur effective des membranes planes de SPEEK pur déterminée par le calcul	73
Tableau 4.11. Épaisseur effective des membranes planes avec différents pourcentages en SPEEK-Na et PI déterminée par calcul	74
Tableau 4.12. Épaisseur effective des membranes planes déterminée à l'aide du vernier pour différents pourcentages en SPEEK et PI	75
Tableau 4.13. Épaisseur effective déterminée à l'aide du vernier pour les membranes de SPEEK pur	75
Tableau 4.14. Épaisseur effective des membranes planes avec différents pourcentages en SPEEK-Na et PI, déterminée à l'aide du vernier	76
Tableau 4.15. Différence entre les valeurs d'épaisseurs déterminées par calcul et à l'aide du vernier pour les membranes planes avec différents pourcentages en SPEEK et PI fabriquées à 250°	76
Tableau 4.16. Ecart d'épaisseur déterminée par calcul et à l'aide de vernier pour les membranes fabriquées de 100% SPEEK	77
Tableau 4.17. Ecart entre les valeurs d'épaisseurs déterminées par calcul et à l'aide du vernier pour les membranes planes avec différents pourcentages en SPEEK et PI traitées à 250	77
Tableau 4.18. Miscibilité entre le SPEEK et le PEI	80



### Liste des figures

Figure 2.1. Module de membrane plane	10
Figure 2.2 Synthèse du polyimide	17
Figure 2.3. Sulfonation du PEEK	19
Figure 2.4. Diagramme de phase d'un système polymère – solvant – non-solvant	25
Figure 3.2. Schéma du montage de laboratoire servant au test de séparation du mélange modèle eau-acide acétique	42
Figure 4.1. Spectre FTIR du PAA	49
Figure 4.2. Spectre FTIR du PI	50
Figure 4.3 Courbe thermogravimétrique du PAA	51
Figure 4.4. La masse volumique des membranes planes à différents pourcentages en SPEEK et PI traitées à 250°C en fonction du degré de sulfonation	52
Figure 4.5. Masse volumique de membranes planes à différents pourcentages en SPEEK-Na et PI traitées à 250°C en fonction du degré de sulfonation	54
Figure 4.6. L'absorption d'eau en fonction du temps pour la membrane de SPEEK-Na pur traitée à 250°C	61
Figure 4.7. Courbe thermogravimétrique de SPEEK pur traité à 250°C	63
Figure 4.8. Courbe thermogravimétrique de SPEEK pur traité à 100°C	64
Figure 4.9. Courbe thermogravimétrique de 100% SPEEK-Na traité à 250	65
Figure 4.10. Courbe thermogravimétrique de 100% SPEEK-Na traité à 60°C	66
Figure 4.11. Spectre FTIR du SPEEK pur traité à 250°C	69
Figure 4.12. Spectre FTIR du SPEEK pur traité à 100°C	70
Figure 4.13. Spectre FTIR du SPEEK-Na pur traité à 250°C	71
Figure 4.14. Courbe de DSC d'un mélange contenant 6% SPEEK et de 94% PEI	79
Figure 4.15. Perméabilité et facteur de séparation de membranes pour le mélange eau/acide acétique avec différents pourcentages de SPEEK et PI en fonction du degré de sulfonation	81
Figure 4.16. Section intérieur de membrane de 80% SPEEK traité à 250°C	84
Figure 4.17. Section intérieur de la membrane de 100% SPEEK traité à 250°C	85
Figure 4.18. Perméabilités et facteur de séparation de mélange gazeux H <sub>2</sub> O / acide acétique à 10% d'AA en masse de membranes avec différents pourcentages de SPEEK-Na et PI en fonction du degré de sulfonation	87
Figure 4.19. Photo prise au microscope à balayage, d'une section de la membrane de SPEEK-Na pur(D.S.=79.1) traité à 250°C	88

## Liste des symboles

A :	surface d'échange	[m <sup>2</sup> ]
a :	nombre de moles du SPEEK-Na	(mol)
b :	nombre de moles du PEEK	(mol)
c :	nombre de moles du PI	(mol)
D :	Coefficient de diffusion	(m <sup>2</sup> /s)
DS :	Degré de sulfonation	(-)
DS <sub>M</sub> :	pourcentage massique du soufre de l'échantillon dans le mélange de SPEEK et PI ou SPEEK-Na et PI tel que mesuré	(g)
DS <sub>p</sub> :	Degré de sulfonation pondéré	(-)
Δp <sub>i</sub> :	Différence de pression entre les côtés perméat et concentrat	(KPa)
F.S. :	Facteur de séparation	(-)
ΔG <sub>m</sub> :	Énergie libre de mélange	(J/mol)
ΔH <sub>m</sub> :	Enthalpie de mélange	(J/mol)
IEC :	Capacité d'échange ionique	(-)
K <sub>i</sub> :	Coefficient de perméabilité du composé i	(mol/ m <sup>2</sup> *s*Pa)
M <sub>PI</sub> :	Masse molaire du polyimide	(g/mol)
M <sub>PEEK</sub> :	Masse molaire du PEEK	(g/mol)
M <sub>SPEEK</sub> :	Masse molaire du SPEEK	(g/mol)
M <sub>SPEEK-Na</sub> :	Masse molaire du SPEEK-Na	(g/mol)
P :	Perméabilité	(m <sup>2</sup> /s)
P <sub>i</sub> :	Perméabilité du composé i	(mol/ m <sup>2</sup> *s*Pa)
P(AA) :	Perméabilité de l'acide acétique	(mol/ m <sup>2</sup> *s*Pa)
P(H <sub>2</sub> O) :	Perméabilité de l'eau	(mol/ m <sup>2</sup> *s*Pa)
Q <sub>i</sub> :	Masse du composé i retrouvée au perméat	(g)
S :	Coefficient de solubilité	(-)
s :	Surface effective de membrane	(cm <sup>2</sup> )
ΔS <sub>m</sub> :	Entropie de mélange	(J/mol*K)
t :	Temps	(s)
T <sub>v</sub> :	Température de transition vitreuse	(°C)
X :	Fraction massique à l'alimentation	(-)
Y :	Fraction massique au perméat	(-)
W :	Masse de l'échantillon	(g)

### Lettres grecques

$\alpha^*$ :	facteur de séparation	(-)
$\alpha_{AB}$ :	coefficient de sélectivité	(-)
$\delta$ :	épaisseur effective de la membrane	( $\mu\text{m}$ )
$\rho$ :	masse volumique de membrane	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

### Acronymes

BPDA :	3,3',4,4'benzophenonetetracarboxylic
$\text{ClO}_2$ :	bioxyde de chlore
DDS :	4,4'-diaminodiphenylsulfone
DSDA :	3,3',4,4'diphenyltetracarboxilic dianhydride
gMMA :	g-méthyl-méthacrylate
MA :	méthyl-méthacrylate
NMP :	N-méthylpyrrolidone
$\text{O}_3$ :	ozone
ODA :	4,4'-oxydianiline
PAA :	acide polyamique
PBO :	poly(p-phenylenbenzobisoxazole)
PBZT :	poly(p-phenylenbenzobisthiazole)
PEEK :	poly(éther éther cétone)
PEI :	polyetherimide
PMDA :	dianhydride pyromeltic
PSF :	polysulfone
PVA :	polyvinylalcool
PVP :	polyvynylpyrrolidone
SPEEK	poly(éther éther cétone) sulfoné
SPEEK-Na	poly(éther éther cétone) sulfoné neutralisé
TPE-R:	1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene

## Chapitre 1

### INTRODUCTION

#### 1.1. Problématique

La production croissante de déchets de toutes sortes à l'échelle planétaire requiert la mise en place d'initiatives efficaces afin d'éliminer graduellement les sources de pollution. Les déchets générés par l'activité humaine sont nombreux et leur nature est fort variable : vieux pneumatiques, déchets d'origine agricole, résidus miniers, résidus forestiers, déchets biomédicaux, rebuts de broyage d'automobiles, déchets de plastiques, etc.

Les techniques traditionnelles de traitement des déchets telles que l'enfouissement et la combustion directe ne permettent pas la valorisation des déchets en produits réutilisables dans le cycle économique. Une des solutions retenues pour résoudre ce problème consiste à développer la technologie de pyrolyse sous vide développée et mise au point par les chercheurs de l'Institut Pyrovac. Ce procédé unique, commercialisé sous le nom "PYROCYCLAGE<sup>MC</sup>", offre une solution de recyclage tout à fait nouvelle à la gestion des déchets, qui sont désormais considérés comme une ressource.

Un des avantages du procédé est de permettre une valorisation subséquente des produits pyrolytiques. Ceux-ci peuvent être classés de la façon suivante : les huiles, les gaz, le charbon ou toute matière non décomposable comme le sable ainsi que de l'eau. Toutes les vapeurs condensables sont récupérées à l'aide de deux

colonnes garnies. Les huiles lourdes sont concentrées dans la colonne la plus en amont du courant gazeux; la phase aqueuse se retrouve principalement dans la seconde colonne garnie. Lorsque la quantité d'eau présente est faible, comme lors de la pyrolyse des pneus, il n'y a aucun inconvénient pour la valorisation des huiles. Cependant, lorsque le stock à traiter est un sol contaminé ou même du bois, il y aura des problèmes reliés à la gestion de l'eau. Par exemple, lors de la pyrolyse sous vide d'écorces, on obtient les rendements massiques suivants sur une base anhydre : 30% de résidus solides, 45 % d'huiles, 10% de gaz et 15% d'eau.

La phase aqueuse issue d'écorces de bois mou contient 88 % massique d'eau. Il est bien sûr interdit de rejeter un écoulement aqueux contenant près 12 % composés organiques. La chaîne de traitement d'effluents liquides telle la phase aqueuse pyrolytique se construit en fonction de la nature des polluants à éliminer et des objectifs de qualité recherchés. Les principales opérations unitaires mises en œuvre font appel à des procédés mécaniques, physiques, chimiques et biochimiques ou biologiques. Les opérations mécaniques ont pour but d'éliminer les parties denses de l'effluent dès le début de traitement et elles agissent comme une sorte de prétraitement d'effluents aqueux.

Le traitement chimique d'un condensat chargé comme la phase aqueuse pyrolytique est coûteux. Pour un traitement physico-chimique classique (coagulation-floculation), des réactifs sont utilisés : un coagulant [(alun  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ )] et un adjuvant de floculation anionique (Percol 902 d'Allied Colloids). La distribution de la matière organique des eaux clarifiées dépend de sa composition initiale et aussi de la nature du coagulant mis en œuvre. Le chlorure ferrique permet une meilleure élimination de chaque fraction comparativement à un sel d'aluminium. (Lefebvre et Croue, 1995). La meilleure stratégie pour diminuer les frais associés à l'achat de réactifs consiste à réduire la concentration de coagulant et à augmenter celle de l'adjuvant de floculation, tout en maintenant un flux massique élevé de boues chimiques en recirculation. Des économies de l'ordre de 10% sont possibles si le taux de recirculation est supérieur à 300mg MES/L.

(Monette et al., 2000).

Les désinfectants les plus utilisés lors du traitement de l'eau sont le chlore, sous forme gazeuse ou liquide (HOCl), la monochloramine (NH<sub>2</sub>Cl), l'ozone (O<sub>3</sub>) et le bioxyde de chlore (ClO<sub>2</sub>). L'emploi d'un oxydant (O<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>) à un taux de 1,5 mg d'oxydant/mg de carbone organique dissout diminue significativement la concentration en substances hydrophobes et augmente les substances hydrophiles. L'ozonation et l'utilisation de chlore sont les deux méthodes les plus utilisées pour la désinfection de l'eau brute. Si on compare ces deux méthodes, on voit qu'elles ont toutes les deux leurs inconvénients : l'ozonation de l'eau brute est accompagnée d'une augmentation du carbone organique dissout biodégradable tandis que le chlore est un agent désinfectant puissant mais économique. (Lefebvre et Croue, 1995)

L'épuration biologique s'applique aux composés oxydables qui, en solution ou en suspension, constituent souvent la fraction majeure de la contamination. Les matières oxydables biodégradables sont celles qui peuvent être éliminées par micro-organismes et qui servent de substrat à ceux-ci. Elles sont transformées finalement en constituants cellulaires et en déchets gazeux, dissous ou solides. (Perrin et Scharff, 1999). Les bactéries vont réagir après une période d'acclimatation plus ou moins longue. Un problème peut survenir brusque la nature du stock à traiter change rapidement.

Le développement des procédés de filtration sur charbon actif dans le domaine de l'eau potable ainsi que pour l'optimisation des performances des filtres a conduit au cours des dernières années, à la réalisation d'un grand nombre de travaux visant à mieux comprendre sur le plan fondamental les mécanismes et les facteurs qui déterminent l'adsorption des composés organiques sur charbon actif. Les caractéristiques physico-chimiques des charbons peuvent influencer l'adsorption de polluants organiques. En effet, la capacité d'adsorption des composés organiques est proportionnelle à la surface microporeuse de l'absorbant.

Les forces d'interactions générées par les parois opposées des micropores entraînent une augmentation du potentiel réactionnel, d'où une adsorption préférentielle des molécules organiques dans ces structures (Jaroniec et al., 1989; Dubinin et al., 1991). Cependant, si les structures microporeuses sont inaccessibles (pores bouchés, taille des molécules trop importante), il s'ensuit une diminution de la capacité d'adsorption (Domingo-Garcia et al., 1990). L'adsorption sur carbone actif élimine en moyenne près de 80% du carbone organique total, c'est-à-dire près de 80% de la matière organique (Urano et al., 1991; Bechac et al., 1984; Culp et al., 1978). Le problème principal qui existe pendant l'utilisation de charbon actif est qu'une fois saturé, celui-ci doit être régénéré par des traitements de désorption à la vapeur d'eau et éventuellement réactivé.

Afin de répondre à la sévérité croissante des normes et aux volumes toujours plus grands d'eau à traiter ou à la pollution grandissante des réserves, d'importants efforts de recherche ont été consentis au cours des dernières décennies. De nouvelles techniques, très performantes ont ainsi pu voir récemment le jour. Ces techniques dites de séparation par membranes constituent une petite-révolution dans le domaine du traitement de l'eau. Les méthodes de séparation par membrane, pour leur part, présentent plusieurs avantages puisqu'il s'agit :

- de séparations effectuées à travers une barrière physique assurant une qualité d'eau traitée relativement plus constante que pour les autres procédés
- de séparation réalisée en une seule étape;
- de procédés permettant d'éviter ou de minimiser l'ajout de produits chimiques;
- de traitement dont le coût à petite et moyenne échelle est compétitif (Wiesner et al., 1994);
- de systèmes dont la mise en œuvre est relativement facile et qui peuvent être automatisés.

Il y a cependant quelques limitations à l'utilisation des membranes, en particulier le risque de colmatage des membranes qui tend à réduire le débit de perméation avec le temps. D'autre part, même si on dénombre des systèmes de nanofiltration et d'ultrafiltration en opération en France (Demolins, 1992), aux États-Unis (Morin, 1994), et en Norvège (Thorsen et al., 1993), plusieurs aspects méritent d'être approfondis pour permettre une pleine expansion de la technologie en question. À ce sujet, un sous-comité de l'American Water Work Association (AWWA), soit le comité de recherche sur la technologie des membranes (Membrane Technology Research Commitee) identifiait en 1992 plusieurs axes de recherche importants concernant la production d'eau potable par membrane (Wiesner et al., 1992) :

1. L'étude des mécanismes de colmatage des membranes et la mise en évidence de liens entre les caractéristiques des eaux à traiter et les conditions opératoires des systèmes membranaires.
2. L'étude des facteurs influençant la croissance microbienne dans les systèmes membranaires ainsi que le dépôt des micro-organismes en surface des membranes.
3. L'étude des mécanismes de séparation et la prédiction de performance de séparation pour différents contaminants.
4. L'évaluation et l'optimisation des opérations de pré-traitement;
5. La mise au point de nouvelles configurations de modules de séparation permettant la construction de systèmes de plus grande taille.
6. La modélisation des performances des systèmes et la détermination des coûts afin d'identifier les configurations et les applications les plus intéressantes;



## 7. La recherche sur les moyens de traitement du rejet des concentrés.

### 1.2. Objectifs

Ce projet qui porte sur la séparation en phase vapeur de l'eau des produits de pyrolyse sous vide, est important tant sur le plan scientifique qu'industriel. Le type de membranes à base de polyimides (PI) employées dans cet ouvrage a déjà été testé dans le passé et a donné de bons résultats (Huang et al., 2002). Le but du projet est d'améliorer la perméabilité d'une membrane plane en ajoutant le SPEEK, et cela sans réduire la sélectivité de séparation. Nous espérons multiplier encore plus les champs d'utilisation de ces membranes en commençant, dans notre cas, par les utiliser pour le traitement de la phase aqueuse résultant du procédé de pyrolyse sous vide.

Deuxièmement, une meilleure connaissance de ces membranes en laboratoire nous permettra peut-être à l'avenir d'élaborer des stratégies en ce qui concerne l'applicabilité de celles-ci dans les procédés industriels de séparation et de purification de différentes phases aqueuses chargées en matières organiques, comme par exemple les émissions issues des séchoirs à bois.

## Chapitre 2

### REVUE DE LITTERATURE

#### 2.1. Généralités

Le choix d'une membrane et d'un module qui lui tient lieu de support est essentiel pour la mise en œuvre des procédés de séparation membranaires. Une membrane consiste en une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare. La sélectivité d'une membrane est définie par le taux de rejet (ou taux de rétention) de l'espèce que la membrane est censée retenir :

$$R = (C_0 - C_p) / C_0 = 1 - (C_p / C_0) \quad (1)$$

où  $C_0$  est la concentration de l'espèce à retenir dans la solution et  $C_p$  est la concentration de la même espèce dans le perméat.

La force de transfert peut être constituée du gradient de pression, de concentration, d'activité, de potentiel électrique ou encore de température (Mulder, 1990). Les membranes comprennent une grande variété de matériaux et de structures et elles forment plusieurs possibilités de configuration et de classification

La structure des matériaux permet de distinguer trois types de membranes : les membranes homogènes, dont les propriétés structurales sont constantes sur toute leur épaisseur; les membranes hétérogènes, dont la structure composite varie de la surface de la membrane vers l'intérieur et enfin, les membranes liquides. Selon la nature des matériaux constitutifs des membranes, on parle également de :

- Membranes organiques : la plupart d'entre elles sont fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides, etc.) qui permettent une grande variété d'applications
- Membranes minérales ou inorganiques : de commercialisation plus tardive que les membranes organiques, ces membranes sont composées de corps entièrement minéraux, principalement des matières céramiques, le métal fritté et le verre. Leur arrivée a permis de travailler dans des conditions extrêmes de température et d'environnement chimique, ce qui a ouvert de nouvelles voies à la séparation membranaires;
- Membranes composites : apparues il y a une dizaine d'années, elles sont caractérisées d'une part par une structure asymétrique dont l'extrémité appelée " peau " est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques non composites et d'autre part par une superposition de plusieurs couches différentes soit par leur nature chimique, soit par leur état physique. Elles peuvent être organiques (superposition de polymères organiques différents), organo-minérales ou minérales (association de carbone ou d'alumine comme support et de métaux tels le zircon, l'alumine et le titane).
- Membranes échangeuses d'ions : introduites en 1950, elles fonctionnent sur le principe du rejet d'ions grâce à une charge électrique. Les techniques d'électrodialyse, la dialyse et l'électro-désionisation font appel à cette technologie.

Les procédés de séparation sur membranes se rangent en plusieurs classes montrées au Tableau 2.1. Dans ce tableau, le milieu 1 représente le rétentat et le milieu 2 est le perméat.

Tableau 2.1 : Exemples de techniques de séparation :

Appellation	Grandeur des pores	Type de membranes	Mélange rétentat(milieu1)/perméat (milieu2)	Grandeur motrice
Microfiltration	0,05-10 $\mu\text{m}$	Poreuse symétrique	L/L	$\Delta P$
Ultrafiltration	1-100 $\mu\text{m}$	Poreuse asymétrique	L/L	$\Delta P$
Osmose	< 2 nm	Asymétriques ou composite	L/L	$\Delta C$
Pervaporation	< 2 nm	Asymétriques ou composite	L/V	$\Delta P$
Distillation par membrane	0,2-1 $\mu\text{m}$	Poreuse symétrique ou asymétrique	L/L	$\Delta P$
Séparation en phase gazeuse	< 2 nm	Asymétrique ou composite	V/V	$\Delta P$
Séparation en phase vapeur	< 2 nm	Asymétrique avec pellicule dense en surface	V/V	$\Delta P$

Source : réf : Mulder, 1990 , pp.14

## 2.2. Modules de membranes

Pour être mises en œuvre, les membranes doivent être montées dans des supports appelés modules. Actuellement quatre types de modules sont commercialisés : tubulaire, fibres creuses, plans et spirales. Les caractéristiques générales de ces quatre types de modules sont les suivantes :

- Les modules tubulaires sont basés sur une technologie simple, facile d'utilisation et de nettoyage, mais ils sont grands consommateurs d'énergie pour une faible surface d'échange par unité de volume (compacité réduite).
- Les modules "fibres creuses" rassemblent un ensemble de fibres creuses de diamètre inférieur au millimètre, en un faisceau. Cette configuration leur procure une forte densité d'écoulement par module.
- Les modules plans sont les plus anciens et les plus simples : les membranes sont empilées en multiples feuilles séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides.
- Les modules "spirales" : une membrane plane est enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le filtrat. On obtient ainsi un cylindre multi-couches où le perméat s'écoule selon un chemin en spirale vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux.

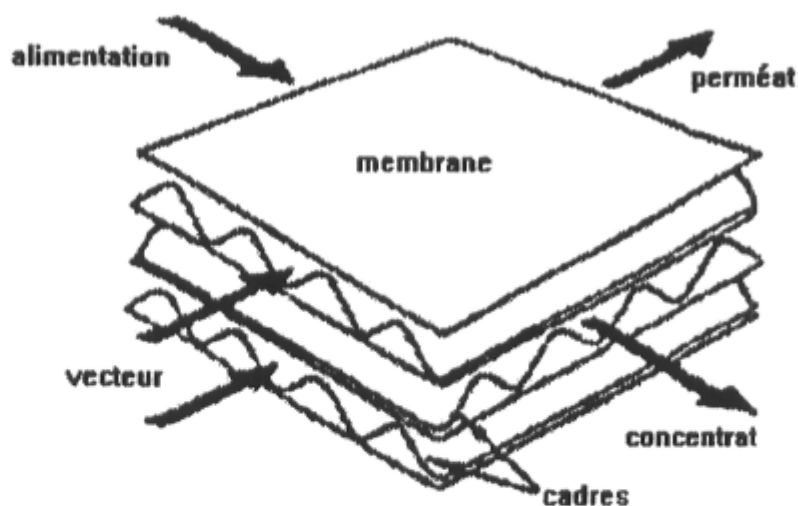


Figure 2.1. Module de membrane plane

## 2.3. Utilisation de membranes.

### 2.3.1. Pervaporation

La principale application industrielle des membranes perméables à l'eau demeure la déshydratation de l'éthanol, qui permet d'obtenir l'alcool pur, dans des conditions économiques compétitives par rapport à la distillation azéotropique en présence de benzène, le tout en préservant l'environnement. La Société Allemande GFT (Sander et Jansen, 1991) fut la première entreprise industrielle à commercialiser et à implanter des unités de pervaporation. Cette opération débuta en 1982 par la production d'une membrane composite de type hydrophile, à base d'alcool polyvinylique. Les premières installations, conçues pour effectuer la déshydratation de mélanges éthanol-eau proches de l'azéotrope et issus d'une colonne de predistillation, datent de 1984. Les années qui suivirent virent s'implanter des systèmes similaires qui ne différaient des précédents que par des adaptations mineures leur permettant de déshydrater d'autres solvants organiques (isopropanol, acétate d'éthyl), ou de traiter indifféremment divers solvants. Les matériaux employés dans la fabrication de ces matériaux sont de types : i) polysulfones (PSF) (Koops et al., 1994b), ii) polyétherimide (PEI) (Page et al., 1994) et iii) polyvinylalcool (PVA) (Gref et al., 1993; Rhim et al., 1993, 1994; Chiang et Hu, 1991), et acétate de cellulose (Loeb et Sourirajan, 1962).

Les membranes utilisées pour la pervaporation sont denses et homogènes ou avec une pellicule dense. Koops et al.(1994a) ont remarqué que la sélectivité diminue avec la diminution de l'épaisseur de la membrane, au-dessous d'une valeur délimitante de 15 $\mu$ m. Ces auteurs ont montré que le facteur de séparation ne dépend pas de l'épaisseur de la membrane. Koops et al.(1994a) ont fabriqué une membrane cylindrique de PSF exempte de défauts en surface. Une pellicule dense exempte de défauts sur une des deux surfaces est obtenue lors du contact de la paroi avec une solution de glycérol et d'iso-propanol. Le temps de précipitation doit être beaucoup plus long, ce qui favorise l'obtention d'une telle pellicule. L'ajout de glycérol à la

solution polymérique favorise la diffusion de l'eau dans la membrane et la formation de gros pores. Pour éviter l'obtention d'une seconde pellicule, on fait circuler à l'intérieur de la membrane une solution d'eau et de solvant pendant la fabrication. Ces modifications permettent d'obtenir une membrane de type PSF présentant des facteurs de séparation de près de 65 et des flux élevés ( $0,511 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ ) lors de la déshydratation de l'acide acétique à 80% en masse de pureté.

Sekkak et al., (2001) ont préparé des membranes de polysulfone qui étaient ensuite testées en pervaporation du mélange azéotrope eau/éthanol. D'après ce travail, ce matériau s'est avéré intéressant grâce à ses propriétés mécaniques (rigidité, bonne résistance en température). Dans le but d'améliorer les performances de ces membranes, Sekkak et al. ont effectué une modification chimique du polymère de type polysulfone par introduction de groupements  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ . Le traitement consiste en une phtalimidation suivie d'une réduction par l'hydrate d'hydrazine. Cette réaction conduit à une augmentation importante de l'hydrophilicité et à une performance intéressante en pervaporation. La sélectivité dépasse en effet 190 alors qu'elle ne s'élevait qu'approximativement à 10 avant la modification avec, néanmoins, un faible flux dans les deux cas.

