



**HAL**  
open science

**Fractionnement du poly(oxyde d'éthylène) et du polystyrène avec le mélange supercritique universel CO<sub>2</sub>/éthanol : approche du comportement microscopique et thermodynamique de ces systèmes**

Stéphanie Rey

► **To cite this version:**

Stéphanie Rey. Fractionnement du poly(oxyde d'éthylène) et du polystyrène avec le mélange supercritique universel CO<sub>2</sub>/éthanol : approche du comportement microscopique et thermodynamique de ces systèmes. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1999. Français. NNT : . tel-00007636

**HAL Id: tel-00007636**

**<https://theses.hal.science/tel-00007636>**

Submitted on 3 Dec 2004

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

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

N° d'ordre : 2124

# THESE

PRESENTEE A

## L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Stéphanie REY**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : Chimie des polymères

---

**Fractionnement du poly(oxyde d'éthylène) et du polystyrène avec le mélange supercritique universel CO<sub>2</sub>/éthanol. Approche du comportement microscopique et thermodynamique de ces systèmes.**

---

Soutenue le 11 octobre 1999

Après avis de MM. :

L. COT, Professeur, LPCM – ENSC, Montpellier  
M. ROQUES, Professeur, ENSGTI, Pau

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de MM. :

J. ETOURNEAU, Professeur, ICMCB, Bordeaux I  
Y. GNANOU, Directeur de Recherche, LCPO, Bordeaux I  
M. BESNARD, Directeur de Recherche, LPCM, Bordeaux I  
F. CANSSELL, Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux I  
L. COT, Professeur, LMPM – ENSC, Montpellier  
M. ROQUES, Professeur, ENSGTI, Pau  
J. VECIANA, Professeur, ICMAB, Barcelone

Président  
Rapporteur  
Examineurs

-- 1999 --

*à Emmanuel*

*à mes parents*

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur de l'ICMCB, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour avoir présidé le jury de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs les Rapporteurs, Monsieur L. COT Professeur au LMPM et Monsieur M. ROQUES Professeur à l'ENSGTI, pour avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Y. GNANOU Directeur de Recherche au LCPO, pour avoir soutenu ce travail et pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être membre de ce jury.

Je tiens également à remercier Monsieur J. VECIANA Professeur à l'ICMAB de Barcelone, pour sa participation au jury de cette thèse.

J'adresse ma plus vive sympathie à Monsieur M. BESNARD Directeur de Recherche au LPCM qui a contribué activement à ce travail et qui a participé au jury de cette thèse. Son savoir scientifique, sa gentillesse et son humour ont été précieux durant notre collaboration et la rédaction de ce manuscrit.

Je voudrais remercier particulièrement Monsieur F. CANCELL Directeur de Recherche à l'ICMCB qui a dirigé cette thèse. Ses compétences scientifiques, sa bonne humeur et la confiance qu'il m'a toujours témoignée, m'ont aidée à mener efficacement ce travail, durant ces trois années.

Je voudrais également exprimer toute ma sympathie à T. TASSAING et Ph. LALANNE pour leur aide précieuse, leur soutien et leur contribution scientifique à ce travail.

Je remercie W. ARLT, G. SADOWSKI et S. BEHME qui ont collaboré avec efficacité et gentillesse à ce travail.

Je tiens également à remercier M. SCHAPPACHER, A-F. MINGOTAUD et D. TATON du LCPO qui ont toujours su trouver du temps pour répondre à mes questions ou m'aider.

Mes remerciements vont également à F. BAUDET et F. LAUGERE qui ont contribué à l'avancement scientifique et technique de ce travail durant leur stage.

Je remercie particulièrement Philippe et Patrick qui grâce à leurs conseils et leur amitié m'ont aidée, encouragée et rendu ces trois années très agréables et inoubliables.

Enfin, mes remerciements vont à l'ensemble des membres de l'équipe Fluides Supercritiques que j'ai côtoyé pendant mon séjour au laboratoire, en particulier à Vincent mon colocataire qui m'a supportée et soutenue durant deux ans et également à toutes les autres personnes avec lesquelles j'ai passé de bons moments de rire ou détente.

## Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre 1 : Solubilité et fractionnement de polymères en milieux fluides supercritique</b>	<b>13</b>
<b>1 Introduction .....</b>	<b>21</b>
<b>2 Fluides Supercritiques : définition et propriétés.....</b>	<b>22</b>
2.1 Définition.....	22
2.2 Propriétés.....	24
2.2.1 La masse volumique .....	24
2.2.2 Propriétés de transport : diffusivité et viscosité.....	25
2.3 Solubilité dans les FSC.....	26
2.3.1 Influence de la masse volumique .....	26
2.3.2 Addition d'un cosolvant .....	30
2.4 Conclusion.....	30
<b>3 Solubilité des polymères.....</b>	<b>30</b>
3.1 Aspects thermodynamiques de la solubilité et de la séparation de phases.....	31
3.1.1 Critères de solubilité .....	31
3.1.2 Effet de la température .....	33
3.1.3 Effet de la pression .....	34
3.1.4 Diagrammes de phases (P-T).....	34
3.2 Solubilité des polymères dans les FSC.....	35
3.2.1 Mesure du point trouble.....	36
3.2.2 Détermination du coefficient de partage.....	38
3.3 Modélisation de la solubilité .....	43
<b>4 Fractionnement de polymères.....</b>	<b>46</b>
4.1 Problématique .....	46
4.2 Définition et méthodes .....	47
4.2.1 Fractionnement en voie liquide .....	47
4.2.2 Fractionnement en voie SC.....	49
<b>5 Conclusion.....</b>	<b>55</b>