Certains auteurs ont tenté d'améliorer les membranes de PVA (poly vinyle alcool) qui possède d'excellentes caractéristiques de permselectivité. Pour améliorer la sélectivité les membranes fabriquées à base de PVA, Rhim et al., (1993,1994) ont fabriqué une membrane à base d'un copolymère PVA-PAA (poly acide acrylate). L'amélioration de sélectivité est effectuée par l'introduction de groupes carboxyles dans le PAA. Ces groupes possèdent une polarité relativement élevée qui créent pour le PAA une interaction avec les molécules d'eau par une liaison d'hydrogène. La modification a donné les résultats escomptés mais résulte en une diminution de la sélectivité de la membrane.

Les membranes fabriquées de PVA-gMMA (g-maleic anhydride) /MA (méthyle méthacrylate) sont utilisées pour séparer l'eau et l'éthanol. Les résultats

obtenus par Chiang et al., (1991) montrent qu'une augmentation du pourcentage de PVA dans la solution polymérique est suivie d'une augmentation de la sélectivité. Dans le cas où la concentration d'alcool est élevée dans l'alimentation, le flux de perméat diminue alors que le facteur de séparation augmente. La sélectivité peut aussi être améliorée par l'augmentation de la température de traitement thermique des membranes.

### 2.3.2. Séparations de vapeurs

Plusieurs procédés industriels qui utilisent des solvants organiques doivent de traiter de l'air ainsi contaminé avec ces solvants. Cet air contaminé peut créer une pollution sévère. Les sources des solvants organiques sont nombreuses. Dans l'industrie de synthèse organique, on retrouve des solvants organiques très volatils, tels que : le naphte, le toluène, le xylène, le perchlorethylène, le trichlorethane, l'acétone, l'éthanol et le méthanol. L'adsorption, l'absorption et la condensation ne sont pas toujours des techniques en mesure d'atteindre les seuils d'émissions réglementaires. (Baker et al., 1991). La technique de séparation sur membranes représente alors une solution potentielle au problème. On peut en effet à la fois séparer et récupérer les vapeurs organiques. La séparation des vapeurs organiques demande une spécificité des membranes, celles-ci sont différentes selon que le mélange gazeux contient ou non des composés organiques. Dans ce cas, en plus de la perméabilité et la sélectivité, la résistance des membranes polymériques à l'attaque des vapeurs organiques est aussi très importante. (Feng et al., 1991).

Plusieurs travaux ont été effectués pour la séparation de mélanges eau-alcool afin de trouver un procédé pouvant briser l'azéotrope présent dans un pareil mélange (Cranford et al., 1995; Okamoto et al., 1992; Will et Lichtenthaler, 1992; Jansen et al., 1992; Tanihara et al., 1992; Sander et al., 1991). On a démontré qu'une membrane à base de PVA offre une efficacité élevée avec un facteur de séparation pouvant atteindre 15000 pour le mélange eau-éthanol; l'eau recueillie dans le perméat était à plus de 99,9% de pureté (Sander et al., 1991). En utilisant cette dernière membrane, il a été possible d'obtenir une eau pure à 99% même si l'alimentation est composée de 90% et



plus de propanol (Will et Lichtenthaler, 1992). Le problème associé à l'utilisation de ce polymère est cependant lié à sa faible résistance chimique. Cranford et al., (1995) se sont attaqués à cette problématique ce qui a mené au développement d'une membrane composite de type de PEI-PVA qui a été caractérisée lors de la séparation d'un mélange modèle eau-1-propanol à 50% en masse d'eau. Un facteur de séparation de plus 500 a alors été obtenu.

Le traitement d'effluents aqueux contaminés avec des composés organiques a aussi été expérimenté au moyen de membranes polymériques de type PEI-PVP. L'eau traitée et issue de charges lourdes en hydrocarbures et en composés oxygénés solubles avait une pureté de plus de 99,9% et de 99,3 et les flux à travers le perméat étaient de 0,508 kg/m<sup>2</sup>\*h et 0,786 kg/m<sup>2</sup>\*h, respectivement.

#### 2.4. Synthèse de l'acide polyamique (PAA)

Les polyimides sont un groupe très intéressant de polymères résistants sur les plans mécanique, chimique et également thermique. Les polyimides aromatiques montrent une stabilité thermique exceptionnelle due à une combinaison unique de propriétés qui ne sont pas présentes dans d'autres mélanges polymériques. Les caractéristiques exceptionnelles des polyimides leur permettent d'être employés tant à haute qu'à basse température, là où d'autres polymères organiques ne seraient pas fonctionnels. Ils offrent une bonne résistance aux produits chimiques, et on ne connaît pas beaucoup de solvants organiques et inorganiques qui dissolvent ce polymère. [Chang et al.,2000]. Il faut aussi tenir en compte de sa résistance aux rayons ultraviolets et à l'oxygène.

Le premier polymère de polyimide était lyotropique. Il a été d'abord sous forme d'un liquide cristallin, puis d'une tige rigide de polyimide aromatique découvert par la compagnie Dupont, et dont, on a obtenu la fibre de Kevlar en 1960. A peu près en même temps, plusieurs autres fibres ont été découvertes, formées de polyhydrazides aromatiques et de polyimide hydrazide par Monsanto. Dans les années 1970, c'est la

résistance du polyazothemine aromatique qui a été étudiée et développée. À la décennie suivante, la recherche met en premier plan la fabrication de deux polyimides : le poly (p-phenylenbenzobisthiazole) (PBZT) et le poly (p-phenylenbenzobisoxazole) (PBO) sous forme de fibres qui possèdent tous deux des performances élevées. D'autres scientifiques surtout du Japon et de la Russie, ont aussi examiné les polyimides pour améliorer leurs performances.

Le polyimide est obtenu à partir de l'acide polyamique (PAA) dont les précurseurs ont été préparés par la condensation en solution d'une dianhydride et d'un diamine qui peuvent être aromatique ou aliphatique. Pour empêcher que le polyimide fabriqué soit fragile, la dianhydride aliphatique choisie doit posséder moins de neuf atomes de carbone et le diamine moins de sept atomes de carbone [Edwards et Robinson (1955); Edwards et Robinson (1959a)]. Il est caractéristique pour les diamines avec plus de sept atomes de carbone de se dégrader avant d'arriver à la température de fusion. Par réaction entre la diamine d' hexaméthylène et la dianhydride pyromellitique on produit un polyimide flexible [Edwards(1959); Edwards(1965a); Edwards(1965b)]. Pour montrer les structures des dianhydrides et des diamines, on a choisi au cours de cet ouvrage quelques dianhydrides aromatiques comme: le dianhydride pyromellitic (PMDA), le 3,3',4,4' benzophenonetetracarboxylic (BPDA), le 3,3',4,4' diphenyltetracarboxylic dianhydride (DSDA) qui réagissent avec une quantité stœchiométrique d'une ou de deux diamines aromatiques : le 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS), le 4,4'- oxydianiline (ODA) et le 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene (TPE-R) dans différents solvants polaires. Ces différentes structures de diamines et de dianhydrides sont montrées à la Tableau 2.2 .

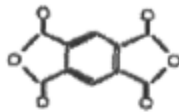
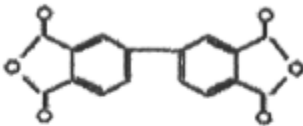
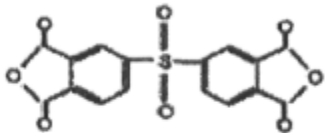
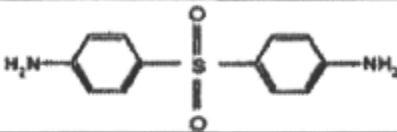

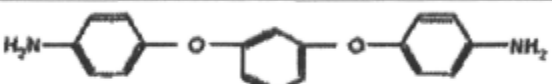
Monomère	Structure moléculaire
PMDA	
BPDA	
DSDA	
DDS	
ODA	
TPE-R	

Tableau 2.2. Structure moléculaire des dianhydrides et diamines

Il existe plusieurs étapes pendant la transformation du PAA en PI dans un processus qui comprend la décomplexation des liens entre le solvant et le PAA, la réaction de cycloimidisation, l'évaporation de l' solvant et de l'eau et à la fin, l'empilement moléculaire. Le PAA est un précurseur de polyimide, dont les chaînes sont enroulées irrégulièrement et qui est soluble dans NMP. Les groupes imides apparaissent premièrement tout au long de la chaîne principale en transformant le PAA en en acide imide-amique copolymère pour obtenir à la fin le polyimide, un homopolymère, par augmentation de la température pendant le procédé de cuisson [Chung et al., 1999].

Au cours des dernières années, une bonne partie de la recherche sur les polyimides concernait l'optimisation des conditions d'imidification en contrôlant les

conditions de réactions. [Ginsburg et Surko,1984; Baise, 1986; Numata et al., 1984]. La réaction chimique pendant l'imidification du PAA (Figure 2.2.) prend une place très importante et doit être traitée avec une grande attention.

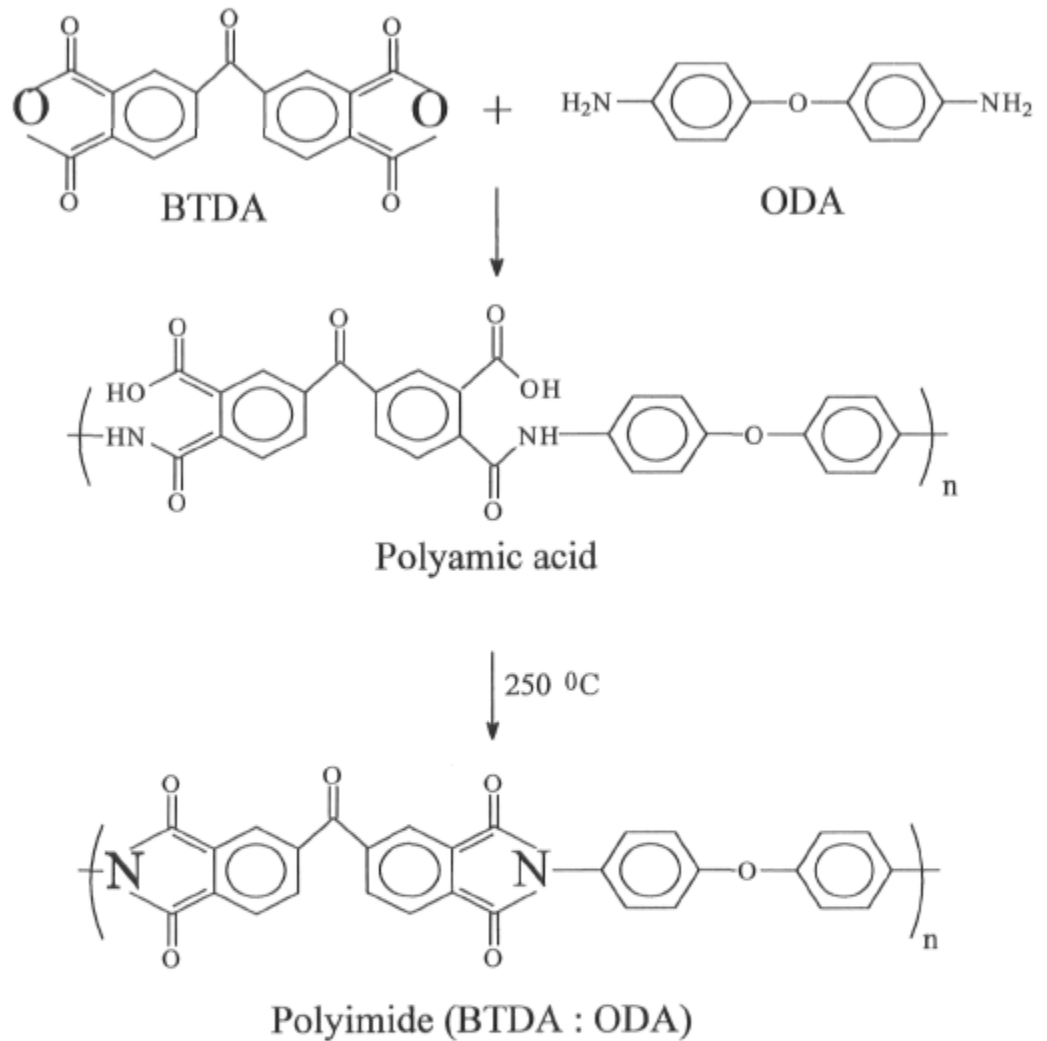


Figure 2.2 Synthèse du polyimide

Les réactions entre le solvant et le PAA ont bien été étudiées par plusieurs groupes de chercheurs [Laius et Tsapovetsky, 1981; Mimmnal et Van der Zande, 1984] tant pour le processus d'imidification que pour les réactions entre le PAA et le substrat. [Feger et al., 1987, Brekner et Feger, 1987]. Le degré d'imidification et la façon dont se fait l'empilement moléculaire dépendent de la température de cuisson et

du temps de réaction. Chen et al., (1993) ont montré comment la température influence les propriétés mécaniques pendant la cuisson. Une température de cuisson élevée permet un empilement moléculaire avec des interactions moléculaires fortes ce qui résulte en une résistance élevée. Lorsque la température de cuisson est plus basse, les résultats de décomplexation et l'imidification sont plus rapides que la réaction d'évaporation. Pour la cuisson à 250 °C, où l'imidification est complète, il y avait une bonne quantité de solvant retenue dans l'échantillon [Bessonov et al.,1977]. Lorsque les températures de cuisson augmentent, le taux d'évaporation augmente de façon comparable. Par contre, lorsque la température de cuisson est augmentée à 250 °C ou 300 °C, bien que la quantité de solvant retenu soit faible, la température n'est pas suffisamment élevée pour obtenir un polyimide possédant un empilement moléculaire élevé. Donc les propriétés mécaniques et électriques ne sont pas aussi bonnes que lorsqu'il y a cuisson à 350°C. Les polyimides obtenus de cette façon ont montré de bonnes propriétés mécaniques et électriques qui sont comparables aux résultats obtenus précédemment pour des temps de cuisson plus longs.

## 2.5. Sulfonation du PEEK

Le poly (éther éther cétone) (PEEK) représente une nouvelle génération de polymères avec une résistance mécanique, chimique et thermique accrue. Il existe plusieurs moyens pour le modifier chimiquement : la sulfonation (Bailly et al., 1987 Jin et al., Bishop et al.,1985), la nitration (Karcha, 1990), l'amidation (Karacha,1990) et la sulfamidation (Karacha, 1990). Le PEEK possède un degré de cristallinité élevé et le polymère peut être seulement dissout dans un acide fort à la température de la pièce (Jin et al., 1985). Un des rares solvants qui dissout ce polymère est le diphénylsulphone, à la température proche de la température de fusion du polymère (Jin et al., 1985). En effet, le processus de dissolution de ce polymère est relié au phénomène des liaisons intercrystallines fortes.

La sulfonation constitue une réaction de substitution électrophile et c'est pourquoi les sites actifs sont déterminés par la densité électronique sur le site actif.

D'après cette théorie, la réaction de sulfonation est possible seulement sur noyau aromatique entre deux liaisons éther (Jin et al.,1985). Dans la Figure 2.3. on a montré qu'il existe quatre positions équivalentes pour cette réaction sur le noyau aromatique. La densité électronique des deux autres noyaux aromatiques dans le groupe répétitif est faible à cause de l'attraction électronique forte due groupe carbonyle. Il existe une limite au nombre d'atomes d'hydrogène substitués par le au groupe  $-SO_3H$  pour chaque unité répétitive dont la valeur pour la réaction effectuée à la température de  $75^\circ C$  dans l'acide sulfurique concentré est 1(Bishop et al.1985, Shibuya et Porter, 1994).La substitution est possible sur les deux autres anneaux aromatiques à une température élevée où le temps de réaction est long ou lorsque la substitution a été complétée sur l'anneau préférentiel pour la réaction de sulfonation. La réaction inverse est impossible pour l'acide sulfurique concentré alors que le changement de volume pendant cette réaction est négligeable. (Huang et al. 1984).

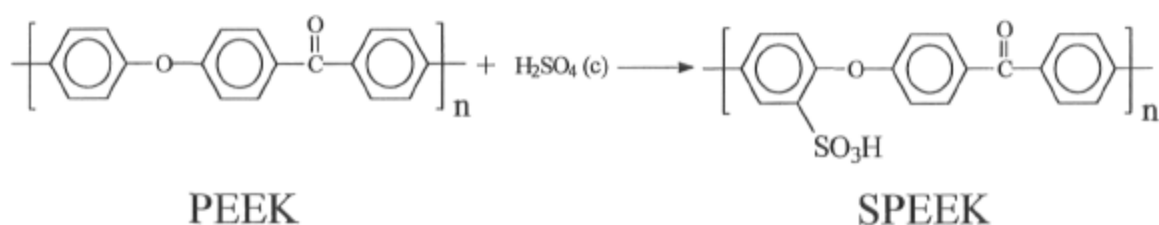


Figure 2.3. Sulfonation du PEEK

La réaction de sulfonation est une réaction hétérogène où chaque molécule de ce polymère montre un différent degré de sulfonation. Le degré de sulfonation dépend de la durée de réaction, de la température, de la solubilité du polymère dans le solvant et de la concentration de l'acide sulfurique (Jin et al., 1985). L'hétérogénéité de cette réaction est la conséquence de la nature aléatoire de la sulfonation couplée avec la masse molaire du polymère. L'hétérogénéité est surtout exprimée au début de la réaction lorsque les granules à l'intérieur du polymère sont dissous alors que les granules à l'extérieur ne réagissent pas. La réaction de la sulfonation augmente et il n'est pas possible de suivre l'évolution de cette réaction pour les granules posés à l'extérieur et à l'intérieur du polymère.

La concentration d'acide sulfurique est très importante pendant la sulfonation du PEEK. Jin et al., 1985 ont montré que si on utilise l'acide sulfurique concentré, le produit de cette réaction réticulé, tandis que lorsqu'on utilise l'acide sulfurique dilué (97,6%), il n'y a pas de réaction de réticulation. La réticulation est vraisemblablement le résultat de la formation d'un composé pyrosulfonate dont le rendement est négligeable si l'acide sulfurique utilisé est dilué. On suppose que les molécules d'eau présentes décomposent les intermédiaires sous forme d'un aryle polysulfonate qui est le précurseur pour la formation d'un pyrosulfonate. (Jin et al., 1985).

Les réactions intermoléculaires et intramoléculaires apparaissent avec l'augmentation du temps de réaction de sulfonation alors qu'une diminution de la masse molaire du polymère n'est pas remarquée pendant cette période de réaction. Jin et ses collègues (1985) ont prouvé qu'il existe de la réticulation libre du polymère traité avec l'acide sulfurique avec une concentration de 97,4% pendant un temps assez long.

Selon plusieurs auteurs (Huang et Kim., 1984, Bottino et al., 1984, Aroald et al., 1998, Schaner et al., 1986), une des méthodes fréquemment utilisées pour améliorer les propriétés générales des polymères est la sulfonation. La sulfonation va améliorer les propriétés comme : la mouillabilité (plus élevée), un flux plus élevé, une capacité de résistance au colmatage, une perméabilité plus élevée et une augmentation de la solubilité dans le solvant lors du procédé. (Huang et al., 2001). La sulfonation des membranes améliore aussi son caractère hydrophile. (Kruszek et Matsuura, 2000).

## 2.6. Fabrication et formation de membrane

Les prochains paragraphes donnent une description des différentes méthodes utilisées pour la fabrication des membranes. Les conditions de fabrication et le choix des polymères déterminent le conditionnement d'une membrane. Voici donc une description des méthodes les plus couramment rencontrées. (Mulder, 1990)

## 2.6.1. Techniques de fabrication

### 2.6.1.1. Agglomération

La fabrication d'une membrane par agglomération consiste à presser, à température élevée, une poudre composée de particules d'une taille donnée de façon à ce qu'elles s'agglomèrent. La température requise dépend du matériau utilisé (Mulder, 1990)

### 2.6.1.2. Étirement

Cette méthode consiste à étirer, perpendiculairement à la direction de l'extrusion, un film fait d'un polymère semi-cristallin (Mulder, 1990).

### 2.6.1.3. Lixiviation

La lixiviation consiste à retirer d'un film, contenant plusieurs composés, un des composés afin de rendre le film poreux; l'enlèvement du composé est réalisé à l'aide d'un acide ou d'une base (Mulder, 1990).

### 2.6.1.4. Inversion de phase

Lors de la préparation de membranes de séparation par cette méthode, un polymère initialement dissous dans une solution est précipité par un procédé contrôlé. À une certaine étape pendant le démixage, une des phases liquides (la phase de concentration de polymère élevée), se solidifie pour aboutir à la formation d'une matrice solide (Mulder, 1990).

Plusieurs variantes de ce procédé sont possibles. Elles diffèrent entre elles quant à la façon privilégiée de provoquer la transition d'une phase liquide en deux phases distinctes dont une est solide (Mulder, 1990).



a. Précipitation par évaporation du solvant

Un film d'une solution qui contient un polymère et un solvant est étendu sur un support et placé dans une atmosphère inerte. La formation de la membrane survient lorsqu'il y a solidification du polymère suite à l'évaporation du solvant.

b. Précipitation à partir de la phase vapeur

Un film d'une solution, qui contient un polymère et un solvant, est placé dans une atmosphère constituée de la vapeur saturée d'un non-solvant avec le solvant de la solution. Le non-solvant est une substance dans laquelle le polymère est insoluble. Puisque l'atmosphère est saturée en solvant, le solvant présent dans le film ne peut s'évaporer. Cependant, comme il n'y a pas de non-solvant dans le film, celui-ci diffuse à travers le film et provoque éventuellement la précipitation du polymère et ainsi la formation de la membrane.

c. Précipitation par évaporation contrôlée

Pour cette méthode, le polymère est dissous dans un mélange qui contient un solvant et un non-solvant. Comme le solvant est plus volatil que le non-solvant, son évaporation provoque une augmentation des concentrations en non-solvant et en polymère dans le film, ce qui conduit éventuellement à la précipitation du polymère et à la formation de la membrane.

d. Précipitation thermique

Une solution qui contient un polymère dissous est refroidie, ce qui provoque une séparation de phase et la formation de la membrane.

#### e. Précipitation par immersion

Une solution qui contient un polymère, un solvant et dans certains cas un non-solvant, est étendue sur un support. Elle est par la suite immergée dans un bain de coagulation qui contient un non-solvant. La formation de la membrane survient lorsque le solvant quitte le film de solution vers le bain de coagulation et cause ainsi la précipitation du polymère. Le transfert du solvant du film vers le bain de coagulation a lieu car le solvant est très soluble dans le non-solvant.

Parmi les différentes variantes de la méthode d'inversion de phase, la précipitation par immersion est celle qui est le plus couramment appliquée.

##### 2.6.1.5. Principes à la base de la fabrication de membranes par la méthode d'inversion de phase

La préparation d'une membrane par cette technique nécessite i) la précipitation d'une solution homogène (1 seule phase) qui contient le polymère, ii) la mise en forme de la solution homogène en un film mince sur un support et iii) l'immersion du film mince dans un bain de coagulation où la solution homogène se sépare en deux phases distinctes dont une est riche en polymère et conduit à la formation de la membrane.

##### 2.6.1.6. Thermodynamique

Pour un mélange de deux composants ou plus, l'énergie libre de mélange ( $\Delta G_m$ ) est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2)$$

où  $\Delta G_m$  est exprimée en Joules/mol.  $\Delta H_m$  est l'enthalpie de mélange (J/mol) et  $\Delta S_m$  est l'entropie de mélange (J/Kmol).

Les composés d'un mélange sont considérés comme étant miscibles en toutes proportions donc capables de former une seule phase si, pour toutes les compositions possibles, la valeur de  $\Delta G_m$  est négative. Cependant, les composés d'un mélange peuvent former deux phases si la valeur de l'énergie de Gibbs du système biphasique est inférieure à celle du mélange monophasique hypothétique correspondant. Le nombre de phases présentes dans un système est donc relié à l'atteinte d'une valeur de  $G_m$  qui la plus faible possible (Smith et al, 1987).

2.6.1.7. Principe de la méthode d'inversion de phase et précipitation par immersion

a. Préparation de la solution homogène

La préparation d'une solution polymère homogène nécessite l'utilisation d'un composé qui peut solubiliser le polymère, à savoir le solvant. La solubilisation du polymère survient lorsque les interactions attractives entre les molécules de solvant et les chaînes de polymère sont plus fortes que les interactions attractives des chaînes de polymère entre elles. Les interactions d'attractions chimiques présentes entre les différentes molécules du polymère, le solvant et le non-solvant sont des interactions de type van der Waals, des ponts hydrogène et des interactions électrostatiques.

La composition de la solution homogène est déterminée à l'aide du diagramme de phase du système polymère-solvant-non-solvant (Figure 2.4.). Sur ce diagramme de phase, deux zones distinctes sont présentes. Une première zone où le mélange est présent sous forme d'une solution homogène (une phase). La seconde zone correspond aux compositions où deux phases distinctes coexistent. La frontière entre ces deux zones est appelée courbe binodale. Généralement, la gamme de composition pour laquelle il y a deux phases est plus restreinte lorsque la température à laquelle est réalisée le travail est élevée (Mulder, 1990). Ainsi la composition de la solution de départ doit être sélectionnée dans la zone où une seule phase est présente.