**Chapitre 2 : Fractionnement de poly(oxyde d'éthylène), de polystyrène et de poly(oxyde d'éthylène)-b-polystyrène linéaires et de différentes architectures par des mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/solvant.....57**

<b>1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>59</b>
<b>2</b>	<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>60</b>
2.1	Choix des polymères et du solvant.....	60
2.2	Appareillage expérimental.....	63
2.3	Mode opératoire .....	64
<b>3</b>	<b>Séparation de polymères linéaires.....</b>	<b>65</b>
3.1	Fractionnement du POE par un mélange binaire supercritique : CO <sub>2</sub> +solvant .....	65
3.1.1	Choix du solvant .....	65
3.1.2	Détermination de la proportion de solvant.....	65
3.2	Fractionnement du PS par un mélange binaire supercritique : CO <sub>2</sub> +solvant .....	68
3.2.1	Bon solvant du polymère : THF.....	68
3.2.2	Non-solvants du polymère : éthanol et acétone.....	70
<b>4</b>	<b>Séparation de polymères de différentes architectures.....</b>	<b>74</b>
4.1	Séparation de POE en étoile contaminés par des linéaires .....	74
4.1.1	Etoiles à trois branches.....	74
4.1.2	Dendrimères de 2 <sup>ème</sup> génération à six branches.....	75
4.1.3	Etoiles à huit branches .....	78
4.2	Séparation de PS macrocycliques contaminés par des linéaires.....	79
4.3	Etude sur des copolymères à blocs PS-b-POE .....	80
<b>5</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>82</b>

**Chapitre 3 : Détermination de la solubilité du poly(oxyde d'éthylène) et du polystyrène dans des mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/solvant et évaluation de la sélectivité de ces milieux.....85**

<b>1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>87</b>
<b>2</b>	<b>Calcul du coefficient de partage.....</b>	<b>87</b>
2.1	Détermination de P <sup>s</sup> <sub>i</sub> et P <sup>o</sup> <sub>i</sub> .....	89
2.2	Détermination de m <sup>o</sup> et m <sub>solvant</sub> .....	89

2.3	Détermination de $C_t^s$ .....	89
2.3.1	Etalonnage des solutions polymères .....	90
2.3.2	Incertitudes sur $C_t^s$ .....	97
<b>3</b>	<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>98</b>
<b>4</b>	<b>Solubilité du PS dans le mélange SC CO<sub>2</sub>/solvant .....</b>	<b>99</b>
4.1	Influence de la pression .....	100
4.2	Influence de la quantité de solvant .....	102
4.3	Influence de la température .....	105
4.4	Influence de la nature du solvant .....	107
4.5	Influence de l'architecture du polymère .....	109
<b>5</b>	<b>Solubilité du POE dans le mélange SC CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9) .....</b>	<b>111</b>
<b>6</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>113</b>

## **Chapitre 4 : Etude spectroscopique et modélisation thermodynamique des systèmes polystyrène//CO<sub>2</sub>/éthanol..... 115**

<b>1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>117</b>
<b>2</b>	<b>Etude spectroscopique du système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol.....</b>	<b>117</b>
2.1	Choix des techniques spectroscopiques .....	117
2.2	Etat des connaissances : rappels .....	118
2.2.1	Rappels des résultats obtenus.....	119
2.2.2	Attribution des spectres Raman et IR des composés étudiés.....	119
2.2.3	Le mélange SC CO <sub>2</sub> /alcool.....	126
2.2.4	Les systèmes PS//CO <sub>2</sub> et PS//éthanol .....	128
2.3	Etude spectroscopique .....	128
2.3.1	Les systèmes PS//solvant dans les conditions de température et de pression ambiantes.....	129
2.3.2	Le mélange CO <sub>2</sub> /éthanol et le système PS//CO <sub>2</sub> /éthanol .....	131
<b>3</b>	<b>Modélisation thermodynamique du système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol .....</b>	<b>144</b>
3.1	Choix du modèle .....	144
3.2	Description du modèle SAFT .....	144
3.3	Application de l'équation d'état SAFT au système PS//CO <sub>2</sub> /éthanol.....	148
3.3.1	Nombre de paramètres.....	148
3.3.2	Nombre de sites d'association.....	148
3.3.3	Détermination des paramètres .....	149
3.4	Résultats.....	153



<b>4 Conclusion.....</b>	<b>155</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>157</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>161</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>177</b>
<b>Annexe 1 : Formules chimiques.....</b>	<b>179</b>
<b>Annexe 2 : Polymères : notions de masses molaires.....</b>	<b>182</b>
<b>Annexe 3 : Copolymères : calculs théoriques.....</b>	<b>184</b>
<b>Annexe 4 : Etalonnage des solutions polymères.....</b>	<b>187</b>
<b>Annexe 5 : Calculs d'incertitudes sur <math>C_t^s</math>.....</b>	<b>189</b>

# **Introduction générale**

La production de polymères a connu un vif essor, depuis 1950. Ils sont utilisés dans de nombreux domaines d'application, allant de la grande distribution aux technologies de pointe, pour remplacer des matériaux conventionnels tels que le bois, les métaux,... De nouvelles voies de synthèse ont permis de générer de nouveaux matériaux possédant des architectures inédites, aux propriétés originales. Ces macromolécules, à haute valeur ajoutée, ont su trouver des champs d'application variés dans les domaines de la pharmacie, des biotechnologies, de la chimie, ... Leur utilisation peut nécessiter une grande pureté et homogénéité qui ne sont généralement pas assurées lors de la polymérisation. En effet, les méthodes de synthèse industrielles, quoique de plus en plus performantes, conduisent à des matériaux hétérogènes en taille, en architecture ou en composition (dans le cas de copolymères). Aussi, parallèlement, des techniques de purification ont été développées afin d'éliminer les impuretés présentes dans l'échantillon et affiner la distribution en masses molaires des polymères. Plusieurs méthodes d'extraction ou de fractionnement existent, certaines fondées sur la taille des macromolécules à extraire (dialyse, chromatographie d'exclusion stérique, ...), d'autres tenant compte de l'évolution de leurs solubilités en fonction de la température, de la nature du solvant ... (précipitation fractionnée, ...). La plupart de ces techniques sont réalisées en voie liquide. Leur mise en œuvre, assez simple, nécessite cependant l'utilisation de grandes quantités de solvants organiques, généralement nocifs pour l'environnement. Le polymère purifié, recueilli en solution dans le solvant, doit être ensuite séparé de ce dernier.

Dans ce contexte, les fluides supercritiques sont des milieux originaux et performants, pour purifier et fractionner les polymères. Les propriétés physico-chimiques de ces fluides peuvent être modulées continûment de l'état gazeux à l'état liquide en jouant sur les paramètres opératoires tels que la pression et la température. Il est ainsi aisé, en se déplaçant dans l'espace des phases, d'ajuster la solubilité du soluté et la sélectivité du milieu. De nombreuses études, réalisées depuis une vingtaine d'années, ont démontré la capacité de ces milieux, à fractionner les polymères linéaires. Le fluide peut être éliminé sous forme de gaz par simple décompression, permettant ainsi d'éviter les étapes de séparation soluté//solvant. De plus, l'utilisation d'un système solvant en milieu confiné contribue à la réduction de l'émission de composés organiques volatils.

L'objectif de ce travail est d'une part de valider le procédé de fractionnement en milieu supercritique sur des polymères ayant des compositions ou des architectures différentes, d'autre part de mieux appréhender le comportement des systèmes tant d'un point de vue

microscopique que thermodynamique. Notre travail est décrit sous la forme de quatre chapitres principaux.

Le premier chapitre de ce mémoire rappelle brièvement les propriétés des fluides supercritiques et les critères thermodynamiques de solubilité des polymères. Les équilibres de phases des systèmes polymère//fluide supercritique ainsi que leurs modélisations sont également abordés. Enfin, les méthodes et des exemples de fractionnement en voie supercritique sont présentés. Ces rappels bibliographiques permettent d'identifier les paramètres pertinents tels que la nature chimique et la masse volumique du fluide, la nature chimique et la structure (architecture, cristallinité) du polymère, sur l'efficacité du procédé.

Dans le second chapitre, une approche qualitative du procédé de fractionnement en milieu supercritique est réalisée sur deux polymères modèles de natures chimiques différentes, le poly(oxyde d'éthylène) et le polystyrène. Le fractionnement est effectué en fonction de la masse molaire des chaînes dans un mélange supercritique CO<sub>2</sub>/solvant, en faisant varier la nature et les proportions de solvant, à température constante et à pression variable. Des courbes d'étalonnage (masse molaire solubilisée = f(pression)) obtenues nous ont permis, par la suite, de fractionner et purifier des polymères d'architectures différentes (étoiles, dendrimères, macrocycles) ou des copolymères, contaminés par des chaînes linéaires.

Dans le troisième chapitre, le fractionnement de polymères est abordé de manière quantitative. Les coefficients de partage des deux polymères modèles dans les mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/solvant sont déterminés à partir de mesures de solubilité in situ, réalisées par spectroscopie UV. L'influence de paramètres tels que la pression, la température, la proportion ou la nature de solvant dans les milieux CO<sub>2</sub>/solvant est étudiée.

Le quatrième chapitre de ce manuscrit concerne d'une part une approche de la compréhension de l'organisation microscopique des milieux fluides polystyrène//CO<sub>2</sub>/solvant par spectroscopie d'absorption infrarouge et diffusion Raman. D'autre part, nous avons entrepris la modélisation du comportement thermodynamique de ces systèmes (équilibres de phases), par la méthode SAFT (Statistical Associating Fluid Theory).

Cette étude a fait l'objet de collaborations avec le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO, Université Bordeaux I) pour la synthèse des polymères à architecture contrôlée, avec le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM, Université Bordeaux I) pour les études spectroscopiques en absorption infrarouge et diffusion Raman (Programme Pluri-Formation : Etude spectroscopique de fluides dans le domaine supercritique) et avec l'Institut für Thermodynamik und Termische Verfahrenstechnik (Technische Universitaet Berlin) pour la modélisation thermodynamique de nos systèmes (programme européen PROCOPE).

# Chapitre 1

*Solubilité et fractionnement de polymères en milieux  
fluides supercritiques*

## 1 Introduction

Les fluides supercritiques (FSC) font l'objet d'un important effort de recherche, tant fondamental qu'appliqué [1,2]. L'intérêt majeur de ces milieux réside dans la possibilité de moduler et d'ajuster continûment leurs propriétés physico-chimiques, de l'état gazeux à l'état liquide (masse volumique, propriétés de transport,...). Les procédés les mettant en œuvre sont divers et d'un intérêt grandissant dans de nombreux secteurs tels que la pharmacie, la parfumerie, l'agro-alimentaire (extraction d'arômes, de principes actifs, houblon, caféine...), la chimie (synthèse de polyéthylène basse densité, élaboration de matériaux), la pétrochimie et l'environnement (destruction de déchets organiques, valorisation) [3-12]. Dans ce contexte, les fluides supercritiques peuvent être une alternative prometteuse pour réduire l'émission de composés organiques volatils [13].