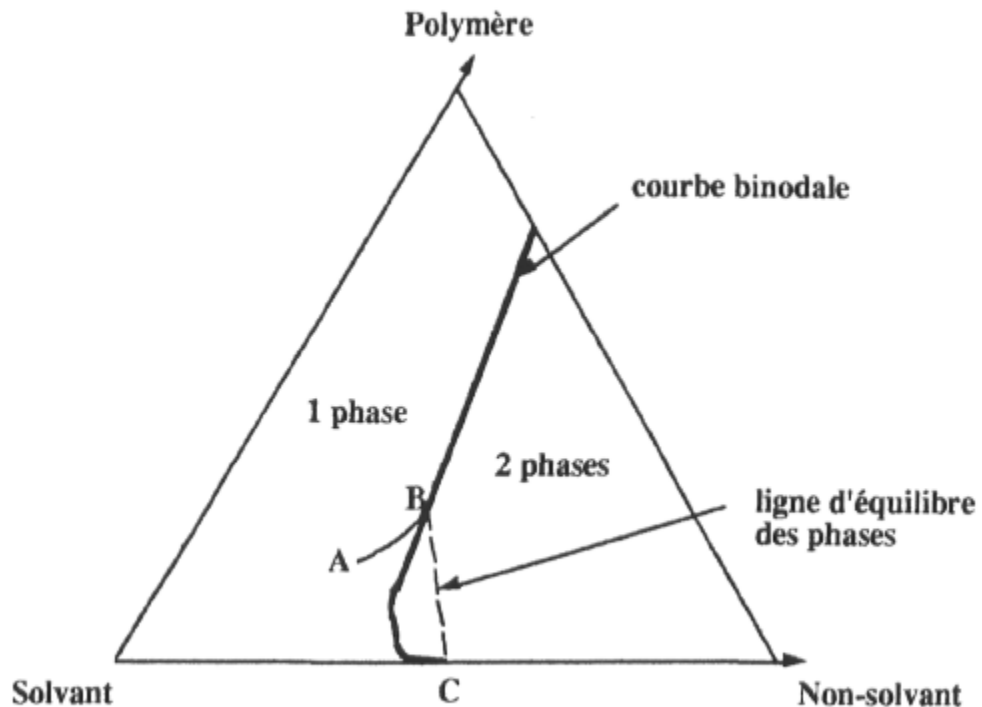


Figure 2.4. Diagramme de phase d'un système polymère – solvant – non-solvant

#### b. Séparation des phases

Lors de la préparation des membranes par la technique de précipitation par immersion, la séparation des phases et par conséquent la formation de la membrane est provoquée par un changement de la composition de la solution. Cette séparation des phases survient lorsque le film de la solution polymère de composition A (Figure 2.4.), est immergé dans un bain de non-solvant (bain de coagulation). Comme le non-solvant diffuse vers l'intérieur du film de solution homogène et que le solvant diffuse vers l'extérieur du film, c'est à savoir, vers le bain de coagulation, la composition du film change. Le passage des molécules de solvant vers le bain de coagulation est dû à l'interaction entre les molécules de solvant, les chaînes de polymère et au gradient de concentration entre le film et le bain de coagulation. Éventuellement, le nombre de molécules de solvant à l'intérieur du film devient insuffisant pour maintenir les chaînes de polymère en solution et deux phases distinctes apparaissent, il y a donc séparation des phases. Une phase est riche en polymère (composition B) alors que l'autre phase

est pauvre en polymère (composition C). Plus précisément, la séparation de phase survient lorsque de fines gouttes de la solution pauvre en polymère (composition C) se forment à différents endroits dans la solution riche en polymère. La taille de ces gouttelettes augmente jusqu'à ce que la solution riche en polymère se solidifie jusqu'à ce que la membrane soit formée (Mulder, 1990).

### c. Facteurs à l'origine de la structure de la membrane formée

La structure de la membrane formée à l'aide de la technique de précipitation par immersion dépend de la diffusion du solvant et du non-solvant à l'intérieur du film de solution et du procédé de séparation des phases (Mulder, 1990). La membrane sera d'autant plus poreuse que la diffusion du solvant et du non-solvant et le procédé de séparation des phases sont rapides, ou en d'autres mots que la vitesse de précipitation du polymère est importante. Les principaux éléments qui ont un impact sur ces deux facteurs sont :

- le choix de polymère
- le choix du système solvant / non-solvant
- la composition de la solution polymère (solution homogène de départ)
- la composition du bain de coagulation

#### i) Choix du polymère

Le choix du polymère est important puisqu'il détermine le caractère hydrophobe ou hydrophile de la membrane en plus de la stabilité chimique et thermique. Il limite aussi le choix des solvants et non-solvants qui peuvent être utilisés pour fabriquer la membrane (Mulder, 1990).

## ii) Système solvant / non-solvant

Plus le solvant est miscible avec le non-solvant plus les interactions entre le solvant et le non-solvant sont fortes (interactions de van der Waals et ponts hydrogène), plus la diffusion du solvant vers l'extérieur du film et la vitesse de séparation des phases sont rapides, donc plus la vitesse de précipitation du polymère est importante et plus la structure est poreuse (Mulder, 1990).

## iii) Composition de la solution polymère

La présence de non-solvant dans la solution de départ augmente la vitesse de séparation des phases et donc la vitesse de précipitation du polymère (Mulder, 1990). Ceci conduit à une structure plus poreuse.

## iv) Composition du bain de coagulation

La présence de solvant dans le bain de non-solvant ou bain de coagulation, diminue la vitesse de séparation des phases et par conséquent la vitesse de précipitation du polymère et la porosité de la membrane (Mulder, 1990).

## 2.7. Transport à l'intérieur de la membrane

### 2.7.1. Définitions générales

La séparation des composants d'un mélange binaire se réalise à l'interface d'une membrane sous un différentiel de pression élevée. Une fois à l'intérieur de la membrane, les deux composants vont diffuser vers l'extérieur de la membrane. Ce processus est nommé « solution-diffusion » (Koros et al, 1986) et la perméabilité (P) de chaque composant peut être représentée par le produit entre le coefficient de diffusion (D) et le coefficient de solubilité (S) :

$$P = DS \quad (3)$$

P perméabilité [mol/m\*Pa\*s]

D coefficient de diffusion [m<sup>2</sup>/s]

S coefficient de solubilité [mol/m<sup>3</sup>\*Pa]

Dans les conditions expérimentales, la perméabilité sera calculée en utilisant l'équation suivante (Huang ,1991; Aminabhavi et al., 1988) :

$$K_i = \frac{P_i}{\delta} = \frac{Q_i}{A * t * \Delta p_i} \quad (4)$$

Où :

$K_i$  coefficient de perméabilité [mol/m<sup>2</sup>\*s\*Pa]

$Q_i$  masse du composé i retrouvé dans perméat [g]

A surface d'échange [m<sup>2</sup>]

t temps [s]

$\Delta p_i$  différence de pression partielle de l'espèce i entre le perméat et le concentrat [Pa]

$\delta$  épaisseur effective de membrane [m]

Une autre propriété qui détermine le choix d'une membrane pour la séparation d'un mélange de deux constituants A et B est la sélectivité qui est définie indirectement par le coefficient de sélectivité ( $\alpha_{A/B}$ ), calculé d'après l'équation (Koros et al., 1987; Chiang et al., 1991)

$$\alpha_{A/B} = \frac{(Y_A/Y_B)}{(X_A/X_B)} \quad (5)$$

où : Y - fraction massique dans le perméat

X - fraction massique à l'alimentation

Quand la chute de pression est négligeable, le facteur de séparation est approximativement égal au facteur de séparation idéal  $\alpha^*_{A/B}$ . Celui-ci est défini par le rapport entre les perméabilités des deux gaz. (Lacey et al., 1972 ; Costello et al. 1995)

$$\alpha^*_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{\left(\frac{P_A}{\delta}\right)}{\left(\frac{P_B}{\delta}\right)} \quad (6)$$

où :  $P_A, P_B$  - les perméabilités des gaz A et B purs  
[mol/m\*Pa\*s]



## Chapitre 3

### Méthodes expérimentales

#### 3.1. Synthèse de l'acide polyamique ( PAA)

Le mélange de PAA a été préparé par la réaction entre le 4,4'-oxydianiline (ODA) et le (BTDA) dans un rapport stoechiométrique de 1 :1. À cause du dégagement de chaleur (réaction exothermique), le BTDA a été ajouté en deux fois. Ces deux monomères ont été laissés pendant une nuit à température ambiante. Dans ce mélange, le solvant NMP a été ajouté de façon à ce que le pourcentage de PAA produit par les deux réactifs soit d'environ 20% en masse du mélange total. La solution a été mélangée pendant une semaine pour obtenir une solution homogène avant d'être filtrée.

#### 3.2. Sulfonation du Poly éther éther Cétone (PEEK)

On a mélangé 20 g de PEEK( $M_r=288\text{g/mol}$ ) de marque Victrex Grade 450P et 1L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (concentration de 95-98%) avec un agitateur mécanique pour obtenir un mélange homogène à la température de la pièce pendant quelques semaines (voir le tableau 4.3). Après avoir complété le processus de sulfonation, cette solution a été versée dans l'eau. Le polymère a été enlevé de l'eau après trois jours et celui-ci a été ensuite séché à l'air pendant 5 jours à la température de la pièce. Le polymère a par la suite été séché au four pour 4 jours à  $85^\circ\text{C}$ . Une fois le polymère complètement sec, il a été mélangé avec le NMP à une concentration massique de 20%.

### 3.3. Fabrication de membranes planes avec différentes compositions :

#### 3.3.1. SPEEK et PI

Après avoir obtenu les résultats de miscibilité, une série de membranes planes composées de 0%; 20,7%; 48,7%; 50,3%; 80% et 100 % en masse de SPEEK a été fabriquée. La solution de polymère a été versée sur une plaque tournante qui était arrêtée lorsque la membrane devenait homogène et sans bulle d'air. Les membranes ont été traitées dans différentes conditions comme cela est décrit plus loin. Toutes les membranes ont été séchées à 60°C pendant une nuit à l'air. Les membranes fabriquées de cette façon possédaient une couleur claire et elles étaient transparentes. Les autres membranes ont été traitées pendant une heure à 200 ou à 250°C sous azote, selon le test. Le flux d'azote était maintenu pendant une heure après que le procédé de chauffage fut complété. Le débit d'azote était de 40ml/s. La couleur des membranes ainsi fabriquées est caramel foncé.

#### 3.3.2. SPEEK-Na/PI

On a produit une série de membranes planes composées 10, 20, 50, 80 et 100% en masse de SPEEK neutralisé (SPEEK-Na). Le SPEEK-Na a été obtenu par la réaction de neutralisation du SPEEK avec le NaOH. Elles ont été fabriquées dans les mêmes conditions que celles décrites dans la section précédente.

### 3.4. Mesure de la masse volumique

#### 3.4.1. Masse volumique déterminée par la méthode de flottation

Pour déterminer la masse volumique des composés organiques solides, on a utilisé la méthode de flottation avec le pycnomètre. Les liquides choisis sont des composés ayant une masse volumique similaire à celle de ces solides. Les composés organiques ne doivent pas être solubles dans les liquides choisis, mais en même temps

les liquides doivent être miscibles entre eux. Si le composé organique solide flotte, sa masse volumique est plus basse que la masse volumique du liquide. Si, au contraire, la masse volumique est plus élevée que la masse volumique du liquide, le composé organique solide coulera. Pour déterminer exactement la masse volumique, il faut mélanger différents volumes de deux ou plusieurs liquides.

La masse volumique est alors égale au rapport entre la masse totale de liquide / le volume total de liquide

$$\text{Masse volumique } (\rho) = \frac{(m_1 + m_2)}{\left(\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2}\right)} (\text{g/cm}^3) \quad (1)$$

où  $m_1$  - masse du premier liquide (g)

$\rho_1$  - masse volumique du premier liquide ( $\text{g/cm}^3$ )

$m_2$  - masse du deuxième liquide (g)

$\rho_2$  - masse volumique du deuxième liquide ( $\text{g/cm}^3$ )

Ici, les choix étaient le chloroforme dont la masse volumique est de  $1,492 \text{ g/cm}^3$  et le 1,2-dichloroéthane dont la masse volumique est de  $1,256 \text{ g/cm}^3$ . Les masses volumiques de ces deux liquides couvrent les masses volumiques des polymères étudiés.

Les membranes sont trop hygroscopiques pour que l'on puisse utiliser ces résultats de façon définitive. Pour avoir des résultats plus précis, la vitesse des expériences doit être assez élevée.

### 3.4.2. Masse volumique déterminée par méthode classique

Cette méthode représente la façon classique d'utiliser le pycnomètre. La substance choisie comme standard est le kérosène parce que les membranes n'y sont pas dissoutes.

Premièrement, la masse volumique du kérosène a été déterminée par l'équation :

$$\rho_{(\text{kérosène})} = \frac{m_{(\text{kérosène})}}{V} \quad (2)$$

où  $m_{(\text{kérosène})}$  : la différence entre la masse du pycnomètre rempli avec le kérosène et vide [g]

$V$  : volume du pycnomètre (10ml)

La masse volumique de kérosène déterminée par cette méthode est de 0,817 g/cm<sup>3</sup>. La masse volumique de l'échantillon sera déterminée en connaissant la masse du pycnomètre avec le polymère et la masse de pycnomètre avec le polymère et le kérosène avec un volume de 10ml. Le tout est résumé par l'équation 3 :

$$\rho_e = \frac{m_e}{10 - \left( \frac{m_\Sigma - m_e}{0,817} \right)} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (3)$$

$m_\Sigma$  : masse pycnomètre avec le polymère et le kérosène, dont le volume est 10ml[g]

$m_e$  : masse du polymère dont la masse volumique va être déterminée [g]

On remarque que pour obtenir les valeurs de masses volumiques du polymère de façon précise, la masse de l'échantillon doit être d'environ 0,1g.

### 3.5. Absorption de l'eau

Les membranes ont été séchées pendant une nuit au four à 60°C avant d'être immergées dans l'eau à la température de la pièce jusqu'à stabilité de leur masse. La membrane absorbe la plus grande quantité de solvant au moment de l'immersion pour ensuite diminuer avec le temps jusqu'au moment de la stabilité de la masse. Il est vraiment très important de déterminer ce point de stabilité afin d'éviter les erreurs lors de la détermination de la capacité d'absorption du solvant.

La capacité d'absorption de l'eau ( $m_a$ ) a été déterminée en mesurant la masse de la membrane sèche ( $m_s$ ) et mouillée ( $m_m$ ) :

$$m_a = m_m - m_s \quad (4)$$

### 3.6. Absorption de l'acide acétique

Les membranes ont été séchées pendant une nuit au four à 60°C avant d'être immergées dans l'acide acétique pur à la température de la pièce jusqu'à stabilité de leur masse. La masse de l'acide acétique ( $m_{aa}$ ) absorbée a été déterminée en mesurant la masse de membrane sèche ( $m_s$ ) et mouillée ( $m_m$ ) et en appliquant d'équation (4)

### 3.7. Température de transition vitreuse (DSC)

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique utilisée pour étudier le comportement des polymères lorsqu'ils sont chauffés. Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans le polymère. La fusion d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples.

La température de transition vitreuse requiert l'utilisation d'un calorimètre différentiel à balayage tel que celui de marque Exaster 6000 fabriqué par la compagnie Seiko Instruments Inc. L'expérience se déroule en plusieurs étapes. Dans la première

étape, le polymère est chauffé de 35°C jusqu'à 150°C à une vitesse de chauffage de 20°C par minute. Le polymère est maintenu à cette température pendant 10 minutes, puis refroidi jusqu'à 35°C à une vitesse de 1°C par minute. Le polymère est maintenu à cette deuxième température pendant 0,01 minute. Durant l'étape suivante, le polymère est chauffé à partir de cette température jusqu'à 450°C à une vitesse de 20°C par minute. Le polymère demeure à cette température pendant 10 minutes, puis refroidi à 35°C à une vitesse de 4°C par minute. Le polymère est ensuite maintenu pendant 10 minutes à cette température.

### 3.8. Stabilité thermique

L'analyse thermique différentielle (D.T.A) est une technique qui permet l'étude du comportement ou de la transformation d'un composé lorsque celui-ci est soumis à un traitement thermique. Cette technique a d'abord été utilisée pour l'étude de la décomposition de substances minérales (Le Chatelier, 1887) ; elle n'a été appliquée au domaine des polymères qu'à partir de 1960. (Troung, 1968)

Il faut distinguer deux techniques de mesures assez distinctes; l'analyse thermique différentielle proprement dite (D.T.A.) et l'analyse thermogravimétrique (T.G.A.). Dans le premier cas, l'analyse thermique différentielle permet de mesurer les températures où commence et se termine une transition, mais ne donne pas directement la quantité de chaleur dégagée ou absorbée lors de la transition. Afin d'obtenir des résultats quantitatifs sur le pourcentage de perte de poids des échantillons, la méthode d'analyse thermogravimétrique a par la suite été développée.

#### 3.8.1. *Appareillage*

L'analyseur utilisé est le TG/DTA 220 fabriqué par la compagnie Seiko Instruments Inc. C'est un instrument utilisé simultanément pour l'analyse thermogravimétrique (T.G.A.) et pour l'analyse thermique différentielle (D.T.A.). Cet appareil peut couvrir une gamme de température allant de 20 °C jusqu'à 1100 °C. Les

applications incluent l'analyse de matériaux organiques, comme les polymères, ainsi que celle de matériaux inorganiques, comme les métaux et les céramiques.

Le module du TG/DTA 220 se compose de trois parties principales : le circuit électronique, la balance et le four. Les creusets utilisés pour les échantillons sont en aluminium et sont donc restreints à un usage sous le seuil d'une température de 600°C.

### 3.8.2. Procédure

La préparation des échantillons doit être faite minutieusement, sinon elle peut être la cause d'erreurs. Le manuel d'instructions de l'analyseur recommande de placer l'échantillon (environ 10µg) dans un creuset en aluminium, de 5,0 mm de diamètre et de 2,0 mm de profondeur. L'ensemble (creuset avec échantillon) est déposé ultérieurement sur le plateau de droite, tandis que le creuset de référence (sans substance) est déposé sur celui de gauche.

Les conditions opératoires étaient :

- température de préchauffage du four a été de 170 °C
- vitesse de chauffage : 10 degré/minute
- temps d'expérience 120 minute
- purge continue à l'azote (max 100cm<sup>3</sup>/min) en commençant au moins 30 minutes avant d'effectuer les mesures;
- l'intervalle de temps entre les mesures a été établi à 4 secondes.

## 3.9. Détermination du degré de sulfonation

### 3.9.1. Analyse élémentaire

#### Détermination de la teneur totale en soufre (S-144DR)

L'Analyseur de soufre Leco S-144DR est un instrument non dispersif, infrarouge, contrôlé par logiciel. Il est conçu pour mesurer le teneur en soufre dans une

grande variété de matériaux organiques tels que le charbon, le coke et les huiles ainsi que quelques matériaux inorganiques tels que la terre, le ciment et le calcaire.

On débute l'analyse en pesant l'échantillon (0,350g nominal) dans une nacelle à combustion. Lorsque l'option "Analyse" est sélectionnée à partir du menu "Échantillons", l'échantillon est placé dans un environnement d'oxygène pur, typiquement réglé à 1350°C. La combinaison de la température du four et de l'alimentation en oxygène provoque la combustion de l'échantillon. Toute la matière de l'échantillon contenue dans la nacelle à combustion subit un processus d'oxydo-réduction qui amène les composés contenant du soufre à se dissocier et à libérer le soufre. Le soufre forme alors du SO<sub>2</sub>. (La conception du système de combustion empêche l'air ambiante d'entrer dans la zone de combustion.)

Les échantillons gazeux sont d'abord entraînés jusqu'à l'arrière du tube de combustion intérieur, ensuite entre les tubes de combustion intérieurs et extérieurs, permettant aux échantillons gazeux de rester dans la zone de haute température pendant une plus longue durée, ce qui permet une oxydation efficace.

A partir du système de combustion, les gaz circulent à travers deux tubes contenant un adsorbant afin d'enlever l'humidité, ensuite à travers un régulateur de débit qui règle le débit des gaz d'échantillon à 3,5 l/min, et finalement à travers la cellule de détection infrarouge.

La cellule infrarouge de détection du soufre mesure la concentration de dioxyde de soufre gazeux. L'instrument convertit ces valeurs en une valeur de pourcentage/ppm, en utilisant une équation prédéfinie dans le logiciel qui tient compte du poids de l'échantillon, de l'étalonnage, et de la valeur d'humidité atmosphérique connue.



Afin de pouvoir comparer les diverses formulations de membranes selon leur état de sulfonation, il est important d'introduire la notion de degré de sulfonation pondéré ( $DS_p$ ). Le degré de sulfonation pondéré est mesuré et on peut, par la suite, établir le degré de sulfonation du mélange. Le degré de sulfonation du mélange ( $DS_M$ ) a été calculé en utilisant les équations suivantes :

$$DS_M = ((W/M_{SPEEK}) * DS_p) / (a+b+c) \quad (5)$$

$$a = (W * DS_p) / M_{SPEEK-Na} \quad (6)$$

$$b = W * (1 - DS_p) / M_{PEEK} \quad (7)$$

$$c = (1 - W) / M_{PI} \quad (8)$$

si  $W = 1$

$$a = DS_p / M_{SPEEK-Na} \quad (9)$$

$$b = 1 - DS_p / M_{PEEK} \quad (10)$$

$$c = 0$$

$$DS_M = (DS_p / M_{SPEEK}) / (a+b) \quad (11)$$

Où:

$DS_p$  = pourcentage massique du soufre de l'échantillon dans le mélange de SPEEK et PI ou SPEEK-Na et PI tel que mesuré (g), aussi, degré de sulfonation pondéré

$W$  – masse de l'échantillon (g)

$M_{SPEEK}$  – masse molaire du SPEEK (368 g/mol)

$a$  – nombre de moles du SPEEK-Na

$b$  – nombre de moles du PEEK

$c$  – nombre de moles du PI

$M_{SPEEK-Na}$  – masse molaire du SPEEK-Na (390 g/mol)

$M_{PI}$  – masse molaire du polyimide

Suite à ces calculs, il est possible d'utiliser le degré de sulfonation pondéré pour différencier les différentes membranes produites. Afin de simplifier la lecture des résultats, lorsqu'il sera mentionné dans le texte "degré de sulfonation", il s'agit en fait du degré de sulfonation pondéré.

### 3.9.2. Méthode de dosage

L'acide sulfonique dilué (0,003M) est utilisé pour effectuer le titrage par retour de la solution aqueuse de NaOH, qui a été partiellement neutralisée par le SPEEK-H. Un indicateur universel est adopté pour prédire le point neutre. En mesurant la quantité d'acide sulfonique consommé dans le titrage, la quantité molaire du  $-SO_3H$  contenue dans l'échantillon du SPEEK-H peut être déterminée en utilisant l'équation :

$$N_{SPEEK-H} = (M * V)_{NaOH} - 2 * (M * V)_{acidesulfurique} \quad (12)$$

Où  $M$  et  $V$  sont respectivement la concentration molaire et le volume de la solution standard. La capacité d'échange d'ions (IEC) peut ainsi être déterminée par :

$$IEC = \left( \frac{N_{SPEEK-H}}{W_{simple}} \right) * 1000 \left( \frac{meq}{g} \right) \quad (13)$$

Où  $W_{simple}$  est le poids de l'échantillon du SPEEK-Na.

On sait que le SPEEK-Na est un copolymère qui se compose d'une unité de PEEK- $SO_3Na$  et une unité de PEEK ; le degré de sulfonation peut ainsi être défini comme,

$$DS = \frac{\text{numéro molaire d'unité de PEEK} - SO_3Na}{\text{numéro molaire d'unité de PEEK} - SO_3Na + \text{numéro molaire d'unité de PEEK}} \quad (14)$$

Le numéro molaire ( $N_1$ ) de l'unité PEEK- $SO_3Na$  dans 1g de copolymère PEEK sulfoné est déterminé par l'équation :

$$N_1 = 0,001 * IEC \quad (15)$$

Le numéro molaire ( $N_2$ ) de l'unité PEEK dans 1g de copolymère PEEK sulfoné est déterminé par l'équation :

$$N_2 = \frac{(1 - 0,001 * IEC * M_1)}{M_2} \quad (16)$$

Où  $M_1$ ,  $M_2$  sont les masses molaires de l'unité SPEEK-SO<sub>3</sub>Na, et de l'unité PEEK respectivement :

$$M_1 = 390 \text{ (dalton)}$$

$$M_2 = 288 \text{ (dalton)}$$

Avec ces équations et en insérant les équations (15) et (16) dans l'équation (14) on obtient,

$$SD = \frac{288 * IEC}{(1000 - 102 * IEC)} \quad (17)$$

Lorsque DS=100%, on obtient la limite IEC du PEEK sulfoné (100% substitution de premier type de l'anneau aromatique)

$$(IEC)_{max} \approx 2,56 \text{ (meq/g)}$$

### 3.10. Détermination de l'épaisseur des membranes :

#### 3.10.1. Par calcul

L'épaisseur effective de la membrane a été déterminée par calcul par l'équation :

$$\delta = \frac{m}{\rho * A} \quad (18)$$

où  $m$  : masse de membrane qui a été séchée pendant une nuit à 60°C [g]

$\rho$  : masse volumique de membrane déterminée par la méthode de flottation [g/cm<sup>3</sup>]

$s$  : surface effective de membrane [cm<sup>2</sup>]

Les membranes sont très hygroscopiques. Pour diminuer le pourcentage d'eau absorbée dans les membranes, le temps entre le séchage des membranes et la pesée doit être de l'ordre de quelques secondes afin de réduire le plus possible la teneur en eau hygroscopique.

### 3.10.2. À l'aide du vernier

Avec cette méthode l'épaisseur a été déterminée comme la moyenne du résultat obtenu par la prise de mesures de plusieurs échantillons issus d'une même membrane avant d'être calculée par l'équation :

$$\delta_{moyenne} = \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i}{n} \quad (19)$$

où  $\delta_i$  : épaisseur de la membrane i [m]

$n$  : nombre d'échantillons répétés d'une même membrane

### 3.11. Propriétés séparatives

La membrane a été caractérisée à l'aide de deux propriétés : la perméabilité (P) et la sélectivité qui est représentée par le facteur de séparation ( $\alpha^*$ ).

Le coefficient de perméabilité, noté K, a été utilisé à la place la perméabilité. Ce coefficient est défini par l'équation  $P/\delta$ . Ce changement est effectué seulement pour des raisons pratiques puisqu'il est très difficile de déterminer la perméabilité expérimentalement, alors que l'épaisseur effective est difficilement mesurable.

Le facteur de séparation idéal  $\alpha^*$  est déterminé comme suit :

$$\alpha^*_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (20)$$

Ce facteur est déterminé en utilisant les équations (2) et (4) pour traiter les valeurs de  $K_i$  obtenues à l'aide du module schématisé à la Figure 3.2

### 3.12. Test de séparation du mélange H<sub>2</sub>O- acide acétique

#### 3.12.1. Montage expérimental

La membrane plane fabriquée au laboratoire est introduite dans un module contenant deux plaques en acier. On retrouve d'un coté l'alimentation gazeuse alors que de l'autre s'évacue le concentrat formé de la vapeur qui n'a pas pu passer au travers de la membrane. Le module de la membrane comporte une ouverture située en son centre d'où est extrait le perméat. Une représentation de ce module apparaît à la Figure 3.2.