De nombreuses études, concernant l'application des fluides supercritiques à la technologie des polymères, ont été menées depuis les années 80 [5,14,15]. Ceux-ci sont utilisés soit comme milieu réactionnel de polymérisation, soit pour imprégner ou recristalliser des polymères. Ils sont employés aussi pour extraire des impuretés, présentes dans le milieu réactionnel (solvant, catalyseur, oligomères, monomères résiduels), ou fractionner des matériaux macromoléculaires. Les premiers fractionnements de polymères par un FSC datent de 1945. Krase [16] et Hunter [17] ont mis au point un procédé pour séparer un échantillon de polyéthylène en plusieurs fractions monodisperses.

Dans ce chapitre, nous présenterons brièvement les propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques et plus particulièrement celles du dioxyde de carbone supercritique. Nous consacrerons cette présentation au domaine supercritique loin du point critique, qui correspond au développement des applications dans le domaine des polymères. Nous décrirons ensuite la solubilité des polymères dans les FSC et les méthodes de modélisation de celle-ci. Enfin, nous présenterons les différentes méthodes de séparation de polymères, avant de nous consacrer plus particulièrement au fractionnement de polymères en milieu fluide supercritique.

## 2 Fluides Supercritiques : définition et propriétés

### 2.1 Définition

L'état d'un composé pur peut être décrit par trois variables d'état, la pression (P), la température (T) et le volume (V), reliées entre elles par une équation d'état  $[f(P, V, T) = 0]$ . Celle-ci est représentée par une surface dans le référentiel à trois dimensions (P,V,T) (figure 1).

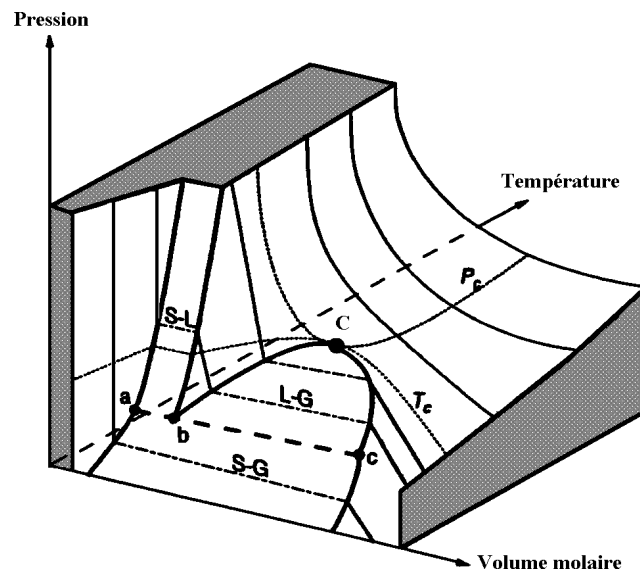


Figure 1 : Diagramme de phases (P,V,T) d'un corps pur.

A chaque point de cette surface, correspond un état du système. Les trois états, gaz (G), liquide (L) et solide (S) sont séparés par des domaines de coexistence solide-gaz, liquide-gaz et solide-liquide (S-G, L-G et S-L). La droite abc correspond à la coexistence des trois états. Il est possible de passer de l'état liquide à l'état gazeux de façon continue, c'est-à-dire sans traverser le domaine L-G, mais en contournant le point critique (point C). Au delà de ce point, défini par une pression, une température et une masse volumique critique ( $P_c$ ,  $T_c$ ,  $\rho_c$ ), se situe le domaine supercritique (SC).

Au point critique, trois phénomènes sont mis en évidence :



↳ La masse volumique du liquide est identique à celle du gaz et on ne peut plus distinguer la phase liquide de la phase vapeur. Il n'y a plus d'interface L-G.

↳ Le fluide pur devient instable thermiquement et mécaniquement.

$$(\partial P/\partial V)_T = 0 \text{ et } (\partial^2 P/\partial^2 V)_T = 0$$

ce qui conduit à la divergence de la compressibilité isotherme :

$$K_T = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$$

↳ Enfin, on peut observer un phénomène d'opalescence critique. Celui-ci est dû à des fluctuations locales de masse volumique qui s'établissent sur des échelles spatiales comparables aux longueurs d'onde de la lumière d'observation (~500 nm).

Par définition, un composé devient un fluide supercritique, lorsqu'il est à une température et une pression au delà de ses coordonnées critiques. Le tableau 1 regroupe les coordonnées critiques des fluides les plus couramment utilisés [18].

Fluide	T <sub>C</sub> (°C)	P <sub>C</sub> (MPa)	ρ <sub>C</sub> (kg.m <sup>-3</sup> )
dioxyde de carbone	31,2	7,38	468
dioxyde d'azote	36,4	7,24	457
ammoniaque	132,4	11,29	235
eau	374,1	22,1	317
éthylène	9,5	5,06	220
éthane	32,5	4,91	212
propane	96,8	4,26	225
n-pentane	196,6	3,37	232
benzène	289,5	4,92	304
toluène	320,8	4,05	290
méthanol	240,0	7,95	275
éthanol	243,1	6,39	280
acétone	235,0	4,76	273

Tableau 1 : Coordonnées critiques de fluides utilisés dans des procédés industriels.

Le choix du fluide dépend des spécificités de l'application. Ainsi, le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), dont les coordonnées critiques correspondent à une pression modeste et une température proche de la température ambiante, est utilisé dans de nombreux procédés mettant en jeu des espèces thermiquement instables. En revanche, pour traiter des produits plus thermostables, les hydrocarbures seront employés. Quant à l'eau, dont les coordonnées critiques sont très élevées, elle est essentiellement réservée pour le traitement de déchets ou la synthèse hydrothermale.