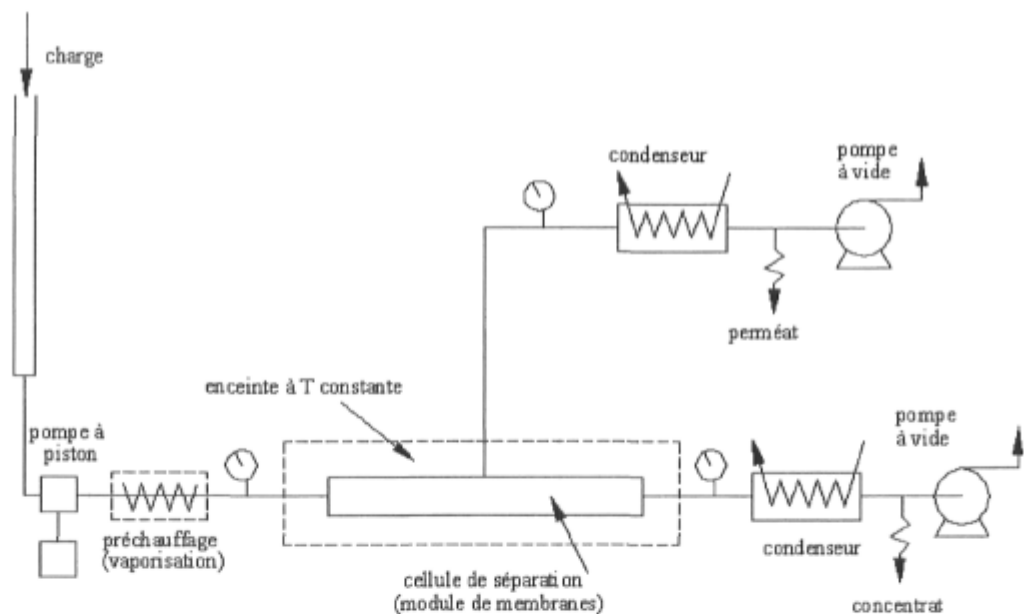


Figure 3.2. Schéma du montage de laboratoire servant au test de séparation du mélange modèle eau-acide acétique

Ce module est ensuite incorporé au montage servant à la séparation du mélange modèle H<sub>2</sub>O-acide acétique. Le montage est composé d'une colonne d'alimentation

graduée qu'on remplit du mélange en question. L'alimentation à débit constant est effectuée à l'aide d'une pompe volumétrique à piston. Le liquide ainsi pompé est par la suite évaporé lors de son passage dans le tuyau d'alimentation chauffé et maintenu à près de 200°C. Cette vapeur est alors acheminée vers le module de séparation qui se situe dans un environnement où la température est de 80°C. Chacun des deux courants sortant du module (le perméat et le concentrat) est condensé et récupéré. La pression de chacun des côtés (perméat et concentrat) est maintenue à l'aide de deux pompes à vide.

Les pressions utilisées pour l'étude varient entre 0,3 kPa et 6,1kPa pour le perméat et entre 32,6 kPa et 39,2 kPa pour le concentrat. Elles sont ajustées afin d'obtenir un rapport de débit massique de concentrat / débit en masse d'alimentation de 1,0 . Ce rapport nous permet d'obtenir un débit de perméat facilement mesurable par des méthodes simples de gravimétrie. L'expérience se déroule sur une période de plusieurs jours et les condensats sont recueillis aux mêmes intervalles de temps afin de voir l'évolution de la séparation dans le temps.

### 3.13. Carbone organique total (COT)

L'appareillage de COT employé est de marque DC-190 et consiste en un tube vertical de combustion en quartz garni avec un catalyseur de platine supporté qui reçoit un débit d'oxygène ou d'air de 200 cm<sup>3</sup>/min à température et pression normales. Le four est normalement maintenu à 680°C, mais la température peut monter à 900°C. Les échantillons qui contiennent les composés organiques sont introduits instantanément ou en mode automatique dans le tube de combustion via un orifice d'injection d'air. Par oxydation catalytique, les échantillons sont complètement oxydés en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Le débit de gaz entraîne le courant des vapeurs qui contiennent du CO<sub>2</sub> en dehors du tube de combustion et dans le réacteur de carbone inorganique. Les gaz sont ensuite dirigés au condenseur, au séparateur gaz/liquide et au piège pour l'humidité. L'enlèvement de l'eau est effectué dans l'unité de perméation. Le gaz contenant le CO<sub>2</sub> sec est par la suite passé par un purificateur à halogène et par un détecteur IR non dispersif (IRND) sensible au CO<sub>2</sub> pour la quantification des pics. Les échantillons qui contiennent du

carbone inorganique (CI) sont introduits instantanément ou en mode automatique dans le réacteur CI, qui contient une solution acide aqueuse à la température de la chambre d'injection d'air. Dans cet environnement acide, tous les composés contenant le CI sont extraits de la solution sous forme de  $\text{CO}_2$  par le débit continu du gaz. Le gaz continue d'aller par la suite par le système de séchage au détecteur IRND pour quantification. Le système permet également de mesurer le carbone organique en purgeant l'échantillon avec  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  d'oxygène ou d'air à la température et pression ambiantes. Le gaz contenant le carbone organique purgeable est passé par un purificateur à l'hydroxyde de lithium pour enlever le  $\text{CO}_2$ , et par la suite directement au tube de combustion pour effectuer l'oxydation.

### 3.14. Miscibilité :

#### 3.14.1. SPEEK-PEI

Le polyétherimide (PEI) a été mélangé avec le SPEEK à différents pourcentages massiques. Le PEI était dissout dans le NMP où sa teneur dans ce dernier est de 20% massique alors que la teneur du SPEEK dans le NMP était de 25% massique. L'expérience a été effectuée à la température ambiante. Une série de solutions composées de 5,9%; 6,0%; 10,2%; 10,4%; 44,3% et 72,7 % de SPEEK dans le mélange PEI-NMP a été préparée. Les membranes fabriquées à partir de cette solution ont été séchées à  $60^\circ\text{C}$  pendant une nuit. Pour caractériser ces membranes, la calorimétrie différentielle à balayage a été utilisée.

#### 3.14.2. SPEEK-PAA

Une solution de polymère avec différents pourcentages de masse en SPEEK et PAA a été préparée. Le PAA a été dissout dans le solvant NMP où son pourcentage massique dans cette solution était d'environ 20%. Le teneur de SPEEK dans ce mélange était de 25% en masse. Un test de miscibilité pour différents pourcentages de masse entre le SPEEK et le PAA à des valeurs de 20,7%; 48,7%; 50,7%; 80% et 100%

a été effectué. Ces deux polymères sont miscibles pour tous les mélanges de SPEEK et de PAA.

### 3.14.3. SPEEK-Na/ PAA

Le SPEEK sous forme de sel de sodium a été choisi comme matériau pour la production de membranes à cause de sa résistance thermique élevée en comparaison avec le SPEEK qui se dégrade entre 200°C et 250°C, conditions à laquelle le test de séparation se fait.

Le SPEEK-Na a été dissout dans le NMP avec un pourcentage massique d'environ 15%. La teneur en PAA dans le solvant NMP était de 15 % massique. Un test de miscibilité entre ces deux polymères avec des solutions qui contenaient 28,0 et 86,7 % massique en SPEEK-Na a été effectué. Elles ont toutes deux été miscibles. L'écart de concentration entre les deux mélanges de SPEEK-Na était grand et c'est pourquoi on suppose que ces deux polymères sont complètement miscibles en toutes proportions.

### 3.15. Neutralisation de SPEEK

Pour la réaction de préparation de la forme sodium du SPEEK, 0,5g SPEEK a été séché au four à 60°C pendant une nuit avant d'être immergé dans 200 ml (0,01M) de NaOH. (Huang et al.,2001) La durée de cette réaction a été de trois jours à température ambiante. La solution de SPEEK-Na a ensuite été séchée pendant 2 jours à 60°C dans un four pendant que la solution de NaOH où se passait l'échange ionique était utilisée dans la méthode de dosage. Le SPEEK-Na est mélangé avec le solvant NMP en proportion massique 15 :85. Cette solution a été laissée au four à 60°C pendant 2 jours pour homogénéiser le mélange.



## Chapitre 4

### Résultats et discussion

#### 4.1. Synthèse de polyimide

Le polyimide (PI) a été synthétisé à partir d'acide polyamique (PAA). Ce dernier a été obtenu par la réaction de condensation en solution à température ambiante entre le 3,3',4,4'-benzophenontetracarboxylic dianhydride (BTDA) et le 4,4'-oxydianiline (ODA) en quantités stoechiométriques. Cette réaction se produit dans le solvant organique N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). (Bower et Frost., 1963). Le PI est formé par la réaction de condensation dite d'imidisation *in situ* durant la réaction de déshydratation du PAA par un moyen thermique ou chimique (Sugama et al., 1993).

Les données obtenues par l'analyse des spectres infrarouge sont montrées aux figures 4.2 et 4.3. Ces résultats nous permettent d'étudier le processus d'imidification du PAA en PI. Les vibrations d'absorption caractéristiques pour le PAA à 1663, 1539 et 1297  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques du groupe carbonyle de l'amide. L'intensité de ces pics est grande ce qui est normal puisque le PAA n'a pas encore réagi et que tous les groupements peuvent contribuer au spectre. Les pics situés à 1600 et à 1499  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués à la présence des carbones aromatiques (C=C) dans le PAA. Le pic à 1724  $\text{cm}^{-1}$  implique la présence de groupes carbonyles dans le COOH du PAA qui va disparaître complètement chez le PI.

Avec la progression de la réaction d'imidisation, les pics intenses d'amides à 1663, 1539 et 1297  $\text{cm}^{-1}$  diminuent et comme cette réaction se poursuit, de nouvelles

bandes vont apparaître à 1775, 740 et 600  $\text{cm}^{-1}$  attribuables à l'apparition des groupes C=O et C-N caractéristiques des imides. Le déplacement de pics caractéristiques pour le groupe C=O des imides de 1730 à 1710  $\text{cm}^{-1}$  montre que le polyimide n'est pas complètement imidifié. (Sugama et al.,1990, Ehlers et al.,1970 Ishida et al.,1980, Sroog et al., 1965 Chen et al.1993).

Le comportement thermique du PAA a été étudié par des techniques thermoélectroniques au moyen de l'appareil TG/DTA 220. Avec cette technique, la perte en poids du PAA en fonction de la température a été déterminée. Ces données sont importantes pour comprendre la stabilité thermique de la membrane. La courbe est illustrée sur la Figure 4.4. Cette courbe contient trois parties. La première présente une diminution lente de la masse jusqu'à 250°C. Dans cette partie, la perte de poids est attribuée à l'évaporation du solvant. Dans la deuxième partie de cette courbe, on peut remarquer une perte de poids plus brusque à 250°C causée par la réaction de déshydratation *in situ* d'imidification. Après cette température, dans la troisième région de la courbe, la masse diminue lentement de façon quasi-linéaire jusqu'à environ 500°C. Cette zone présente une diminution de masse relativement faible probablement causée par la décomposition initiale des chaînes moléculaires de PI. Cette région ne montre pas une stabilité thermique aussi grande que celles montrées dans les analyses de T.G.A. faites par Sugama et al., 1990. Par la suite, soit jusqu'à 600°C, la dégradation est plus rapide et représente la décomposition totale du polyimide.

Le but de ces analyses a été de montrer que le PAA a été imidifié à 250 °C. D'après Bessonov et al.,1987, le PI est complètement imidifié à cette température mais avec le spectre IR obtenu, on peut conclure qu'à cette température, le PAA a été converti en PI mais que la réaction n'est pas complète. Comme preuve que cette réaction n'est pas complète, on peut utiliser la courbe d'analyse du T.G.A. qui nous permet de déterminer que le pourcentage de conversion d'amide en imide, ce qui est présenté comme le degré d'imidification. Dans le cas de degré d'imidification de 100% d'après la réaction chimique d'imidification (voir figure), la perte de masse est équivalente à deux moles d'eau ou 36%. La perte de masse d'après la figure 4.4 est de

4,28. En utilisant cette méthode de détermination du degré d'imidification, le degré d'imidifacation dans ce cas est de 11,8.

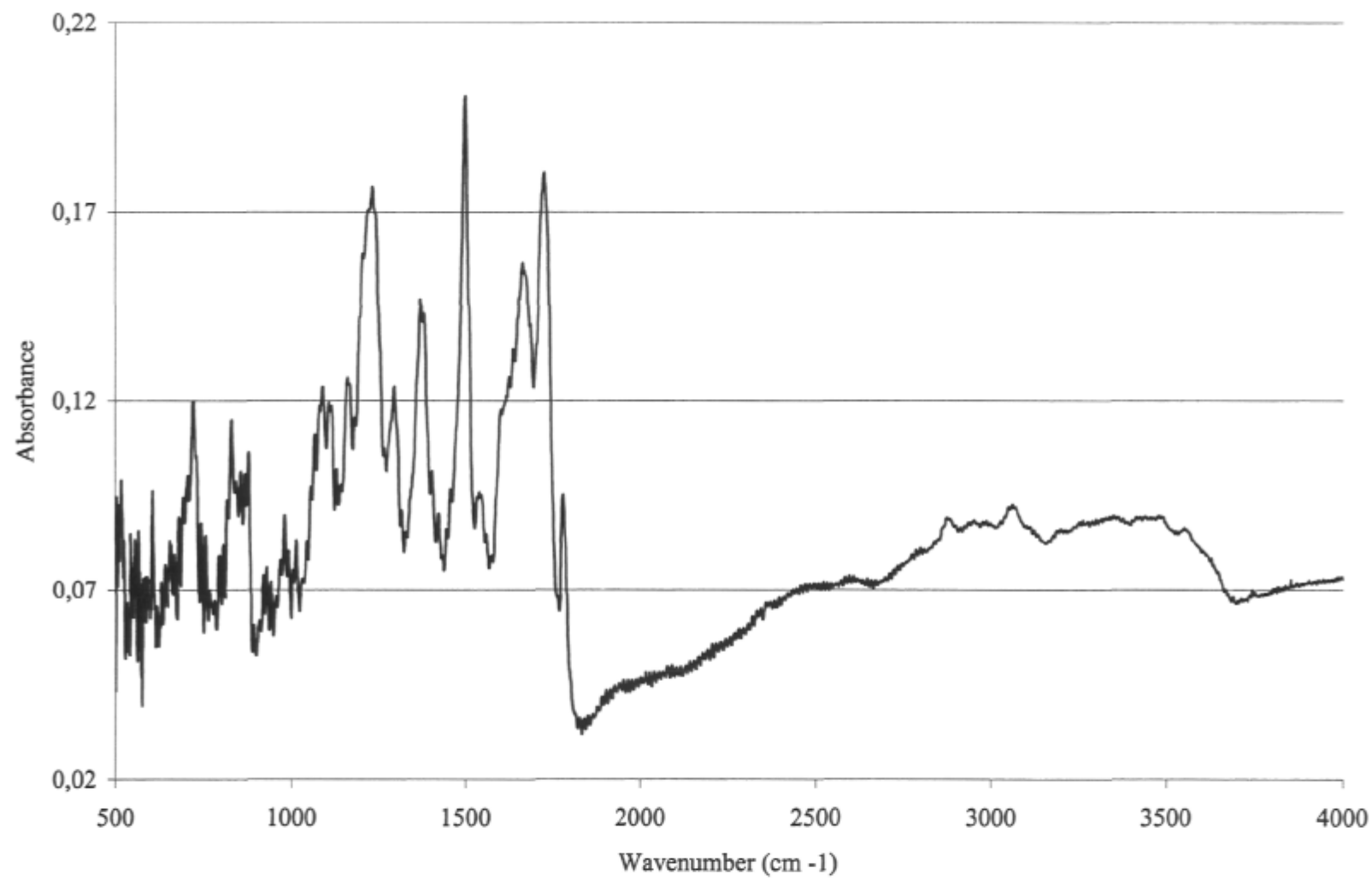


Figure 4.1 Spectre FTIR du PAA

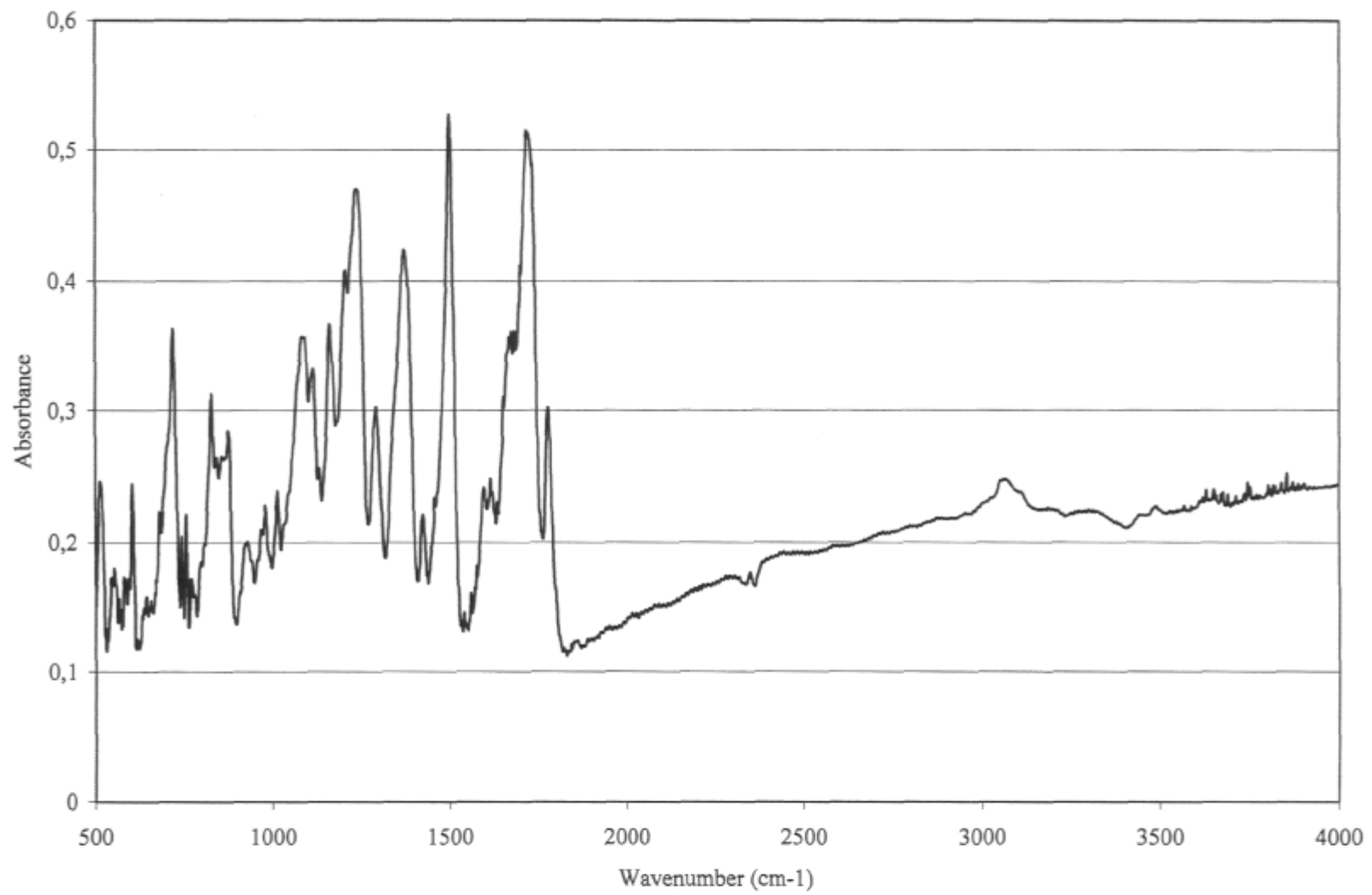
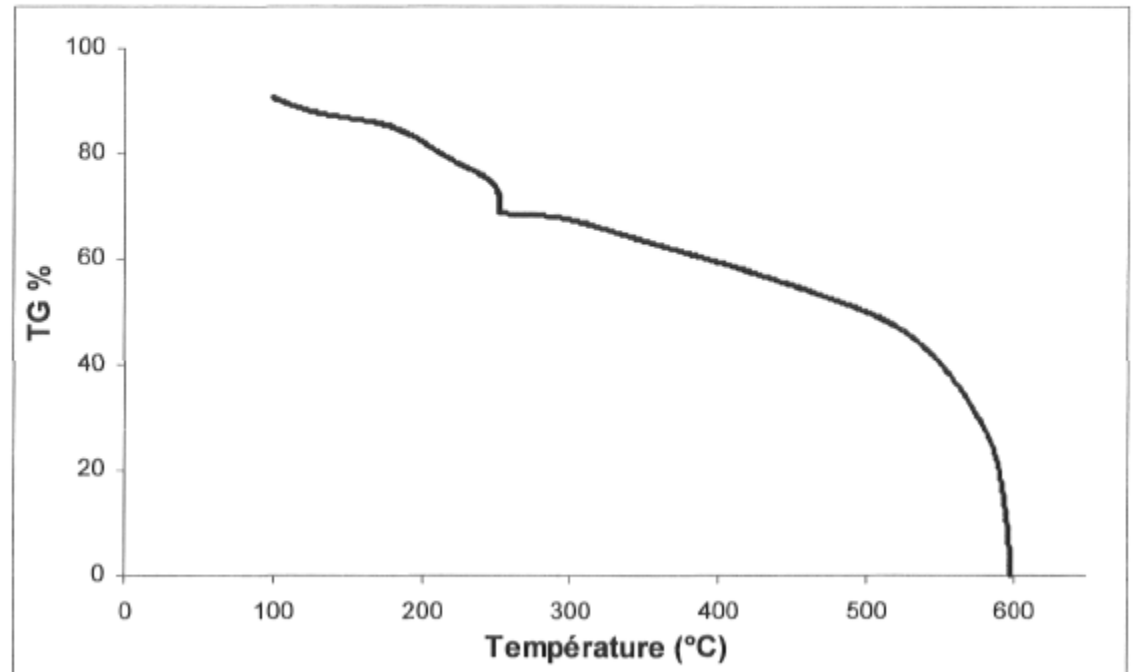


Figure 4.2 Spectre FTIR du PI



**Figure 4.3** Courbe thermogravimétrique du PAA

4.2. Détermination de la masse volumique des membranes planes avec différents pourcentages de polymères :

#### 4.2.1. SPEEK et PI

La masse volumique des membranes a été déterminée par la méthode de flottation tel qu'expliqué précédemment. Les membranes sont fabriquées avec différents pourcentages en masse de SPEEK et de PI. La masse volumique des membranes fabriquées de PI pur est plus faible que celle des membranes fabriquées de SPEEK pur. D'après ces données, on peut conclure que la masse volumique des membranes dépend du pourcentage de SPEEK dans le mélange de SPEEK et PI. Elle augmente régulièrement avec l'augmentation du degré de sulfonation donné par le pourcentage de soufre dans le mélange. Le degré de sulfonation pour le cas du mélange

de deux polymère est déterminé comme le pourcentage massique en gramme pour le soufre dans le mélange du PI et SPEEK.

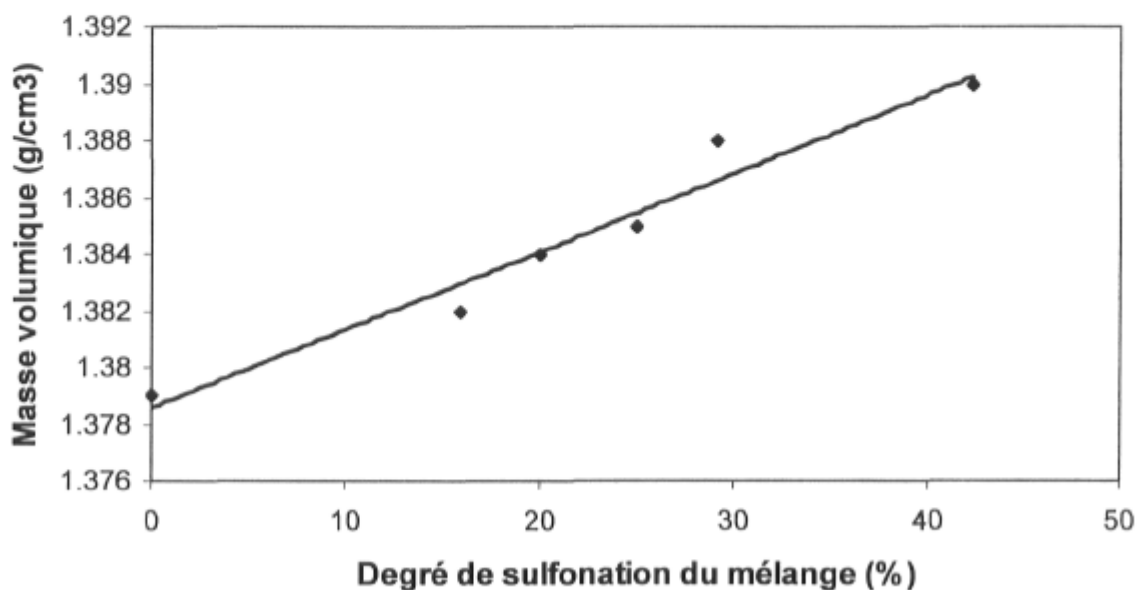


Figure 4.4. La masse volumique des membranes planes à différents pourcentages en SPEEK et PI traitées à 250°C en fonction du degré de sulfonation du mélange

Les résultats présentés au Tableau 4.1 nous montrent que la masse volumique des membranes faites de SPEEK pur dépend des conditions de fabrication. D'après ces résultats on peut conclure que le degré de sulfonation est affecté par l'effet de la température et de l'atmosphère de traitement de membranes. La différence observée entre les masses volumiques et les degrés de sulfonation pour les membranes thermiquement traitées à 100 °C ou à 200 °C et celle traitée à 250 °C est affectée par la dégradation du SPEEK à 250 °C, tel qu'expliqué par Xing *et al.* (2004).

Tableau 4.1. Masse volumique des membranes SPEEK pur fabriquées à différentes températures

Température de traitement (°C)	Conditions de traitement	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Degré de sulfonation du mélange (%)
100	Dans l'air	1,415	76,6
200	Sous l'azote	1,414	55,6
250	Sous l'azote	1,390	34,7

#### 4.2.2. SPEEK-Na et PI

Comme résultat du changement du petit ion d'hydrogène par le grand ion de sodium, la masse volumique du SPEEK-Na est plus élevée que la masse volumique du SPEEK seul. La masse volumique des membranes fabriquées de SPEEK-Na/PI dépend du degré de sulfonation. Cette dépendance est normale puisque la masse volumique augmente avec l'augmentation du degré de sulfonation du mélange.



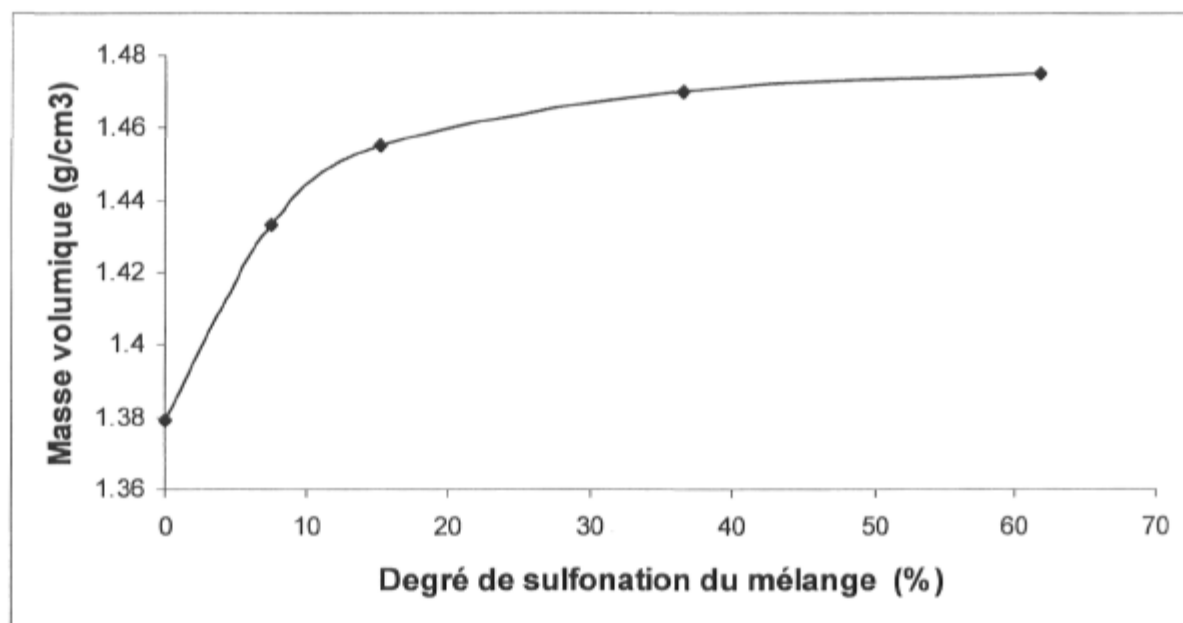


Figure 4.5. Masse volumique de membranes planes à différents pourcentages en SPEEK-Na et PI traitées à 250°C en fonction du degré de sulfonation du mélange

#### 4.2.3. Masse volumique déterminée à l'aide du pycnomètre

La masse volumique des membranes planes a été déterminée par une méthode classique, soit en utilisant le pycnomètre. Comme la substance standard qui a été utilisée est le kérosène qui contient de petites « granules », suite à la polymérisation de chaînes d'hydrocarbures qui persistent même après filtration. Cette impureté dans la substance standard peut provoquer des différences significatives entre les masses volumiques déterminées par la méthode de flottation et à l'aide du pycnomètre.

Tableau 4.2. Différence entre les valeurs mesurées des masses volumiques des membranes planes traitées à 250°C en fonction de degré de sulfonation SPEEK et PI déterminées par le pycnomètre et la méthode de flottation

SPEEK/PI (rapport massique)	Degré de sulfonation du mélange(%)	Masse volumique déterminée par le pycnomètre (g/cm <sup>3</sup> )	Masse volumique déterminée par la méthode de flottation (g/cm <sup>3</sup> )
0	0	1,389	1,379
20,7	15,9	1,403	1,381
48,7	20,0	1,450	1,384
50,7	25,0	1,540	1,385
80	29,2	1,558	1,388
100	42,3	1,563	1,390

La masse volumique du polymère déterminée par ces deux méthodes change régulièrement avec le changement de degré de sulfonation, c'est-à-dire que l'augmentation du degré de sulfonation est suivie par une augmentation de la masse volumique.

La masse volumique déterminée par la méthode de flottation a été toujours utilisée dans nos calculs.

### 4.3. Détermination du degré de sulfonation :

#### 4.3.1. Analyse élémentaire

Les membranes dont le degré de sulfonation a été déterminé par les méthodes décrites précédemment ont été fabriquées en plusieurs lots (batch). Le degré de sulfonation était par la suite calculé sur certaines de ces membranes selon leur traitement. Les différences existant entre ces lots sont provoquées par plusieurs facteurs pendant la production de polymères.

Tableau 4.3 Exemple de la variation du degré de sulfonation en fonction du lot et d'autres paramètres.

Lot	Composition (% en masse)	Température (°C)	Temps de réaction (en jours)	Degré de sulfonation du mélange (%)
6	80 de SPEEK	250	34	30,6 ± (0,85)
7	100 de SPEEK-Na	250	34	79,1 ± (1,2)
8	10 de SPEEK-Na	250	20	11,9 ± (0,92)
9	100 de SPEEK	250	19	32,3 ± (1,25)
	100 de SPEEK-Na	250	19	84,3 ± (0,98)

Note : Chaque résultat est la moyenne de trois mesures. Les écarts-types sont présentés entre parenthèses.

Au Tableau 4.3., on peut voir que le contenu du mélange dans les différents lots, le temps de réaction et la présence de sodium dans le mélange sont trois facteurs qui ont un impact sur le degré de sulfonation. On peut remarquer que le degré de sulfonation dépend de la composition dans différents lots si on compare le SPEEK neutralisé des lots 8 et 9, par exemple. Les membranes produites de SPEEK-Na

(membranes neutralisées) montrent un degré de sulfonation plus élevé que les membranes constituées de SPEEK. Le traitement thermique des membranes de SPEEK cause une dégradation en retirant le soufre de la membrane alors que le sodium présent dans les molécules de SPEEK-Na maintient le squelette de SPEEK intact, conservant le soufre dans la membrane. Bien qu'une petite différence ait été observée pour les lots 7 et 9, l'effet du temps de réaction sur le degré de sulfonation n'est pas significatif, statistiquement parlant. Certaines variations peuvent être attribuées aux conditions de fabrications différentes des divers lots. Ces variations peuvent être dues à un changement de puissance de l'agitateur mécanique, aux variations atmosphériques dans le laboratoire (humidité relative, température, etc.). Les variations entre les lots peuvent quant à elles être attribuées à des variations lors de la fabrication des membranes. Davantage de travaux devront être entrepris dans des conditions contrôlées pour mieux comprendre les raisons de ces variations.

#### 4.3.2. Méthode de dosage

La titration inverse au NaOH est habituellement employée pour éviter que le SPEEK soit complètement neutralisé parce que comme tel il est à 100% soluble dans l'eau ce qui ne convient pas à nos demandes. C'est pourquoi on a vérifié plusieurs fois le degré de sulfonation par titration qui a été expliquée dans la section 3.9.2. Dans notre cas, cette méthode a été choisie pour vérifier les résultats du degré de sulfonation déterminé par analyse élémentaire. En supposant que le SPEEK n'est pas complètement sulfoné mais qu'il soit déjà constitué d'unités de PEEK-SO<sub>3</sub>Na et de PEEK, il est possible de déterminer le degré de sulfonation en utilisant la méthode d'échange ionique d'ions par l'équation :

$$DS = \frac{\text{Nombre de mol d'unité de PEEK-SO}_3\text{Na}}{\text{Nombre de mol d'unité de PEEK-SO}_3\text{Na} + \text{Nombre de mol d'unité de PEEK}}$$

Tableau 4.4. Différence entre la teneur en soufre déterminée par dosage et par analyse élémentaire

Degré de sulfonation du mélange déterminée par dosage (%)	Degré de sulfonation du mélange déterminée par analyse élémentaire (%)	Différence relative (%)
78,9	83	4,9
75,1	75,9	1,1
88,2	83,8	4,9
8,1	7,5	7,3

#### 4.4. Absorption d'acide acétique et d'eau

##### 4.4.1. Membranes avec différents pourcentages massiques en SPEEK-PI

On retrouve au Tableau 4.5. les résultats sur les capacités d'absorption d'eau et d'acide acétique obtenus avec des membranes comportant différents pourcentages en masse de SPEEK et de PI. On peut remarquer qu'avec l'augmentation du degré de sulfonation, la quantité d'eau et d'acide acétique absorbée augmente, ce qui est conforme aux résultats trouvés par Bailly et al., 1987. D'après les mêmes auteurs, dans le SPEEK avec le degré de sulfonation élevé il existe une densité élevée de groupe  $-SO_3H$  qui peut impliquer la création d'agglomération de ces groupes. Les groupes ionomères absorbent plus d'eau, donc, une forte absorption d'eau peut suggérer la présence de régions riches en ions.

Tableau 4.5. Capacité de l'absorption d'eau et d'acide acétique pour les membranes planes avec différents pourcentages en SPEEK et PI traitées à 250°C

SPEEK/PI (rapport massique)	Degré de sulfonation du mélange (%)	Capacité d'absorption d'eau à la température de pièce (% massique)	Capacité d'absorption d'acide acétique à la température de pièce (% massique)
0/100		2,1	29,2
20,7/59,3	28,1	2,9	49,3
48,7/51,3	32,2	3,1	51,1
50,7/49,3	20,0	2,6	32,1
80/20	25,0	2,8	42,1
100/0	50,3	13,3	64,6

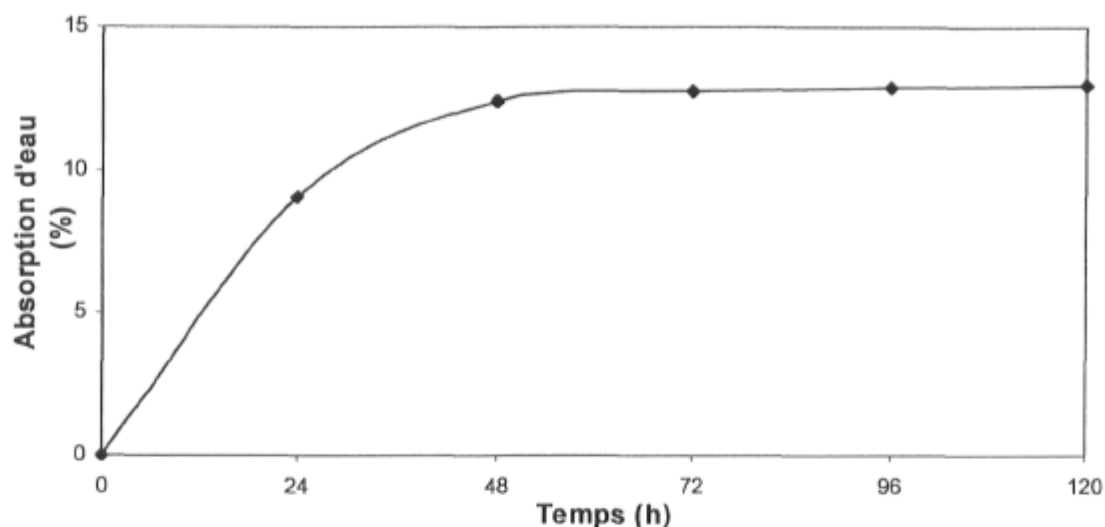
#### 4.4.2. Membranes avec différents pourcentages massique en SPEEK-Na/PI

Les membranes fabriquées à différents pourcentages en SPEEK-Na et PI montrent une capacité d'absorption d'eau et d'acide acétique plus élevée avec l'augmentation de degré de sulfonation. La différence de la capacité d'absorption entre les membranes de 100% SPEEK-Na et de 0% de SPEEK-Na est immense. Les membranes composées de 100% de SPEEK-Na sont même dissoutes dans l'acide acétique, alors que ces membranes montrent une valeur élevée pour la capacité d'absorption d'eau.

Tableau 4.6. Absorption d'eau et d'acide acétique pour les membranes planes avec différents pourcentages en SPEEK-Na et PI traitées à 250°C

SPEEKNa/PI) (rapport massique)	Degré de sulfonation du mélange (%)	Absorption d'eau à la température de pièce (%)	Absorption d'acide acétique à la température de pièce (%)
0	0	2,1	29,2
10	7,51	1,9	6,0
20	15,2	1,6	4,7
50	36,6	10,1	14,0
80	61,6	33,3	36,5
100	83,9	77,7	Cette membrane n'est pas résistante à l'acide acétique

La capacité d'absorption de l'eau des membranes de SPEEK-Na pur traité à 250°C est significative au moment de l'immersion du polymère dans l'eau à la température de la pièce ce qui est montré dans la figure 4.7. On peut remarquer qu'avec le temps la capacité d'absorption devient constante. Bailly et al. (1987) ont déterminé qu'au moment de l'immersion de ce polymère, l'équilibre d'absorption de l'eau augmente de façon trop prononcée pour une valeur de 8 molécules d'eau par groupe de sodium sulfonique. La quantité de molécules d'eau absorbée avec le temps diminue jusqu'à ce que cette valeur, au point d'équilibre, soit de 5.5 molécules d'eau par groupe de sodium sulfonique.



**Figure 4.6.** Absorption d'eau en fonction du temps pour la membrane de SPEEK-Na pur traitée à 250°C

La présence de sodium augmente la capacité d'absorption d'eau pour les membranes fabriquées de SPEEK-Na en comparaison avec les valeurs obtenues pour les membranes de SPEEK. Cette tendance est surtout visible à partir de 36,6% de degré de sulfonation du mélange pour SPEEK-Na. Ce comportement s'explique par la présence des ions de sodium qui ont une très forte interaction entre les chaînes moléculaires de SPEEK-Na et les molécules d'eau. (Huang et al, 2001)

#### 4.5. Relation entre la température de transition vitreuse ( $T_v$ ) et le degré de sulfonation

Les températures de transition vitreuse des membranes planes montrées au Tableau 4.7. sont assez élevées pour des polymères ayant des masses molaires plutôt faibles. Les membranes ont été fabriquées à partir d'une solution polymérique possédant différents pourcentages massiques en PI et en SPEEK dont les températures de transition vitreuse de sont respectivement 171,2°C et 293,4°C. Les températures de transition vitreuse pour les membranes planes se trouvent entre ces deux valeurs. La



valeur exacte pour le mélange dépend du pourcentage de chacun des ingrédients. La température de transition pour le PEEK est de 145°C et augmente de façon linéaire avec le degré de sulfonation, montré au Tableau 4.7. Nous croyons que la valeur élevée de température de transition vitreuse pour le SPEEK traité à 250°C est causée par la réticulation. De plus, l'augmentation de température de transition vitreuse peut être reliée à l'effet d'association intramoléculaire entre les groupes polarisés, soit les groupes SO<sub>3</sub>H. Le transfert de charges complexes fonctionne non seulement entre les unités adjacentes sur une chaîne, mais aussi entre les chaînes. Ce transfert de charges complexes lie très fortement les chaînes ensemble, ne leur permettant pas de bouger beaucoup, ce qui se répercute au niveau du matériau entier. Lorsque la flexibilité des chaînes diminue, la température de transition vitreuse augmente. La diminution de la flexibilité des chaînes et l'augmentation de la T<sub>v</sub> sont obtenues aussi par insertion de groupes (-SO<sub>3</sub>H) qui présente un groupe latéral volumineux. D'une manière générale, plus la taille des groupes latéraux est grande, plus la température de transition vitreuse est élevée. (Bessenov et al., 1977)

Tableau 4.7. Température de transition vitreuse pour les membranes planes avec différents pourcentages en SPEEK et PI traitées à 250°C en fonction du degré de sulfonation

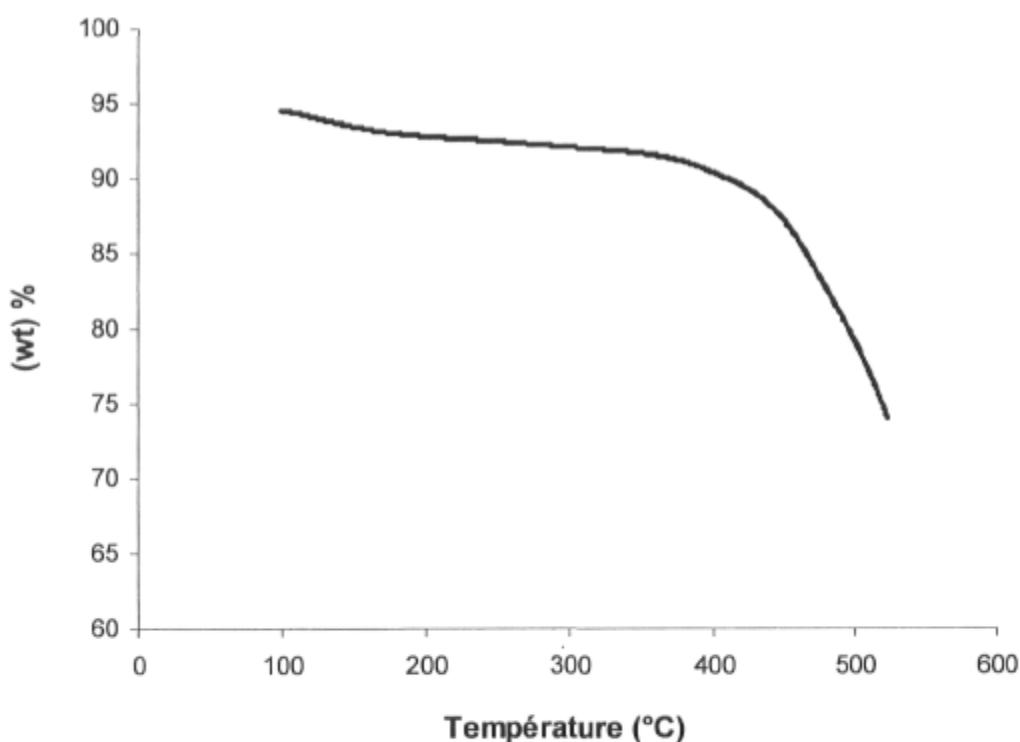
Degré de sulfonation du mélange(%)	Température de transition vitreuse (°C)
15,9	211,3
18,6	216,3
25,0	220,0
29,2	230,9
41,4	293,4

#### 4.6. Stabilité thermique

Les propriétés thermiques de ces polymères ont été déterminées à l'aide de l'appareil TG/DTA 220. Les conditions thermiques pendant le traitement de ces polymères sont importantes comme moyen pour améliorer la résistance thermique.

##### 4.6.1. Membranes de SPEEK pur traitées à différentes températures

D'après les résultats montrés à la Figure 4.9., le polymère de SPEEK pur traité à 250°C montre une résistance thermique élevée. Comme ce polymère a été déjà traité à 250°C, la perte de poids prévue à cette température n'est pas observée, ayant eu lieu dans le prétraitement. Le poids demeure presque constant jusqu'à 430°C. Après cette température il y a une perte de poids jusqu'à la température de décomposition totale.



**Figure 4.7.** Courbe thermogravimétrique de SPEEK pur traité à 250°C

D'après les résultats montrés à la Figure 4.10, le polymère 100% de SPEEK traité à 100°C montre deux étapes de pertes de poids. La première étape (voir la figure 4.10) se situe à 250°C et est principalement associée avec la perte de groupes sulfoniques. La deuxième étape est observée entre 450°C et 580°C correspondant à la décomposition de la chaîne principale du PEEK. (P. Xing et al.,2004)

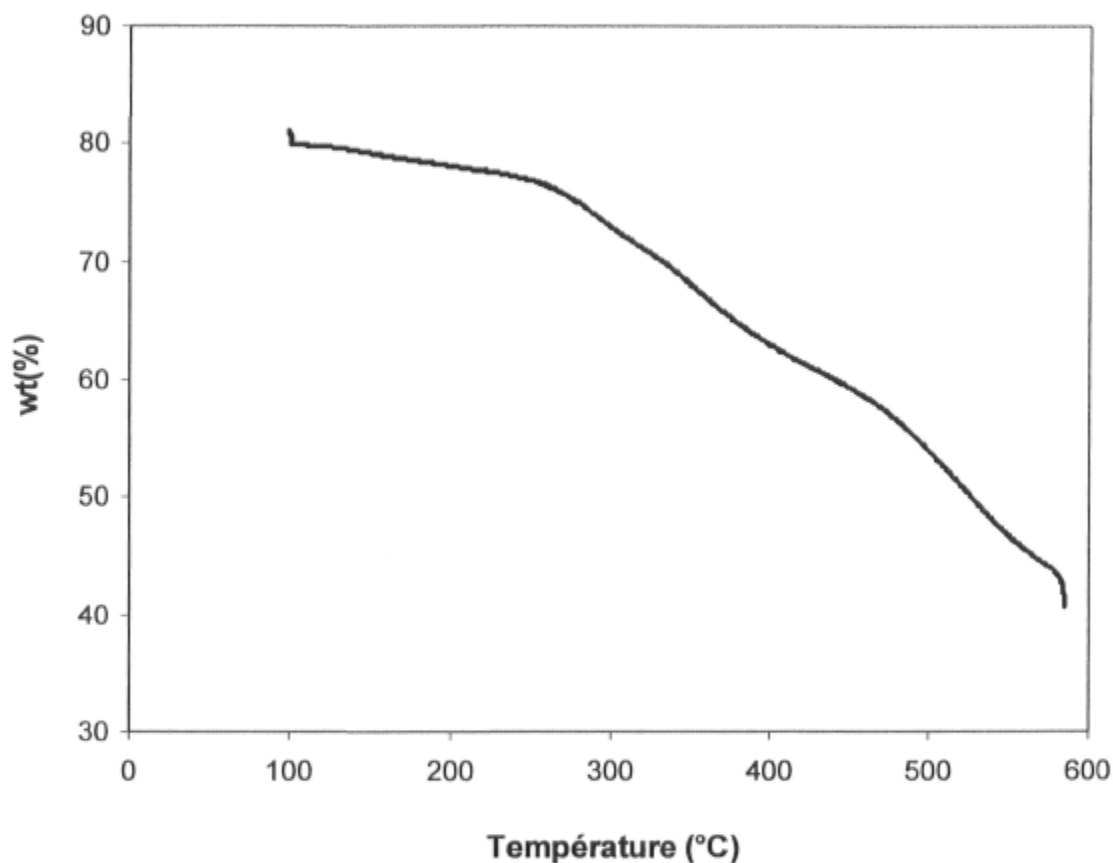


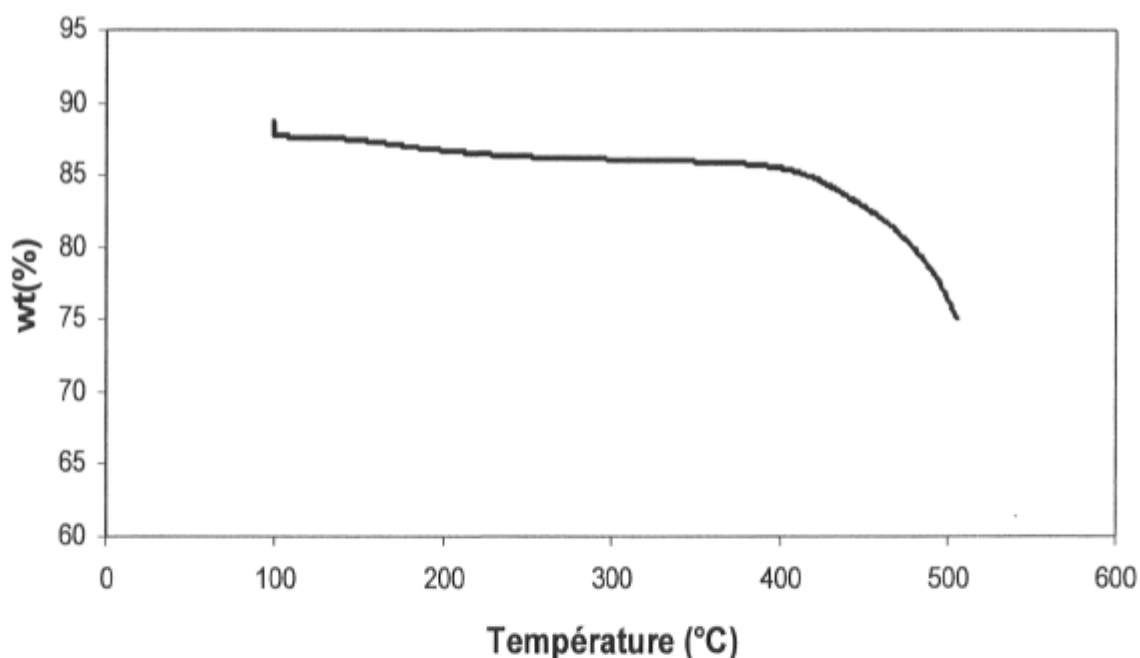
Figure 4.8. Courbe thermogravimétrique de SPEEK pur traité à 100°C

En comparant les courbes des Figures 4.9 et 4.10, on peut conclure que le SPEEK traité à 100°C avec un degré de sulfonation (DS) de près de 80 % (DS=79,7) montre une stabilité thermique plus faible que le SPEEK traité à 250°C avec un DS=32,3. Selon Kopitzke et al.,(2000) la résistance thermique du SPEEK augmente avec une diminution du degré de sulfonation, bien que les auteurs n'aient pas

d'explication pour ce phénomène. Toutefois, les résultats obtenus par la technique T.G.A. sont en accord avec leurs observations.

#### 4.6.2. Membranes de 100% SPEEK-Na traitées à différentes températures

La courbe illustrée à la Figure 4.11 présente la perte de poids d'une membrane constituée de SPEEK-Na neutralisé pur et traitée à 250°C. Cette courbe présente un palier constant qui s'étale jusqu'à 450°C, soit un peu plus que pour le SPEEK. Après cette température, la perte en poids est relativement lente jusqu'à 600°C, mais plus prononcée que pour le SPEEK. Par la suite, on perd brusquement le reste de la masse du polymère. Il est important de noter qu'il n'y a pas de perte sensible de poids dans l'intervalle de température entre 100°C et 450°C.