Au delà du point critique, le fluide possède des propriétés thermodynamiques qui peuvent être modulées continûment de l'état liquide à l'état gazeux par de faibles variations des paramètres pression et température (tableau 2).

	Liquide	FSC	Gaz*
$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	<b>1000</b>	<b>100-800</b>	1
$\eta$ (Pa.s)	10 <sup>-3</sup>	<b>10<sup>-5</sup>-10<sup>-4</sup></b>	<b>10<sup>-5</sup></b>
D• (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	<b>10<sup>-9</sup></b>	<b>10<sup>-8</sup></b>	10 <sup>-5</sup>

Tableau 2 : Grandeurs caractéristiques ( $\rho$  : masse volumique,  $\eta$  : viscosité, D : coefficient de diffusion) des propriétés thermodynamiques des liquides, gaz et FSC (\* aux conditions de température et de pression ambiantes et • pour de petites molécules de soluté) [19].

## 2.2 Propriétés

### 2.2.1 La masse volumique

Il est commode, pour étudier le comportement thermodynamique du fluide, d'utiliser un référentiel à deux dimensions, tels que les diagrammes (P,V) ou (P,T). Le diagramme de phases (P,T) du CO<sub>2</sub> pur ainsi que l'évolution des isochores sont présentés sur la figure 2.

Ce diagramme montre bien que l'on peut ajuster la masse volumique du milieu, dans des proportions notables, par variations de quelques MPa ou de quelques °C. Par ailleurs, il apparaît qu'une légère augmentation de la pression, à température constante, entraîne un accroissement de la masse volumique et qu'une élévation de la température, à pression fixée, produit l'effet inverse.

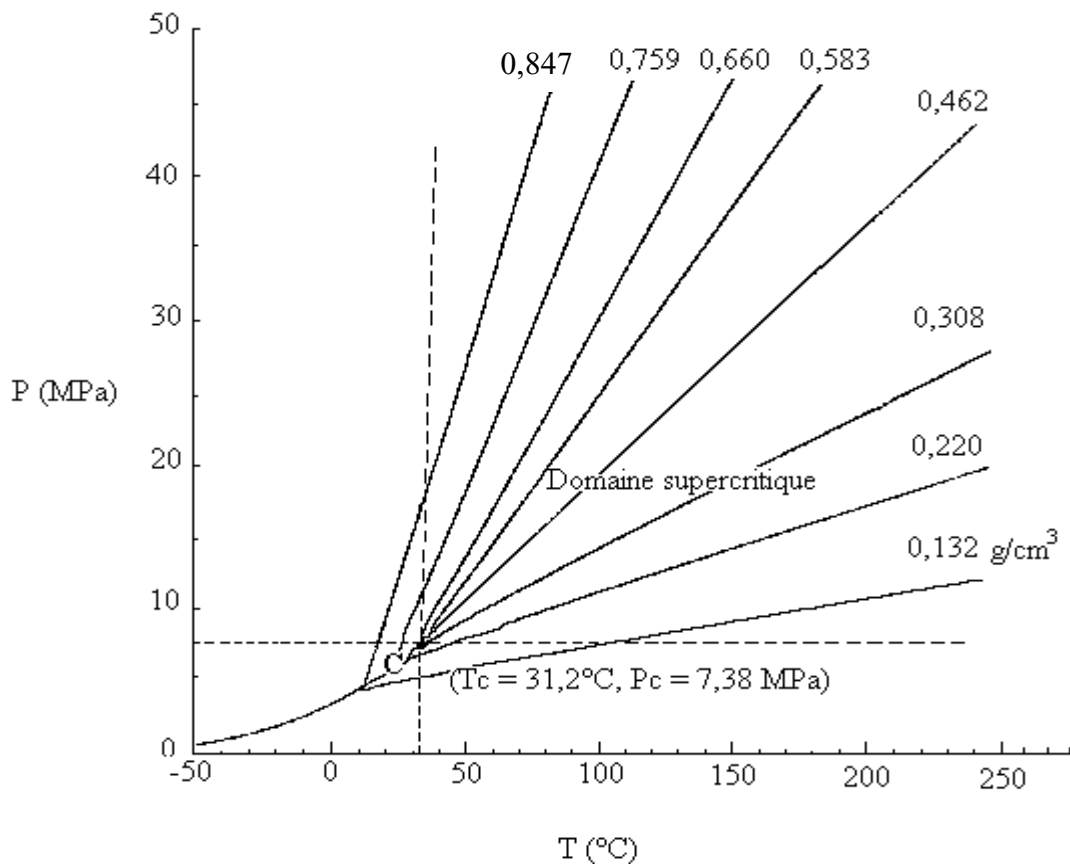


Figure 2 : Diagramme (P,T) du CO<sub>2</sub>. Les droites correspondent aux isochores.

### 2.2.2 Propriétés de transport : diffusivité et viscosité

L'expression mathématique, développée par Sassiati, fournit une bonne approximation du coefficient de diffusion [20] :

$$D = 7,4 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot M^{0,5} / \eta \cdot v^{0,6} \quad (1)$$

D : diffusivité du soluté dans le solvant (m<sup>2</sup>/s)

M : masse molaire du fluide (g/mol)

η : viscosité du solvant pur (kg.s/m)

v : volume molaire du soluté (cm<sup>3</sup>/mol)

Le coefficient de diffusion des solutés dans les FSC est proche de celui des liquides, à basse pression (tableau 2). Pour une température donnée, la diffusivité massique du soluté

diminue lorsque sa masse molaire devient plus importante. Cette tendance s'affirme également lorsque la masse volumique et donc la viscosité du FSC augmentent.

La viscosité des fluides supercritiques est du même ordre de grandeur que celle des gaz. Elle est donc très inférieure à celle des liquides. La figure 3 donne un aperçu de son évolution en fonction des paramètres P et T. L'augmentation de la masse volumique avec la pression, à température constante, entraîne un accroissement de la viscosité. Par contre, lorsqu'on élève la température, à une pression fixée, la masse volumique du milieu décroît ce qui provoque une diminution de la viscosité.

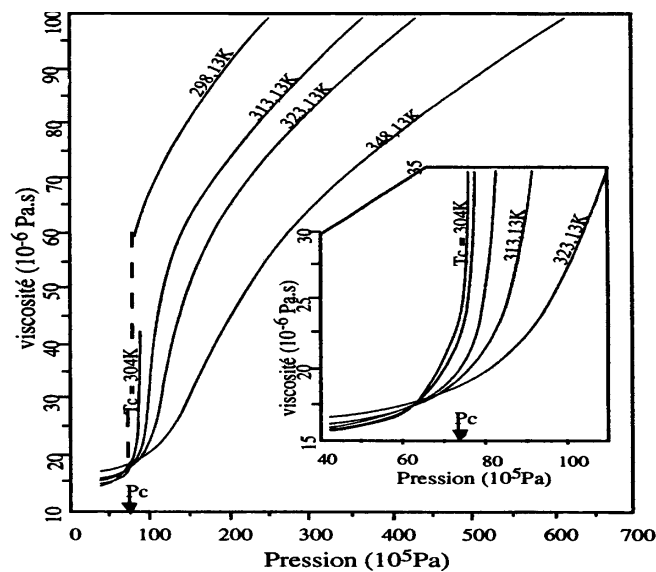


Figure 3 : Evolution de la viscosité du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression et de la température.

## 2.3 Solubilité dans les FSC

### 2.3.1 Influence de la masse volumique

La connaissance de la solubilité du soluté dans le milieu est une donnée importante et quasi-nécessaire pour le développement d'un procédé. Le profil de solubilité du soluté dans le FSC évolue avec la pression et la température. Il peut être directement relié à ces paramètres en terme de fugacité, de paramètres de solubilité, de coefficients du viriel et de masse volumique du fluide. C'est cette dernière relation qui va être mise en évidence. Cette approche, développée par Chrastil, corréle la solubilité à la masse volumique du fluide [21].

Une molécule de soluté A est associée avec k molécules de fluide B, pour former un complexe  $AB_k$  selon l'équation :



La constante d'équilibre K peut s'écrire alors :

$$K = [AB_k]/([A][B]^k) \quad (2)$$

$$\text{d'où } \ln K + \ln[A] + k \cdot \ln[B] = \ln[AB_k] \quad (3)$$

où [A] est la concentration molaire du soluté, [B] celle du fluide et  $[AB_k]$  la concentration du complexe formé dans le fluide.

K ainsi que la concentration du soluté [A] peuvent être exprimées à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\ln K = \Delta H_{\text{solv}}/RT + q_s \quad (4)$$

et

$$\ln[A] = \Delta H_{\text{vap}}/RT + q_v \quad (5)$$

où  $\Delta H_{\text{solv}}$  est la chaleur de solvation,  $\Delta H_{\text{vap}}$  la chaleur de vaporisation et  $q_s$  et  $q_v$  des constantes. Ces grandeurs sont reliées par l'expression :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{solv}} + \Delta H_{\text{vap}} \text{ et } q = q_s + q_v \quad (6)$$

On peut alors exprimer  $[AB_k]$  et [B] :

$$[AB_k] = c/(M_A + k \cdot M_B) \text{ et } [B] = \rho/M_B \quad (7)$$

où  $M_A$  et  $M_B$  sont respectivement les masses molaires du soluté et du fluide,  $c$  la concentration du soluté dans le fluide (g/L) et  $\rho$  la masse volumique du fluide (g/L). Ceci conduit à l'expression :

$$\Delta H/RT + q + k.\ln\rho - k.\ln M_B = \ln c - \ln(M_A + k.M_B) \quad (8)$$

d'où l'on peut extraire la concentration du soluté :

$$c = \rho^k \cdot \exp(a/T + b) \quad (9)$$

en posant  $a = \Delta H/R$  et  $b = \ln(M_A + k.M_B) + q - k.\ln M_B$ .

Les termes  $a$ ,  $b$  et  $k$  sont déterminés expérimentalement.

L'expression finale (9) montre bien qu'une élévation de pression, à température constante, entraînant un accroissement de la masse volumique du fluide, conduit bien à une augmentation de la solubilité du soluté. Par contre, l'effet de la variation de température, sur la solubilité reste plus complexe. Il s'accompagne d'une compétition entre deux phénomènes. En effet, un accroissement de la température, à pression constante, provoque une baisse de la masse volumique et donc de la solubilité du soluté. Cet effet est contrebalancé par une augmentation de la pression de vapeur du soluté qui engendre une solubilité plus importante. L'influence relative des deux phénomènes est difficile à quantifier. Elle dépend fortement de la volatilité et de la nature chimique du soluté.

On peut donc obtenir un bon compromis solubilité/sélectivité en modulant les paramètres pression et température et donc en jouant sur la masse volumique du milieu. Ceci est parfaitement illustré par le diagramme de solubilité du naphthalène dans l'éthylène (figure 4) [22].