**Figure 4.9.** Courbe thermogravimétrique de 100% SPEEK-Na traité à 250°

La courbe 4.12 illustre la perte de poids en fonction de la température pour le SPEEK-Na traité à 60°C. D'après cette courbe le poids est presque constant jusqu'à 500°C. Après cette température, la perte de poids est brusque jusqu'à 520°C. À partir

de 520°C, on a encore une autre chute de perte de poids jusqu'à 580°C. Cette température correspond à la température de décomposition du polymère.

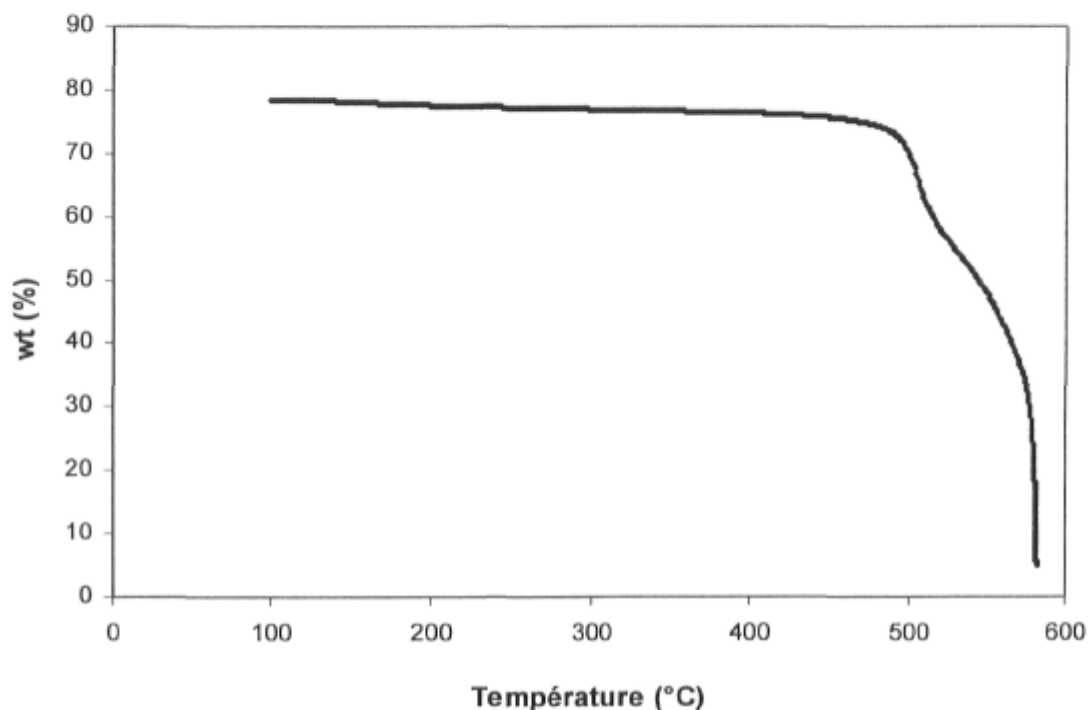


Figure 4.10. Courbe thermogravimétrique de 100% SPEEK-Na traité à 60°C

La perte de poids pour le SPEEK et SPEEK-Na pendant l'analyse thermogravimétrique aux températures inférieures à 250°C est causée par les réactions de dégradation catalysée par la présence d'acides. Par la suite, entre 300 et 400°C, la perte de poids est associée probablement à la décomposition des groupes sulfoniques (Jin et al., 1985).

La différence observée entre le comportement thermique pour le 100% SPEEK (250°C) (DS=32,3), 100% SPEEK (100°C) (DS=79,7), 100 %SPEEK-Na (250°C) (DS=84,3) et 100% SPEEK-Na (60°C) (DS=86,8) pourrait s'expliquer par les différents degrés de sulfonation de ces polymères et l'existence de liaisons

intramoléculaires très fortes dans le SPEEK-Na. Les polymères dont le degré de sulfonation est élevé possèdent une résistance thermique plus grande que les polymères avec un degré de sulfonation plus bas. D'après les données obtenues du T.G.A., le SPEEK-Na possède une résistance thermique plus élevée que le SPEEK, ce qui a été montré par Bailly et al.,1987.

Pour mieux comprendre les différents comportements des polymères précédents, les spectres infrarouges ont été étudiés. Les bandes caractéristiques pour la présence d'acide sulfonique sont présentes pour SPEEK traité à 60° aux valeurs de 3439, 5; 1078,8; 1021,1 et 705,1  $\text{cm}^{-1}$ , alors qu'elles apparaissent le SPEEK traité à 250° aux valeurs de 1079,9; 1028,7  $\text{cm}^{-1}$  et pour le SPEEK-Na, elles sont présentes aux valeurs de 1081,4 et 1025,3  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité de ces bandes dépend du degré de sulfonation. Les légères différences entre nos valeurs et les valeurs théoriques, qui sont obtenues avec des produits purs, sont dues aux différents degrés de sulfonation, à la précision de l'appareil et à la nature de la membrane étudiée (diverses interférences). Ces bandes sont suivies par le pic du groupe carbonyle (C=O) situé dans l'unité répétant dont la valeur pour le SPEEK traité à 250° à 1653  $\text{cm}^{-1}$ , puis pour le SPEEK traité à 60° à 1651,9  $\text{cm}^{-1}$  et finalement pour le SPEEK-Na traité à 250° à une valeur de 1653,7  $\text{cm}^{-1}$ . Les valeurs de bande caractéristiques des carbones aromatiques pour le SPEEK traité à 250° est à la bande de 1491,1  $\text{cm}^{-1}$  qui est divisée à cause de sulfonation à 1475  $\text{cm}^{-1}$  alors que pour le SPEEK traité à 60°, on a observé la bande à 1472,4  $\text{cm}^{-1}$  qui se divise à 1458 d'après l'explication précédente. Pour le SPEEK-Na traité à 250°, les bandes se trouvent aux valeurs de 1490 et de 1473,6  $\text{cm}^{-1}$ . Division ces bandes caractéristiques est associée à la trisubstitution. La division de pic à 1412 à 1402 est provoquée par la sulfonation pour le SPEEK traité à 250°, à 1418,4  $\text{cm}^{-1}$  à 1403  $\text{cm}^{-1}$  pour le SPEEK traité à 60° et finalement, pour le SPEEK-Na traité à 250°, une division de bande a été observée aux valeurs de 1416,5 et de 1402,5  $\text{cm}^{-1}$ .

Les valeurs des bandes caractéristiques pour l'hydrogène isolé sur l'anneau phénylique qui est substitué dans les positions 1, 2 et 4 sont au 865  $\text{cm}^{-1}$  et 840  $\text{cm}^{-1}$ . (Nakanishi,1962; Bellamy,1966). Les valeurs de ces bandes chez le SPEEK traité à

250° sont aux 865 et 840  $\text{cm}^{-1}$ . Le rapport entre la taille de ces pics est assez grand pour le degré de sulfonation faible de 32,3. Les valeurs ces bandes pour le SPEEK traité à 60° sont aux 867,6 et 843,8  $\text{cm}^{-1}$ . Le rapport entre les aires des deux bandes correspond à un degré de sulfonation élevé de 79,7. Pour le SPEEK-Na traité à 250° il existe un pic intense à 866.7  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic faible à 840  $\text{cm}^{-1}$  peut s'expliquer avec le degré de sulfonation élevé de 84,3. La différence découverte par cette technique est le pic à 1252  $\text{cm}^{-1}$  qui est présent chez le SPEEK traité à 250°C. Ce pic est caractéristique pour la présence de  $-\text{SO}_2$  groupe apparent à cause de décomposition thermique de SPEEK ce qui est suivi par la réaction de réticulation entre les deux chaînes moléculaire. Les résultats de conductivité pour le SPEEK traité à 250°C et à 60°C dont les valeurs sont respectivement  $\sigma=2*10^{-4}$  S/cm et  $\sigma_1=4*10^{-2}$  S/cm confirment l'instabilité du SPEEK perdant le groupe  $-\text{SO}_3\text{H}$ . à 250°C. La valeur basse de conductivité pour le SPEEK traité à 250°C est causée probablement par la réaction de réticulation entre les deux groupes  $-\text{SO}_3\text{H}$  en produisant le molécule de  $\text{SO}_2$  et deux chaînes moléculaire lient par le groupe  $-\text{SO}_2$ . Les membranes utilisées dans les expériences pour déterminer la conductivité ont été précédemment immergées dans l'eau pendant 24h à la température d'ambiante. Un échantillon de la membrane à un diamètre de 13 mm était posé dans la cellule de teste électrode ouverte à plaque parallèle et à température d'ambiante contrôlée, où elle a été placée entre deux électrodes en acier inoxydable en appliquant une pression d'à peu près  $3\text{kg}/\text{cm}^2$ .

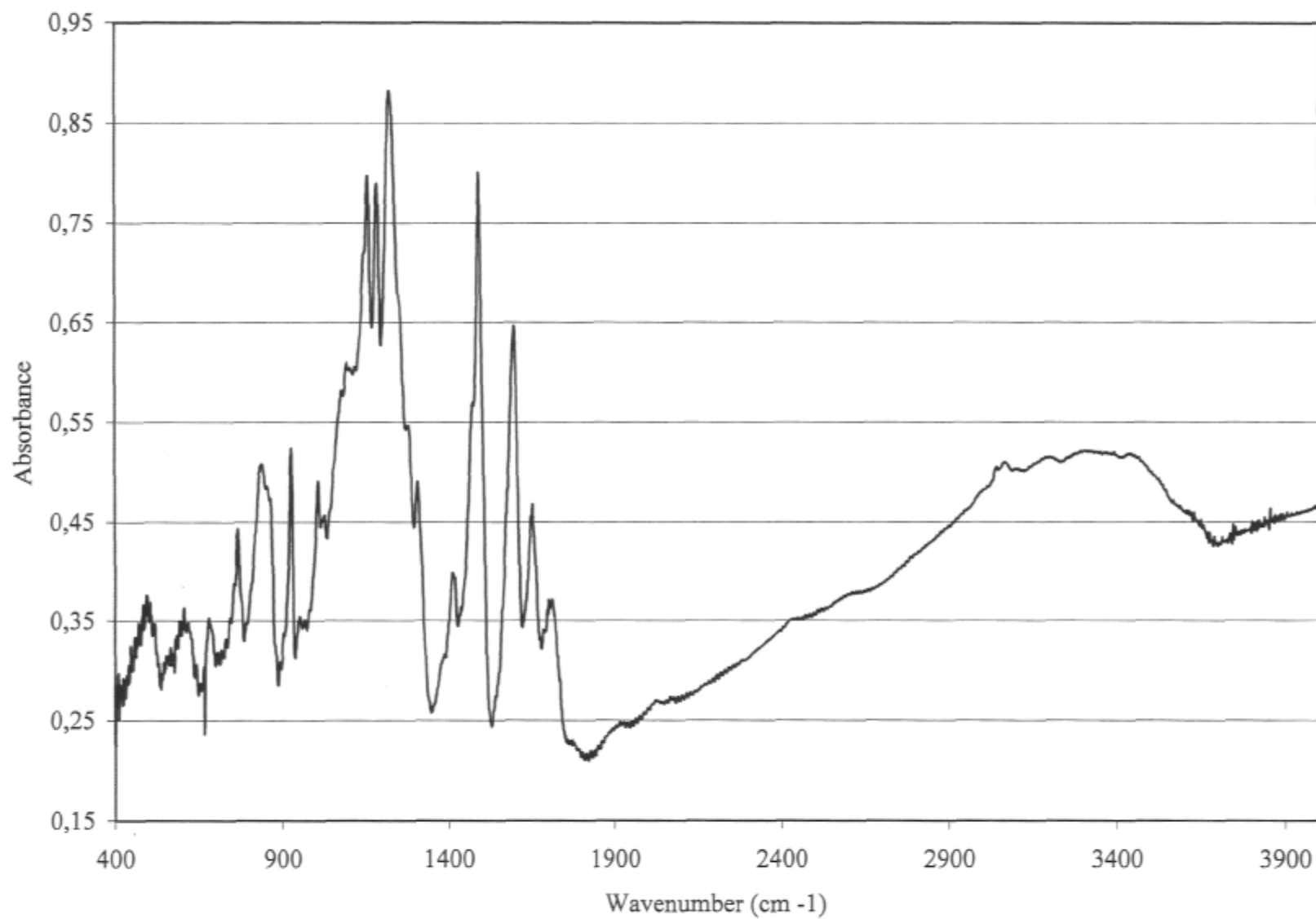


Figure 4.11 Spectre FTIR du SPEEK pur traité à 250°C



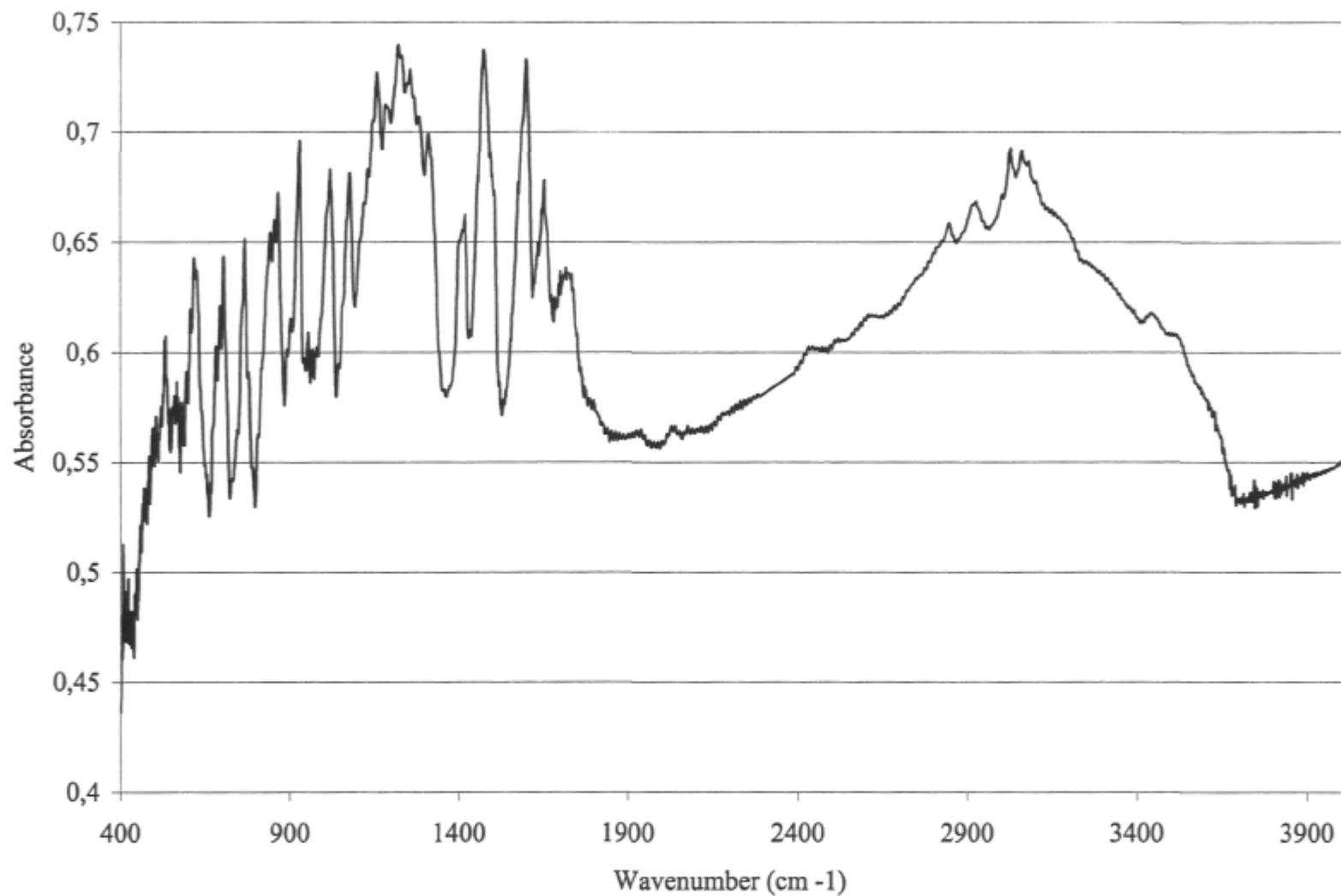


Figure 4.12 Spectre FTIR du SPEEK pur traité à 100°C

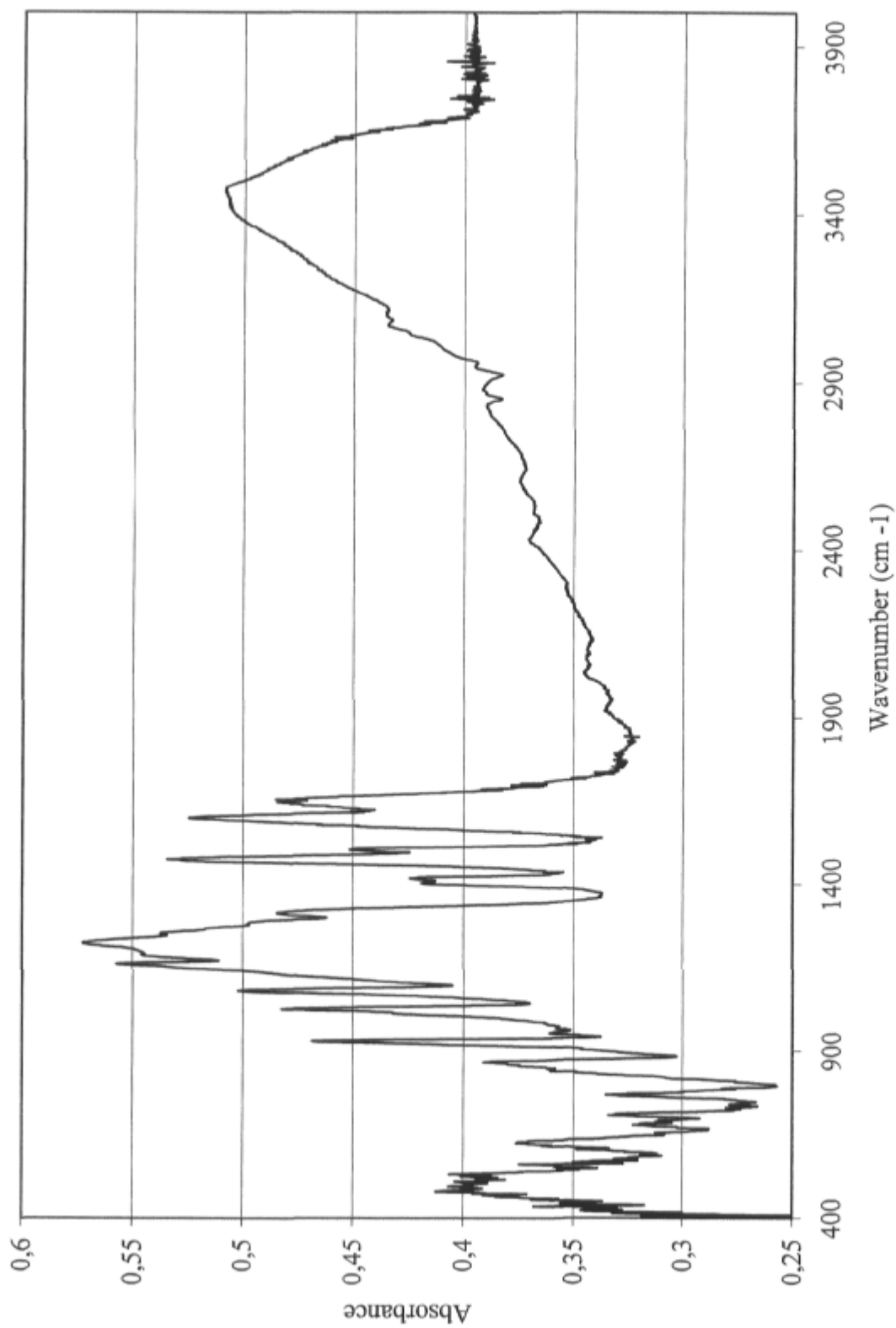


Figure 4.13 Spectre FTIR du SPEEK-Na pur traité à 250°C

Tableau 4.8. Dépendance entre le degré de sulfonation et des conditions pendant production des membranes de 100% SPEEK et 100% SPEEK-Na

SPEEK/PI (rapport massique)	T séchage (°C)	Degré de sulfonation du mélange (DS) (%)	SPEEKNa/PI (rapport massique)	T séchage (°C)	Degré de sulfonation du mélange (DS) (%)
100/0	250	32,3	100/0	250	84,3
100/0	100	79,7	100/0	60	86,8

#### 4.7. Détermination de l'épaisseur des membranes :

La valeur de l'épaisseur effective de la membrane est reliée à la perméabilité (P) selon l'équation 3 dans le chapitre 2.7.1. D'après cette équation la relation entre ces deux valeurs est directe et c'est pourquoi la détermination précise de l'épaisseur effective de la membrane est très importante. Pour éviter les erreurs, nous avons utilisé deux méthodes afin de comparer les résultats obtenus.

##### 4.7.1. Par calcul

D'après les résultats donnés aux tableaux 4.9 à 4.11, la variation dans les valeurs d'épaisseur effective est indépendante du pourcentage des composants. Les conditions de fabrication de toutes les membranes ont été identiques et leurs valeurs dépendent probablement de la viscosité et de la quantité de solution utilisée pour la fabrication des membranes. La vitesse de la plaque tournante et la durée de la rotation de cette plaque peuvent avoir une influence sur l'épaisseur effective de membrane. Les membranes sont hygroscopiques ce qui peut aussi avoir une forte influence sur les résultats finals et c'est pourquoi on a essayé de minimiser le temps entre l'exposition de l'échantillon à l'air ambiant et la pesée.

Tableau 4.9. L'épaisseur effective des membranes planes fabriquées à 250°C sous azote avec différents pourcentages en SPEEK et PI déterminé par calcul

SPEEK/PI (rapport massique)	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )
0 : 100	35,0
21 : 79	21,0
48,7 : 51,3	27,4
50,7 : 49,3	25,3
80 : 20	34,8
100 : 0	22,4

Tableau 4.10. Épaisseur effective des membranes planes de SPEEK pur déterminée par le calcul

Température de traitement thermique (°C)	Conditions de fabrication	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )
100	Sous l'air	15,5
200	Sous l'azote	38,4
250	Sous l'azote	22,4

Tableau 4.11. Épaisseur effective des membranes planes avec différents pourcentages en SPEEK-Na et PI déterminée par calcul

SPEEK-Na/PI (rapport massique)	Température de traitement thermique (°C)	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )
100 : 0	250	25,0
50 : 50	250	32,6
20 : 80	250	36,7
10 : 90	250	41,4

#### 4.7.2. À l'aide du vernier

Les résultats obtenus à l'aide du vernier sont assez exacts car ils sont déterminés à l'aide d'un appareil qui possède une précision assez grande ( $10^{-5}$  m). Pour éviter les erreurs pendant la détermination de l'épaisseur, l'expérience était répétée plusieurs fois, alors que la dimension des morceaux coupés qui étaient utilisés pour l'expérience était presque identique. On s'est assuré que les conditions expérimentales pour les répétitions étaient identiques. Les résultats de ces expériences sont présentés comme moyennes arithmétiques.

Tableau 4.12. Épaisseur effective des membranes planes déterminée à l'aide du vernier pour différents pourcentages en SPEEK et PI

SPEEK/PI (rapport massique)	Épaisseur ( $\mu$ )
0 : 100	35
21 : 79	21,6
48,7 : 51,3	27,7
50,7 : 49,3	26,2
80 : 20	33,9
100 : 0	21,9

Tableau 4.13. Épaisseur effective déterminée à l'aide du vernier pour les membranes de SPEEK pur

Température de traitement thermique (°C)	Conditions de fabrication	Épaisseur ( $\mu$ )
100	Dans l'air	15,7
200	Sous l'azote	39,3
250	Sous l'azote	21,9

Tableau 4.14. Épaisseur effective des membranes planes avec différents pourcentages en SPEEK-Na et PI, déterminée à l'aide du vernier

SPEEK-Na/PI (rapport massique)	Température de traitement thermique (°C)	Épaisseur ( $\mu$ )
100 : 0	250	25,5
50 : 50	250	33,1
20 : 80	250	36,2
10 : 90	250	41,1

Tableau 4.15. Différence entre les valeurs d'épaisseurs déterminées par calcul et à l'aide du vernier pour les membranes planes avec différents pourcentages en SPEEK et PI fabriquées à 250°C

SPEEK/PI (rapport massique)	Erreur relative (%)
0 : 100	0
21 : 79	2,8
48,7 : 51,3	1,1
50,7 : 49,3	3,4
80 : 20	2,6
100 : 0	2,2

Tableau 4.16. Ecart d'épaisseur déterminée par calcul et à l'aide de vernier pour les membranes fabriquées de 100% SPEEK

Température de traitement (°C)	Conditions de fabrication	Ecart (%)
100	Sur l'air	2,2
200	Sous l'azote	2,3
250	Sous l'azote	1,3

Tableau 4.17. Ecart entre les valeurs d'épaisseurs déterminées par calcul et à l'aide du vernier pour les membranes planes avec différents pourcentages en SPEEK et PI traitées à 250°

SPEEK-Na/ PI (rapport massique)	Ecart (%)
100 : 0	1,9
50 : 50	1,5
20 : 80	1,4
10 : 90	0,7

En résumé, on estime que les valeurs obtenues au moyen des deux mesures de détermination d'épaisseur des membranes sont presque identiques. L'erreur relative entre les valeurs déterminées par calcul et à l'aide du vernier est de moins de 5%. Cette erreur a été calculée d'après l'équation 19( Chapitre 3.10.2). La cause des différences peut être cherchée dans l'hygroscopicité des membranes pendant la détermination de l'épaisseur par calcul, alors que la dimension des échantillons a une influence directe sur les résultats finals.



## 4.8. Miscibilité :

### 4.8.1. SPEEK-PEI

Les résultats obtenus et qui sont présentés au Tableau 4.18 montrent que la miscibilité entre le SPEEK et le PEI dépend du rapport de pourcentage massique entre ces deux polymères et elle augmente avec une diminution du pourcentage massique de SPEEK et du degré de sulfonation du SPEEK. Ces résultats sont contraires aux résultats des travaux de Chun et al. (1999). Les mêmes auteurs montrent que la miscibilité dépend d'interactions entre les deux polymères permettant aux molécules d'un des polymères de pénétrer dans l'autre. Ces auteurs avaient montré que ces deux polymères sont complètement miscibles peu importe les pourcentages massiques entre ces deux composés. Ces deux polymères sont aussi miscibles selon l'équation élaborée par Chun et al (1999). Ces solutions devraient être transparentes d'après Karcha et Porter (1993), mais en utilisant simplement une observation visuelle on peut conclure que le mélange de ces deux polymères est opaque sauf pour la solution possédant un rapport de pourcentages massiques de 6 :94 entre le SPEEK et le PEI respectivement.

Une des nombreuses techniques utilisées pour montrer si les polymères sont miscibles est la calorimétrie différentielle à balayage. (Chun et al., 1999 ; Lu et Wiess, 1991; Lu et Wiess, 1992). La valeur de la température de transition vitreuse obtenue par cette technique est reliée à la miscibilité entre les deux polymères. Les membranes qui ont été fabriquées avec la solution transparente sont opaques. Bien que les membranes soient opaques, la technique de la calorimétrie différentielle à balayage a été utilisée pour déterminer la valeur de température de transition vitreuse. Avec cette technique, deux températures de transition vitreuse ont été obtenues, soit 226,0 et 241,1°C. Ce résultat confirme que ces deux polymères ne sont pas miscibles.

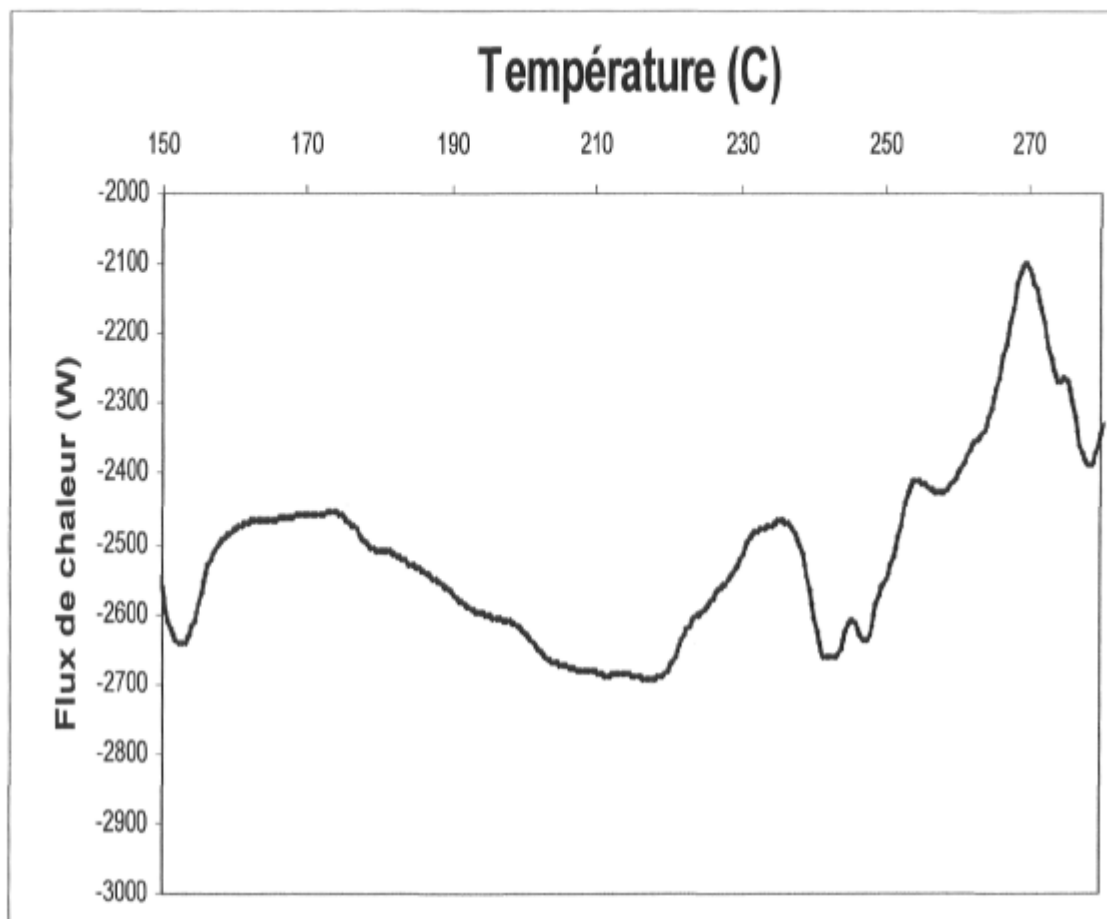


Figure 4.14. Courbe de DSC d'un mélange contenant 6% SPEEK et de 94% PEI

Un des facteurs qui influencent la température de transition vitreuse est le degré de sulfonation. Ces deux polymères devraient être miscibles indépendamment du degré de sulfonation (Karcha et Porter, 1993) sauf que le SPEEK avec un degré de sulfonation bas doit être précédemment chauffé pour qu'il puisse être miscible dans le solvant. Le degré désulfonation du mélange du SPEEK utilisé dans cette expérience n'était pas déterminé mais ce polymère a été complètement miscible dans le solvant NMP à la température de la pièce ce que signifie que son degré de sulfonation est élevé avec une valeur d'au moins 72% (Jin et al., 1985). Selon des observations de Karcha, 1993, le SPEEK aurait du avoir un degré de sulfonation élevé pour qu'il soit complètement miscible dans le PEI. Ce n'est pas ce qui ne fût observé dans nos

laboratoires. Nos résultats sont donc contraires à ce qui est habituellement rapporté dans la littérature.

Le polyétherimide (PEI) est un polymère très hydrophobe et il se dissout dans l'eau. (Brandurp et Immergut, 1989). En ajoutant un polymère hydrophile comme le SPEEK, la perméabilité de ces membranes augmente comme il a déjà été montré par Cranford et al. (1995) qui ont fabriqué des membranes à partir de solutions qui contiennent du PEI(hydrophobe) et du polyvinylpyrrolidone (PVP). Cette expérience a été faite pour améliorer la perméabilité des membranes fabriquées avec du PEI en le mélangeant avec le SPEEK. Le problème de la miscibilité a rendu impossible l'utilisation de ces membranes pour le test de perméabilité parce que la structure de ces membranes n'est pas homogène et comme telles elles ne peuvent pas être utilisées pour séparer le mélange contenant de soit de l'eau et un acide ou alcool .

Tableau 4.18. Miscibilité entre le SPEEK et le PEI

SPEEK : PEI % massique	Miscibilité
94 :6	Non miscible
80 :20	Non miscible
44 :56	Non miscible
18,2 :81,8	Non miscible
10,4 :89,6	Miscible partiellement
6 :94	Miscible

La solution contenant de SPEEK et de PEI en pourcentage massique de 10,4 et 89,6 respectivement a été complètement transparente, mais les membranes fabriquées de cette solution étaient opaques.

#### 4.9. Perméabilité et sélectivité des membranes avec différents pourcentages de : 4.9.1. SPEEK et PI

La Figure 4.17 montre les résultats de perméabilité et sélectivité pour le mélange eau/acide acétique pour les membranes fabriquées avec différents pourcentages de SPEEK et PI en fonction du degré de sulfonation.

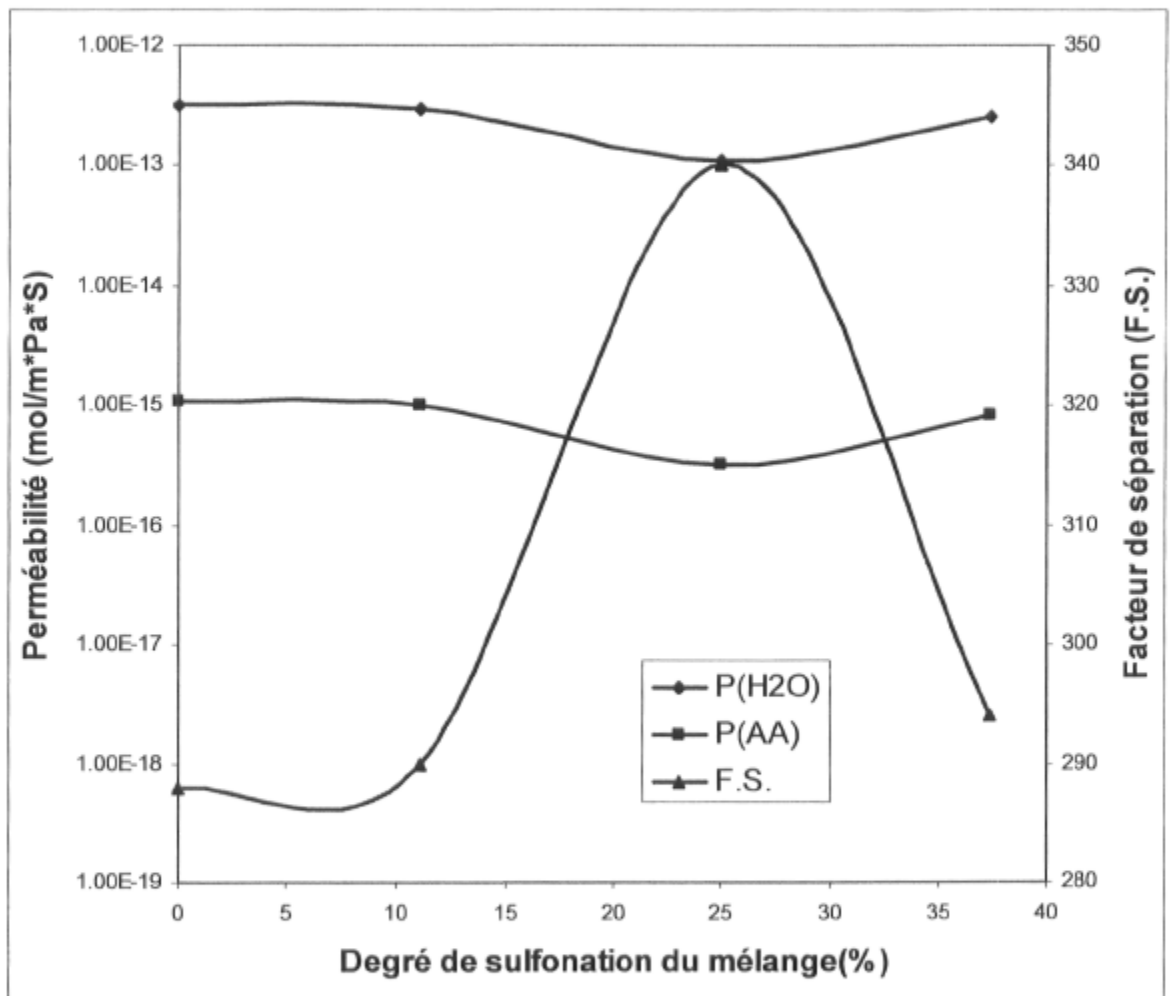


Figure 4.15. Perméabilité et facteur de séparation de membranes pour le mélange eau/acide acétique avec différents pourcentages de SPEEK et PI en fonction du degré de sulfonation

(P (H<sub>2</sub>O)- perméabilité de l'eau; P acide acétique (AA)- perméabilité d'acide acétique; FS -facteur de séparation

Les membranes fabriquées de PI sont considérées comme hydrophobes. Pour améliorer leur performance en terme de sélectivité, on a appliqué une simple modification dans la composition de la solution polymérique qui consiste en l'ajout d'un polymère hydrophile (SPEEK). Le résultat de cette opération, d'après la Figure 4.17, est une légère baisse de perméabilité et une augmentation importante de la sélectivité.

Le mélange gazeux qui a été séparé contient de l'eau dans une proportion massique de 90% et seulement 10% d'acide acétique. Cette quantité élevée de molécules d'eau diminue les interactions électrostatiques entre certaines molécules d'eau et les groupes  $-SO_3H$  de la membrane. Dans cette situation, les interactions provoquées par des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau deviennent graduellement le facteur dominant qui influence le comportement supplémentaire d'absorption de la membrane comme cela est confirmé par les résultats au Tableau (4.5.). En général, une solubilité élevée a une influence très importante sur la perméabilité. Cette solubilité rend les chaînes de polymères plus flexibles et aboutit à une perméabilité accrue (Molder,1990). D'après cette théorie et les résultats obtenus pour l'absorption d'eau et d'acide acétique, il était attendu que la perméabilité augmenterait mais elle a plutôt montré une légèrement diminution. On suppose que cette diminution est provoquée par la diminution du coefficient de diffusivité de l'eau à travers la membrane. Lokhwuanwale et al.,(1995) ont montré que le coefficient de diffusion d'eau diminue avec une plus forte densité des chaînes de polymères. Huang et al. (2001,a) ont démontré que le comportement de diffusion de différents produits dans la matrice de la membrane dépend fortement de la densité des groupe  $-SO_3H$  présents.

Les résultats expérimentaux ont montré que la teneur en composés organiques (matière carbonée) peut être réduite à moins de 140 ppm dans le perméat, ce qui correspond à une pureté de l'eau de 99,96% du perméat après la séparation par la membrane. Les résultats de perméabilité obtenus montrent que les membranes constituées de SPEEK-PI possèdent une forte affinité pour l'eau

L'augmentation de la perméabilité de l'eau à travers la membrane et surtout une diminution de la perméabilité à l'acide acétique, visibles en comparant les membranes de PI pur et celles comportant de différents pourcentages de SPEEK et PI en fonction de leur degré de sulfonation, a pour conséquence une augmentation du facteur de séparation.

Pour observer l'intérieur d'une membrane, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée suite à un clivage cryogénique. Les pores sont clairement visibles et il est possible de déterminer la grandeur de ces pores qui affectent directement les performances d'une membrane. Les micropores sont arrangés sous forme de sphères reliées par des canaux, tel que montré à la Figure 4. 18

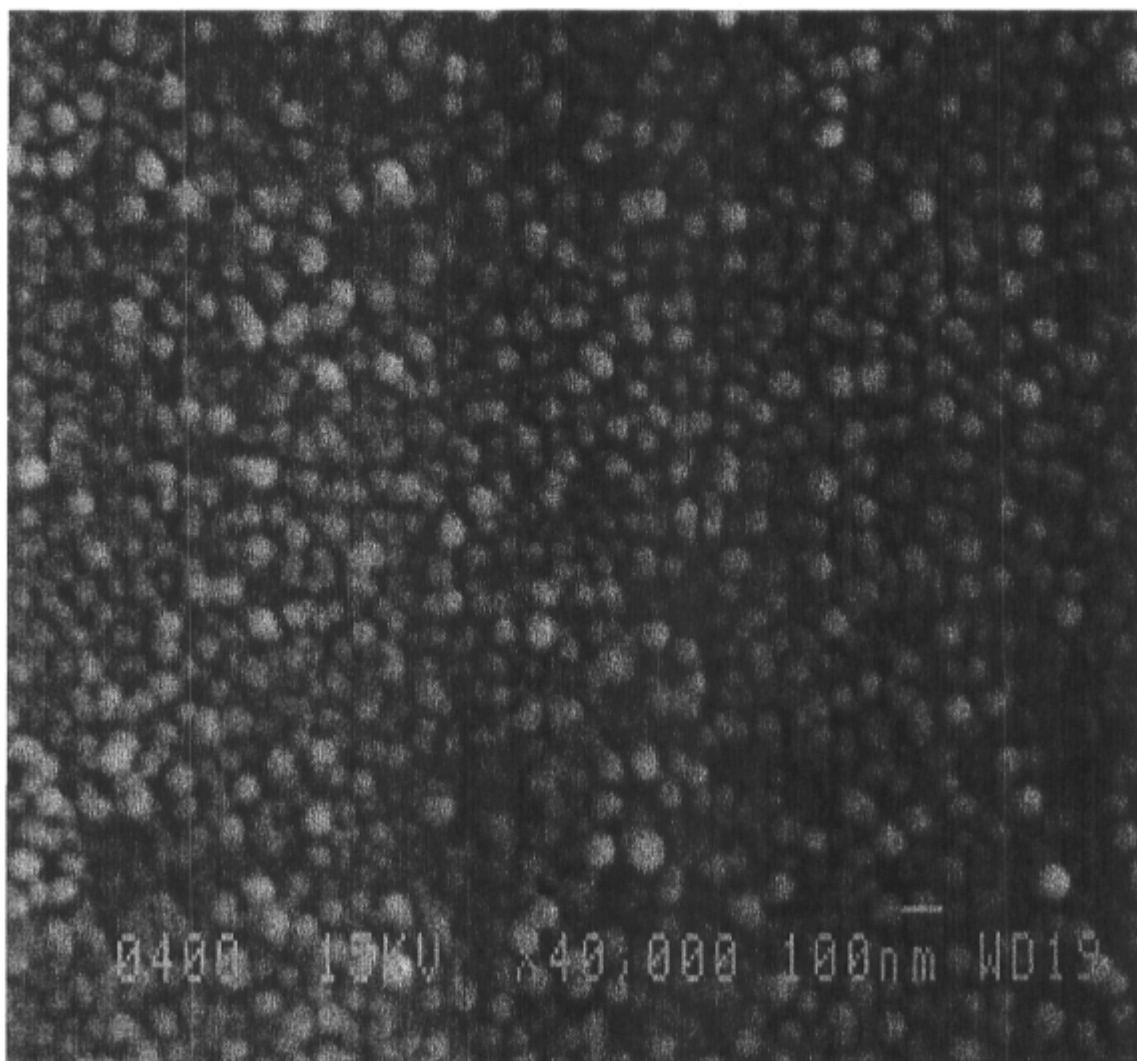


Figure 4.16. Section intérieur<sup>e</sup> de membrane de 80% SPEEK traité à 250°C

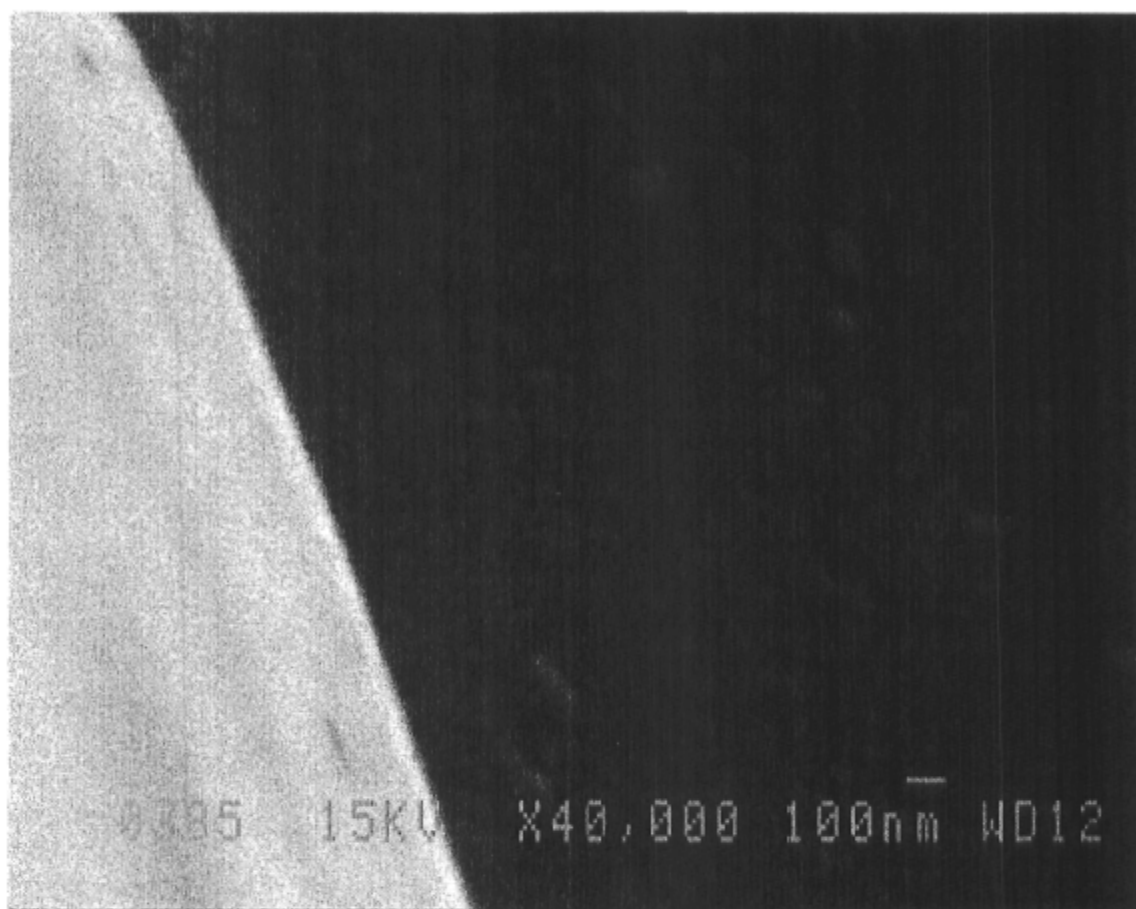


Figure 4.17. Section intérieur de la membrane de 100% SPEEK traité à 250°C

Pour déterminer la surface spécifique des membranes, deux essais de BET ont été effectués. Le premier consistait en l'adsorption d'azote à 77°K. Dans notre cas, l'adsorption d'azote était extrêmement faible, ce qui indique la présence de micropores très étroits (diamètre  $\geq 1\text{nm}$ ) à 77°K. Donc, durant cet essai d'adsorption, l'isotherme réel n'a pas été enregistré et la surface spécifique est sévèrement sous-estimé. Par contre, ce problème n'existe pas avec l'adsorption du dioxyde de carbone à 273°K, qui a été l'autre méthode employée pour déterminer la surface des pores de la membrane. Cette méthode présente toutefois le désavantage de ne pas mesurer la surface hors des micropores très étroits. Pour notre échantillon, l'absorption de  $\text{CO}_2$  a été importante, signifiant une forte présence de micropores, avec une surface spécifique d'environ  $130\text{ m}^2/\text{g}$ . Puis que le test à l'azote n'a pas été concluant, on peut déduire que le diamètre des pores est égal ou inférieur à 1 nm. D'après le responsable



de l'appareil, une estimation raisonnable de la surface spécifique hors des pores serait de l'ordre de  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ces résultats indiquent que les échantillons avaient des micropores très étroits. La combinaison de ces deux méthodes est donc conseillée pour toute étude qui pourrait suivre.

#### 4.9.2. SPEEK-Na et PI

On retrouve à la Figure 4.19 les résultats de perméabilité et le facteur de séparation pour les mélanges eau/acide acétique pour les membranes avec différents pourcentages massiques de SPEEK-Na et PI en fonction du degré de sulfonation, variant entre 0 et 45. La capacité d'absorption d'acide acétique et d'eau est affectée par le degré de sulfonation tel que montré dans au Tableau 4.5. Le degré de sulfonation des membranes a été sélectionné afin d'éviter la dissolution de celles-ci, c'est à dire des valeurs inférieures à 80%. En effet, si le degré de sulfonation du SPEEK-Na est plus élevé que 80% les membranes deviennent solubles dans l'eau. Puisque la capacité d'absorption de l'acide acétique et de l'eau par des membranes de SPEEK est plus élevée que celle du polymère SPEEK-Na les résultats de perméabilité et de facteur de séparation d'eau et d'acide acétique devraient être inférieurs à ceux obtenus par les membranes de SPEEK. La légère diminution de perméabilité du SPEEK-Na pourrait s'expliquer par la diminution du coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane. Ce comportement du coefficient de diffusion est contraire aux résultats trouvés par Huang et al (2001a). Les membranes fabriquées de SPEEK-Na montrent de bons résultats pour la perméabilité mais ne démontrent pas les mêmes performances pour les propriétés de séparation en comparaison des membranes fabriquées de SPEEK.

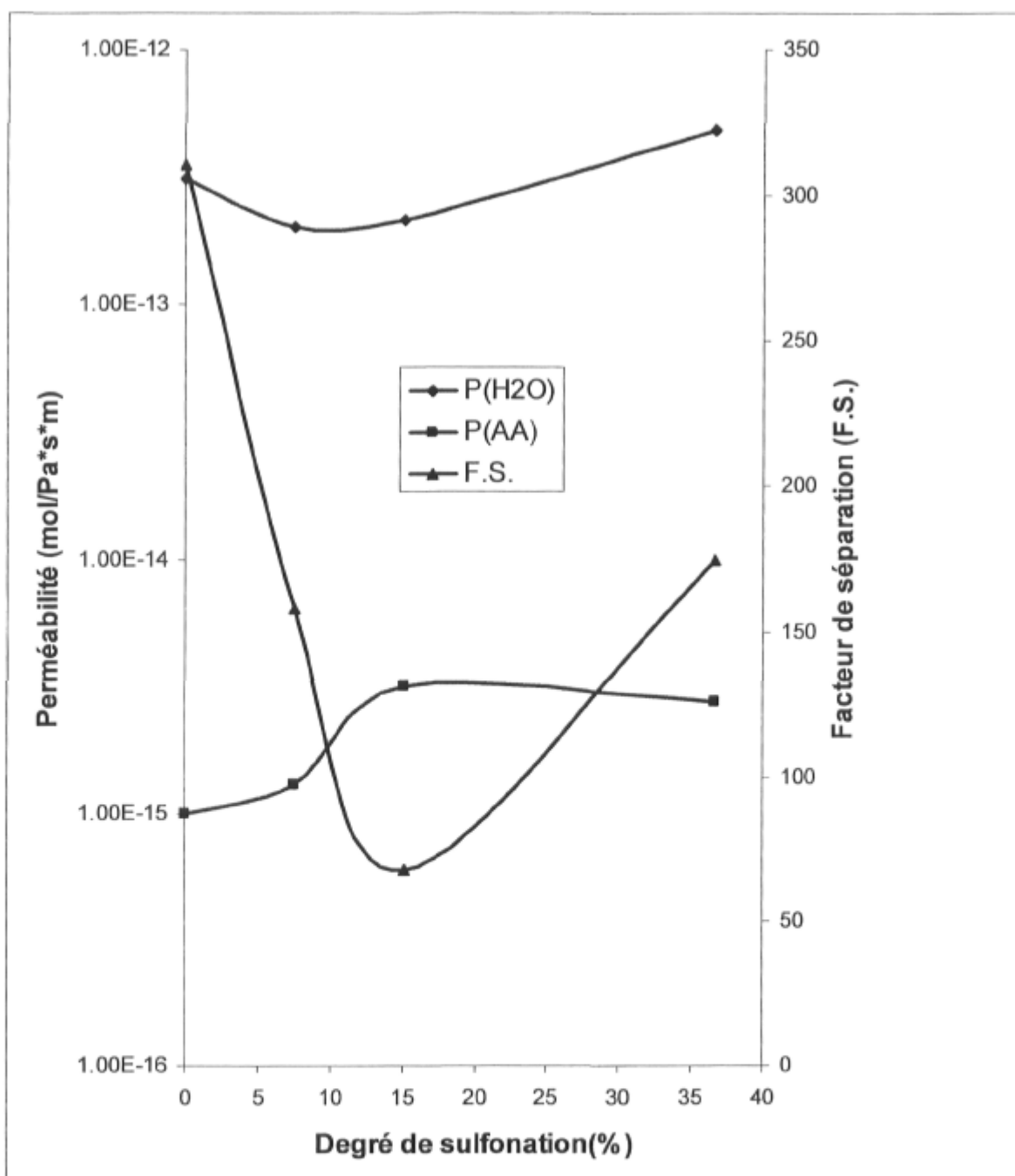


Figure 4.18. Perméabilités et facteur de séparation de mélange gazeux H<sub>2</sub>O / acide acétique à 10% d'AA en masse de membranes avec différents pourcentages de SPEEK-Na et PI en fonction du degré de sulfonation

La Figure 4.21 montre la section d'une membrane de SPEEK neutralisée et traitée à 250°C. La section de cette membrane est semblable à la membrane montrée à la Figure 4.18. Nous pouvons donc voir que l'échange ionique n'a pas d'impact visible sur la morphologie de surface des membranes.