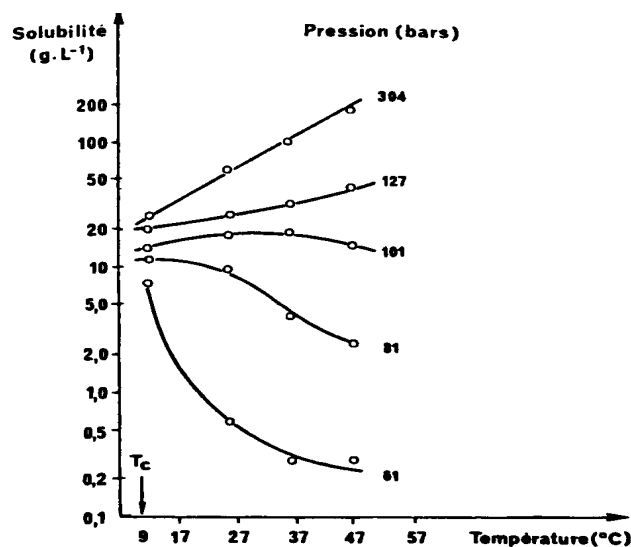


Figure 4 : Evolution de la solubilité du naphtalène dans l'éthylène en fonction de la température et de la pression.

Ainsi, la théorie de Chrastil montre bien que la masse volumique est la variable pertinente pour étudier l'évolution de la solubilité. Elle confirme en effet qu'une augmentation de la masse volumique du milieu est toujours accompagnée d'un accroissement de la solubilité. On peut constater cela sur la figure 5 qui présente le diagramme de solubilité de la caféine dans le CO<sub>2</sub> SC en fonction de  $\rho$  [23]. On voit, de plus, que pour une même masse volumique, la solubilité est une fonction croissante de la température.

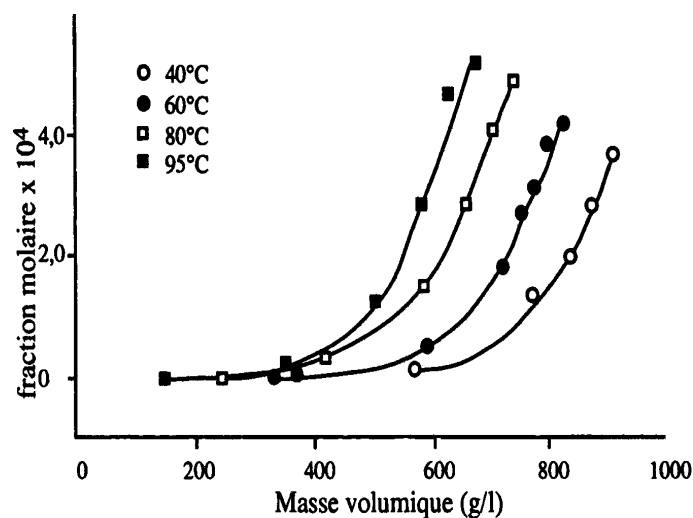


Figure 5 : Evolution de la solubilité de la caféine dans le CO<sub>2</sub> en fonction de la masse volumique et de la température.

### 2.3.2 Addition d'un cosolvant

L'addition d'une faible quantité de cosolvant permet d'améliorer considérablement la solubilité du soluté [24]. Ainsi, par exemple, la solubilité de l'acide salicylique dans le CO<sub>2</sub> SC, à 55°C et 10 MPa, est augmentée de deux ordres de grandeur, uniquement par ajout de 3,5% de méthanol ou d'acétone [25]. Des études expérimentales ont révélé que la densité locale autour de la molécule de soluté s'élevait et que son proche environnement était perturbé par addition de cosolvant. Cette amélioration est également expliquée par l'existence d'interactions attractives dipôle-dipôle ou par la formation d'interactions spécifiques soluté-solvant et cosolvant-solvant de type liaison hydrogène ou complexe à transfert de charge [26].

## 2.4 Conclusion

Les milieux FSC présentent donc de nombreux avantages pour réaliser des réactions chimiques et des transformations physiques, limitées à l'état liquide ou gazeux.

↳ On peut ajuster la solubilité du soluté et la sélectivité du milieu, par variation des conditions opératoires (pression, température, addition de cosolvant).

↳ Le transfert de matière est favorisé par de fortes diffusivités et de faibles viscosités, caractéristiques des FSC.

↳ Enfin, il est possible dans certains cas, par simple détente, de récupérer un soluté complètement sec.

## 3 Solubilité des polymères

Depuis plusieurs années, les FSC sont utilisés dans le secteur des polymères. Des études sont réalisées dans le domaine de la synthèse où ils jouent le rôle de milieu réactionnel. Ils sont également employés pour modifier les propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau polymère, par imprégnation ou recristallisation. Enfin, la plus grande activité scientifique concerne la purification de polymères. Ils sont utilisés comme milieu pour extraire des impuretés (monomères résiduels, catalyseurs, solvant, oligomères...) et fractionner des matériaux ayant une trop large distribution de masses molaires. Pour optimiser ces procédés, il est nécessaire de comprendre, de façon plus approfondie, l'influence de nombreux facteurs (nature chimique du polymère et du solvant, structure du polymère, conditions expérimentales) qui gouvernent la solubilité du polymère dans le milieu.



La solubilité des polymères, dans un solvant, dépend principalement de deux contributions : d'une part du type d'interactions intermoléculaires entre les segments de la chaîne macromoléculaire et le solvant, d'autre part de l'entropie de mélange du système polymère//solvant [27]. L'aspect thermodynamique est décrit ci-après [8,28].

### **3.1 Aspects thermodynamiques de la solubilité et de la séparation de phases**

#### **3.1.1 Critères de solubilité**

Deux critères thermodynamiques sont nécessaires pour qu'un polymère soit soluble et complètement miscible dans un solvant. Il faut que :

$$\Delta G_m < 0 \text{ soit } \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (10)$$

et

$$(\partial^2 \Delta G_m / \partial^2 \phi)_{T,P} > 0 \quad (11)$$

$\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$ ,  $\Delta S_m$  sont respectivement l'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie du mélange ;  $\phi$  est la fraction volumique de polymère.