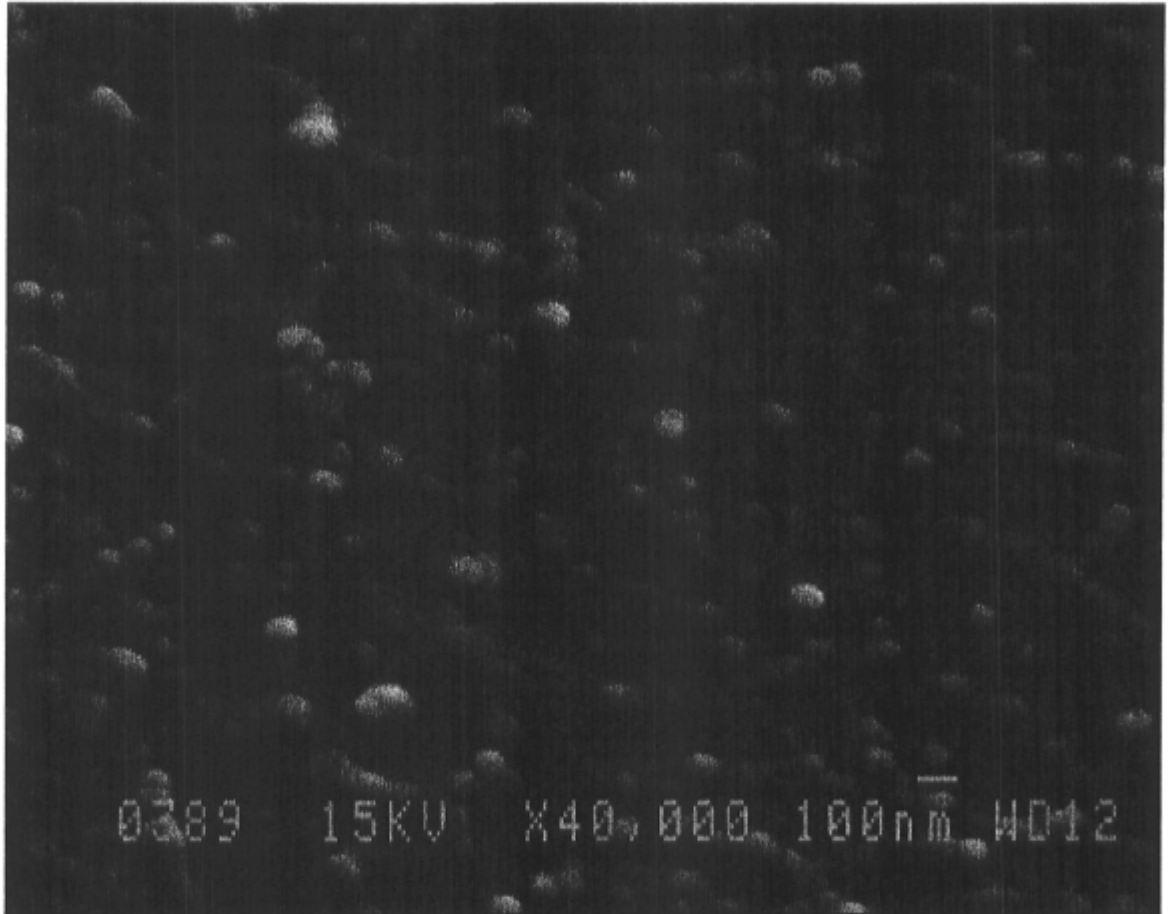


Figure 4.19. Photo prise au microscope à balayage, d'une section de la membrane de SPEEK-Na pur(D.S.=79.1) traité à 250°C

## Chapitre 5

### Conclusion

Ce travail a été effectué dans le domaine de la séparation organo-sélective à l'aide de membranes. À l'échelle industrielle, l'intérêt potentiel de cette méthode pour purifier les effluents aqueux acides de la pyrolyse sous vide d'écorces contenant une proportion importante de produits organiques est évident. Ici, le rapport massique entre l'eau et l'acide acétique utilisée pour les tests de perméabilité est semblable à celui retrouvé dans le processus industriel, bien que le mélange soit plus simple. Les résultats obtenus avec le composé modèle, l'acide acétique, sont toutefois très encourageants. Les membranes ont été fabriquées en modifiant le rapport massique entre le SPEEK et le PI dans un premier temps, et puis les mélanges SPEEK-Na et PI furent aussi étudiés.

La caractérisation de ces membranes a montré que l'ensemble des propriétés (propriétés physiques, sélectivité, etc.) est déterminé par le degré de sulfonation. Il a été montré que le degré de sulfonation dépend des conditions de fabrication telles que la température de traitement des membranes, la composition de l'atmosphère et le temps de réaction. En vertu de son importance capitale, le degré de sulfonation a été déterminé au moyen de deux techniques : l'analyse élémentaire et la méthode de dosage.

L'augmentation du degré de sulfonation dans le mélange de fabrication de membranes est suivie selon les résultats obtenus par l'augmentation de la masse

volumique, de la température de transition vitreuse, de la capacité d'absorption d'acide acétique et surtout celle de l'eau.

Les membranes produites à partir du SPEEK et du PI possèdent une capacité d'absorption de l'eau et d'acide acétique supérieure à celles des membranes produites à partir du SPEEK-Na et de PI. Les membranes de SPEEK-Na montrent par contre une stabilité thermique plus élevée que les membranes de SPEEK et PI.

Les résultats de l'analyse thermique différentielle (DSC) ont montré que les membranes constituées à 100% de SPEEK-Na traitées à 250°C et 60°C possèdent une stabilité thermique plus élevée que les membranes constitués de 100% SPEEK et traitées à 250°C et 100°C. Il a été remarqué que le degré de sulfonation des membranes SPEEK-Na pur ne dépend pas de la température de traitement thermique, alors que les membranes fabriquées de SPEEK pur montrent une plus grande dépendance à la température de traitement thermique.

La comparaison des résultats obtenus pour la caractérisation des membranes de PI pur et de celles modifiées par l'ajout de SPEEK, ces dernières présentent les attributs suivants :

- Une augmentation de capacité d'absorption d'acide acétique et surtout d'eau
- Une augmentation importante de la sélectivité de la séparation de l'eau
- Une légère baisse de la perméabilité de l'eau et de l'acide acétique due à une baisse du coefficient de diffusion d'eau et d'acide acétique

Pour les membranes constituées de SPEEK-Na et de PI, une amélioration des performances des membranes était espérée, mais les résultats ont montré que la perméabilité diminue et que la sélectivité de ces membranes montre une tendance similaire.

Les techniques de FTIR et de DTG ont été utilisées pour montrer que le polymère à la base des membranes de PI n'était pas complètement imidifié. Il est possible d'utiliser la perte de poids pour déterminer le degré d'imidification de ce polymère.

D'après plusieurs auteurs, les polymères SPEEK et PEI sont miscibles en toutes proportions. Dans notre cas, la miscibilité dépend du rapport massique entre les deux polymères. Finalement, la membrane qui a été fabriquée avec un mélange complètement miscible devient opaque après le séchage. Cette membrane est inutile pour les buts visés car elle ne possède pas la morphologie requise.

L'originalité de ce projet est l'utilisation pour la première fois de mélange du SPEEK et PI et aussi SPEEK-Na et PI pour la production des membranes. Ces membranes montrent une absorption d'eau et d'acide acétique ainsi qu'une perméabilité élevée. Elles possèdent aussi une résistance thermique très élevée.

Il serait intéressant pour des études ultérieures de faire des membranes tubulaires pour comparer les différences entre la sélectivité, de même que d'évaluer la différence de volume traitable entre ces deux méthodes. Il serait également possible d'aller plus loin dans l'analyse structurale des membranes par SEM, TEM ou autre méthode d'analyse de surface et/ou de composition. Les propriétés thermiques pourraient aussi être améliorées et mériteraient un programme de recherche plus élaboré.

## Bibliographie

- Aminabhavi, T.M., Shanthamurthy Aithal, U. Shukla, S.S., An overview of the theoretical models used to predict transport of small molecules through polymer membranes, in *IMS-Rev. Macromol. Chem.Phys.*, **28 # 3-4**, 1988 pp. 421-474
- Aroald, C., Assink, R.A., Development of sulfonated polysulfone membrane for redox flow batteries, *J Membr Sci*, **38**, pp.71-83, 1988
- Bailly, C., Williams, J.D., Karasz, F.E., MacKnight, D.J., The sodium salts of sulphonated poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK): Preparation and characterization, *Polymer*, 1987, **28**, pp.1009-1017
- Baise, A.I., *J.Appl Polym Sci.*, **32**, 1986 pp.4043-4060
- Baker, R.W., Cussler, E.L., Eykamp, W., Koros, W.J., Riley, R.L., Strathmann, H., Membrane separation systems : recent developments and future directions, Noyes Data Corporation, 1991, II, chapitre 1, pp.100-150
- Bechac, J.P., Boutin, P., Mercier, B., Nuer, P., *Traitements des eaux usées*, Eyrolles, Paris, 1984, pp.202-212
- Bellamy, L.J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 1966, pp
- Bessonov, M.I., Kuznetsov, N.P., Koton, M.M., The transition temperatures for aromatic polyimides and physical foundations of their chemical classification, *Polymer Science U.S.S.R.*, **20**, 1977, pp. 391-400
- Bessonov, M. I., Koton, M.M., Kudryavtsev, V.V., Laius, L.A., *Polyimides-Thermally Stable Polymers*, Plenum; New York, 1987
- Bishop, M.T., Karasz, F.E., Russo, P.S., Solubility and Properties of a Poly(aryl ether ketone) in Strong Acids, *Macromolecules*, 1985, **18**, pp.86-93
- Bottino, A., Capannelli, G., Imperto, A. and Munari, S., Ultrafiltration of hydrosoluble polymers. Effect of operating conditions on the performance of the membrane, *Journal Membrane Science*, **21**, 1984 pp. 247-267
- Bower, G.M. and Frost L.W, *Aromatic Polyimide*, *Journal of Polymer Science: Part A*, **1**, 1963, pp. 3135-3150

- Brandrup, J., Immergut, E.H., polymer Handbook, 3<sup>e</sup> édition, J.Wiley & Sons, New-York, 1989, pp.VII-379-VII-407
- Brekner, M.J., Feger, C., Journal Polymer Science, Polym. Chem., Ed., 1987, **25**, pp. 2005
- Chang, J.H., Park, K., Lee, S.M., Buem, J.O., Two step Thermal Conversion from Poly(amic acid) to Polybenzoxazole via Polyimide: Their thermal and Mechanical Properties, Journal of Polyimide Science: Part B: Polymer Physics, **38**, 2000, pp. 2537-2545
- Chen, K.M., Ho, S.M., Wang, T.H., King, J.S., Chang, W.C., Cheng, R.P., Hung, A., Effect of imidization temperature on properties of polyimide films, Journal of Applied Polymer Science, 1993, **48**, pp. 291-297
- Chiang, W.Y., Hu, C.M., Separation of Liquid Mixtures by Using Polymer Membranes . I. Water-Alcohol Separation by Pervaporation through PVA-g-MMA/MA Membrane, Journal of Applied Polymer Science, **43**, 1991, pp.2005-2012
- Chung, H., Yungil, J., Haksoo, H., The Effect of Curing on the Residual stress Behaviour of Polyimide Thin Films, Journal of Applied Polymer Science, **74**, 1999, pp. 237-248
- Chun, Y.S., Kwon, H.S., Kim, W.N., Yoon, H.G., Compatibility Studies of Sulfonated Poly(ether ether ketone)-Poly(ether imide)-Polycarbonate Ternary Blends, Journal of Applied Polymer Science, 2000, **78**, pp.2488-2494
- Chun, Y.S., Lee, H.S., Jung, H.C., Kim, W.N., Thermal Properties of Melt-Blended Poly(ether ether ketone) and Poly(ether imide), Journal of Applied Polymer Science, 1999, **72**, pp.733-739
- Costello, M. and Koros, W.J., Thermally Stable Polyimide Isomers for Membrane- Based Gas Separation at Elevated Temperature, Journal of Applied Polymer Science. Part B: Polymer Physics, **33**, 1995, pp.135-146
- Cranford, R., Roy, C., Matsuura, T., Vapour permeation applied for the separation of water from organic compounds and gases using asymmetric polyetherimide/polyvinylpyrrolidone hollow fibers, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Juillet 1995



- Culp,R.L., Wesner,M.G.,Culp,G.L.,Handbook of Advanced waste water treatment, Van Nostrand Reinhold company, New-York, 1978, pp.166-248
- Demolins,E., Ultrafiltration membrane systems for small communities, Engineering and operation section dans Proceedings of the American Water Works Association Annual Conference, Vancouver,C.B., 1992, pp.173-186
- Domingo,G.,M., Fernandez,M.,I, Lopez,G.J.,Moreno,C.C.,Prados,R.M., The dynamic adsorption of several hydrocarbons on active carbons, J.Coll.Interf.Sci.,1990,136,pp.160-167
- Dubinin,M.M., Polyakov,N.S.,Kataeva,L.L., Basic properties of equations for physical vapour adsorption in microspore distribution, Carbon, 1991,29,pp.481-488
- Edwards, W.M and Robinson, I.M U.S.Pat. 2,710,853,1955
- Edwards, W.M and Robinson, I.M U.S.Pat. 2,867.609, 1959a
- Edwards, W.M Brit. Pat, 898,651, 1959
- Edwards, W.M. U.S.Pat, 3,179,164, 1965a
- Edwards, W.M. U.S.Pat, 3,179,637, 1965b
- Ehlers, F.L., Fisch, K.R., Powell, W.R., Thermal Degradation of Polymers with Phenylene Units in the Chain. IV Aromatic Polyamides and Polyimides, Journal of Polymer Science: Part A-1, 1970, **8**, pp.3511-3527
- Feger, C., Polym. Eng.Sci.,1989, **29**, pp. 347 Brekner, M.J., Feger, C., Journal Polymer Science, Polym. Chem., Ed.,1987, **25**, pp. 2005
- Feng, X., Sourirajan, S., Tezel, H., Matsuura, T., Separation of organic vapour from air by aromatic polyimide membranes, Journal of Applied Polymer Science, **43**, 1991, pp.1071-1079
- Ginsberg, R. and Surko, J.R., in Polyimides, K.L. Mittal, Ed. Plenum, New York, **vol.1**, 1984, pp. 237-248
- Gref, R., Nguyen, Q.T., Schaetzel, P.,Néel, J., Transport Properties of Poly-9-vinyl alcohol) Membranes of Different Degrees of Cristallinity.I. Pervaporation Results, Journal of Applied Polymer Science, **49**, 1993, pp.209-218
- Huang, R.Y.M. and Kim,S.S, Synthesis and transport properties of thin film composite membranes. I Synthesis of poly(phenylene oxide) polymer and its

sulfonation, *Journal of Applied Polymer Science*, **29**, Issue 12, 1984, pp. 4017-4027

- Huang, R.Y.M., *Pervaporation membranes separation processes*, Membrane Science and Technology Series, **1**, Elsevier, Amsterdam, 1991, pp. 115-144
- Huang, R.Y.M., Shao, P., Burns, C.M., Feng, F., Sulfonation of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK), Kinetic Study and Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 2001, pp. 2651-2660
- Huang, R.Y.M., Shao, P., Feng, X., Burns, C.M., Pervaporation separation of water/isopropanol mixture using sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membranes: transport mechanism and separation performance, *Journal of Membrane Science*, 2001a, **192**, 115-127
- Huang, J., Cranford, R.J., Matsuura, T., Roy, C., Development of Polyimide Membranes for the Separation of Water Vapor from Organic Compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **85**, pp. 139-152
- Ishida, H., Willinghoff, S.T., Baer, E., Koenig, J.L., Spectroscopic Studies of Poly [N, N'- bis(phenoxyphenyl) pyromellitimide]. 1. Structure of the Polyimide and Three Model Compounds, *Macromolecules*, 1980, **13**, pp. 826-834
- Jansen, A.E., Verserg, W.F., van Englenburg, B., Hanemaaijer, J.H., ter Meulen, B.Ph., Methods to improve flux during alcohol/water azeotrope separation by vapor permeation, *Journal Membrane Science*, **68**, 1992, pp.229-239
- Jaroniec, M., Madey, R., Choma, J., Enaney, B., Mays, T.J., Comparison of adsorption methods for characterising the microporosity of activated carbons, *Carbon*, 1989, **27**, pp.77-83
- Jin, X., Bishop, M.T., Ellias, T.S. and Karasz, F.E., A Sulphonated Poly(aryl-ether-ether-ketone) , *British Polymer Journal*, **vol.17**, **No.1**, 1985, pp 6492-6499
- Karcha, R.J. Ph.D. Dissertation, Polymer Science and Engineering Department, University of Massachusetts, Amherst, MA, 1990

- Karcha, R.J., Porter, R.S., Miscible Blends of Modified Poly(aryl ether ketones) with Aromatic Polyimides, *Journal of Polymer Science: Part B; Polymer Physics*, 1993, **31**, pp. 821-830
- Koops,G.H., Nolten, J.A.M, Mulder,M.H.V., Smolders ,C.A., Selectivity as a Function of Membrane Thickness: Gas separation and Pervaporation, *Journal of Applied Polymer Science*, **53**, 1994a, pp.1639-1651
- Koops,G.H., Nolten, J.A.M, Mulder,M.H.V.,Schue, F., Integrally Skinned Polysulfone Hollow Fiber Membranes for Pervaporation, *Journal of Applied polymer Science*, **54**, 1994b, pp.385-404
- Kopitzke, R.W., Linkous, C.A., Nelson, G.L., Thermal stability of high temperature polymers and their sulfonated derivates under inert and saturates vapour conditions, *Polymer Degradation and Stability*, 2000,**67**, pp.335-344
- Koros, W.J., Story, B.J., Jordan, S.M, O'Brein, K. and Husk, G.R., Material Selection Considerations for Gas Separation processes; *Polymer Engineering and Science*, **27(8)**, 1987,pp.604-610
- Kruszek, B. and Matsuura, T., effect of metal substitution of high molecular weight sulfonated polypenylene oxide membranes on their gas separation performance, *Journal Membrane Science*, **167**, 2000, pp. 203-216
- Lacey, R.E., Loeb, S., *Industrial Processing with Membranes*, Wiley-Inerscience, 1972, chapitre 13,pp.279-337
- Laius, L.A., Tsapovetsky, M.I., Polyimides, K.L. Mittal ,Ed., Plenum, New york,1981,**1**, pp.295
- Le Chatelier, Bull,Soc.Franc.Mineral, 1887,**10**,203
- Lefebvre,E. et Croue,J.P.; Modification de la matière organique lors des traitements conventionnels de potabilisation ( Change of dissolved organic matter during conventionnal drinking water treatement steps), *Revue des sciences de l'eau*, 1995,**8**,pp.463-479
- Loeb, S., Sourirajan, S., Sea Water demineralization by Means of an Osmotic Membrane, *Advanced in Chemistry Series*, **38**, 1962, pp.117-132

- Lokhandwala, A., Nadakatti, S.M., Stern, S.A., Solubility and Transport of Water Vapor in Some FDA-Based Polyimides, *Journal of Polymer Science: Part: B: polymer Physics*, 1995, **33**, pp.965-976
- Lu, X., Wiess, R.A., Development of Miscible Blends of Polyamide-6 and Manganese Sulfonated Polystyrene Using Specific Interactions, *Macromolecules*, 1991, **24**, pp. 4381-4385
- Lu, X., Wiess, R.A., Relationship between the Glass Transition Temperature and the Interaction Parameter of Miscible Binary Polymer Blends, *Macromolecules*, 1992, **25**, pp.3242-3246
- Mimnemal, L., Van der Zande, J.M., Polyimides, K.L.Mitta, Ed., Plenum, New York, 1984, **1**, pp. 589
- Monette, F., Brière, F.G., Létourneau M, Duchesne, M et Hausler, R.), *Can.J.Civ.Eng.* 2000, **27**, pp.719-734
- Morin, O., J., Membrane plants in North America, *Journal of the American Water Works Association*, 1994(December), pp.42-54
- Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990, 363 pages
- Nakanishi, K., Infrared Absorption Spectroscopy, 1962, pp.28-54
- Numata, S., Fujisaki, K and Kinjo, N., in Polyimides, K.L. Mittal, Ed., plenum, New York, **Vol 1**, 1984, pp.259-270
- Okamoto, K., Tanihara, N., Watanabe, H., Kita, H., Nakamura, A., Kusuki, Y., Nakagawa, K., Vapor permeation and pervaporation separation of water ethanol mixtures through polyimides membranes, *Journal of Membrane Science*, **68**, 1992, pp. 53-63
- Operation Manual TG/DTA, Seiko Instruments Inc., april 1988
- Page, C.A., Fouda, A.E., Tyagi, R., Matsuura, T., Pervaporation Performance of Polyetherimide Membranes Spin- and Dip-coated with Polydimethylsiloxane, in *Journal of Applied Polymer science*. **54**, 1994, pp.975-989
- Perrin, R., Scharff, J.P., *Chimie industrielle*, 1999, pp. 1029
- Pretch, E., Simon, W., Seibl, J., Clerc, T., Spectral data for structure determination of organic compounds, 1989, pp.1-165

- Rhim, J.W., Sohn, M.Y., Joo, H.J., Lee, K.H., Pervaporation Separation of Binary Organic-Aqueous Liquid Mixtures Using Crosslinked PVA Membranes. I. Characterization of the Reaction between PVA and PAA' *Journal of Applied Polymer Science*, **50**, 1993, pp.679-684
- Rhim, J.W., Sohn, M.Y., Lee, K.H., Pervaporation Separation of Binary Organic-Aqueous Liquid Mixtures Using Crosslinked PVA Membranes. II. Phenol Water Mixtures, *Journal Applied Polymer Science*, **52**, 1994, pp.1217-1222
- Sander, U., Janssen, H., Industrial application of vapour permeation , *Journal of Membrane Science*, **61**, 1991, pp.113-129
- Schaner, J., Kopour, P. and Vacik, J., The Preparation of ultrafiltration membranes from a moderately sulfonated poly(Oxy(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene)), *Journal Membrane Science*, **29**, 1986, pp.169-175
- Shibuya, N., Porter, R.S., A kinetic study of PEEK sulfonation in concentrated sulfuric acid by ultraviolet-visible spectroscopy, *Polymer*, 1994, **35**(15), pp.3237-3244
- Sekkak, N., Mas, A., Berrada, M., El Harfi, A., Schue, F., Membranes polysulfone et polysulfone modifié pour la deshydratation de l'éthanol par pervaporation, *European Polymer Journal*, 2001, **37**, pp.1543-1551
- Smith, P., Hara, M., Eisenberg, A., In *Current Topics in Polymer Science, II*; Ottenbrite, R.M., Utracki, L.A., Inoue, S., Eds.; Hanser: New York, 1987, pp. 255
- Sroog, C.E., Aromatic Polypyromellitimides from Aromatic Polyamic Acids, *Journal of Polymer Science: Part A*, **3**, 1965, pp.1373-1390
- Sugama, T., Kukacka, L.E., Carciello, N., Cement Hydrate Catalyzed Hydrolysis of Polyimide light Weight Materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, **40**, pp.1857-1870
- Tanihara, N., Tanaka, K., Kita, H., Okamoto, K.I., Nakamura, A., Kusuri, Y., Nakagawa, K., Vapor-Permeation Separation of Water-Ethanol Mixtures by Asymmetric Polyimide Hollow-Fiber Membrane Modules, *Journal of chemical engineering of Japan*, **25**, no. 4, 1992, pp.385-395

- Thorsen, T., Krough, T., Bergman, Removal of Humic Substances with Membranes System: use and experiences Proceeding 1993 Membrane Technology Conference of the AWWA, Baltimore, MD, USA '1993
- Troung T.K.H., Mémoire de Maîtrise, Université Laval, 1968
- Urano, K., Yamamoto, E., Tonegawa, M., Fjie, K., Adsorption of Chlorinated organic Compounds on Activated Carbon from Water Research, 1991, 25, no.12, pp.1459-1464
- Vieth, W.R. and Sladek, K.J., A Model for Diffusion in a glassy Polymer, Journal of Colloid Science, 20, pp.1014-1033 Aroald, C., Assink, R.A., Development of sulfonated polysulfone membrane for redox flow batteries, J Membr Sci, 38, pp.71-83
- Wiesner, M.R., Committee report: Membrane Processes in Potable Water Treatment by AWWA Membrane Technology Research Committee, Journal of the American Water Works Association, 1992( Janvier), pp.59-67
- Wiesner, M.R., Clark, M.M., Malleval, J., Cost Estimates for Membrane Filtration and Conventional Treatment, Journal of the American Water Works Association, 1994(December), pp.33-41
- Will, B., Lichtenthaler, R.N., Comparison of the separation of mixtures by vapor permeation and by pervaporation using PVA composite membrane. II. The binary systems ammonia-water, methylamine-water, 1-propanol-methanol and ternary system 1-propanol-methanol-water, Journal of Membrane Science, 1992, 68, pp.127-131