Pour des systèmes binaires polymère//solvant, il existe trois allures possibles de l'enthalpie libre en fonction de la composition en polymère. Elles sont illustrées sur la figure 6.

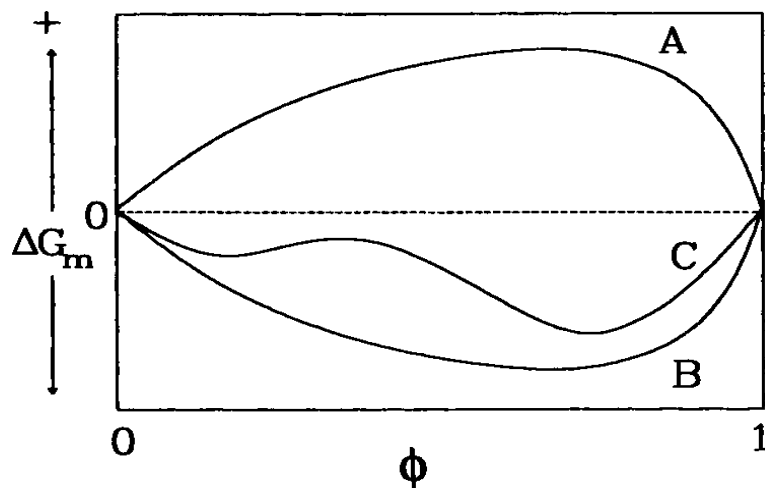


Figure 6 : Variation de l'enthalpie libre de mélange en fonction de la concentration en polymère dans le cas d'une non miscibilité (A), d'une miscibilité partielle (C) et d'une miscibilité complète (B).

Celles-ci correspondent respectivement à une non miscibilité, une miscibilité complète et une miscibilité partielle du polymère dans le solvant. Ces trois formes de l'enthalpie libre de mélange traduisent le comportement d'un polymère dans différents solvants ou dans un solvant donné, à différentes températures ou pressions.

Le cas d'une miscibilité partielle est détaillé sur la figure 7. Il apparaît que la variation d'enthalpie libre en fonction de la concentration, bien que négative, présente un maximum entre les points co-tangentiels  $\phi_{Ib}$  et  $\phi_{IIb}$ . Dans cette région, la solution se sépare en deux phases en équilibre, une phase  $\phi_{Ib}$  pauvre en polymère ou riche en solvant et une phase  $\phi_{IIb}$  riche en polymère. Les deux phases ont les mêmes potentiels chimiques. Ces compositions correspondent aux points binodaux. Entre les points d'inflexion  $\phi_{Is}$  et  $\phi_{IIs}$ , est définie la région spinodale. Entre ces deux compositions, la dérivée seconde de  $\Delta G_m$  est négative. Ceci se traduit d'un point de vue thermodynamique par une instabilité de la solution et conduit à une séparation de phases (décomposition spinodale). Les compositions comprises entre  $\phi_{Ib}$  et  $\phi_{Is}$  et entre  $\phi_{IIs}$  et  $\phi_{IIb}$  correspondent aux régions métastables. Dans ces zones, la séparation de phases débute par une étape de nucléation, suivie d'un mécanisme de croissance.

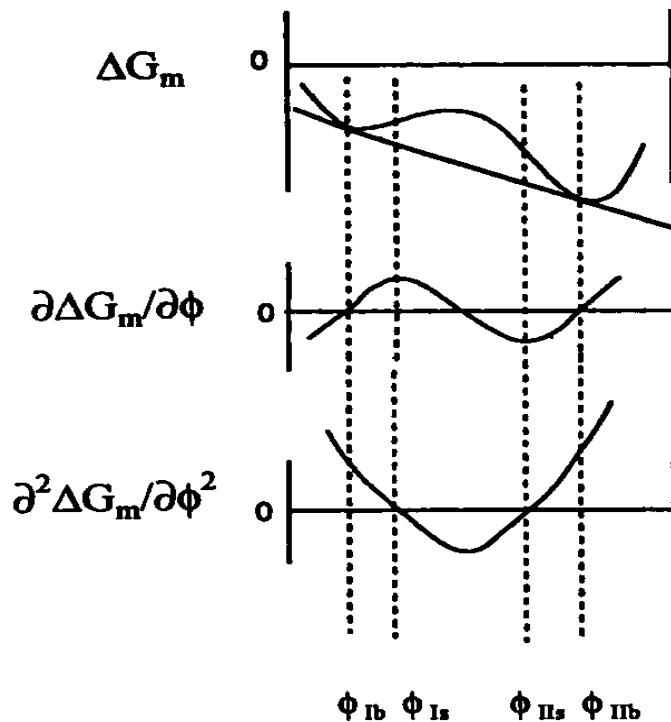


Figure 7 : Dérivées première et seconde de l'enthalpie libre de mélange en fonction de la concentration en polymère, dans le cas d'une miscibilité partielle.

### 3.1.2 Effet de la température

L'effet de la température sur les séparations de phases a été très étudié. Une démixtion peut ainsi être obtenue en augmentant ou en baissant la température. Ceci est illustré sur la figure 8 où sont représentés les systèmes UCST (Upper Critical Solution Temperature ou Température Critique de Dissolution Supérieure) et LCST (Lower Critical Solution Temperature ou Température Critique de Dissolution Inférieure), à une pression donnée. Avec les systèmes de type U-L-CST, lorsque la température est élevée, on peut passer d'une région diphasique à une région monophasique et de nouveau à un domaine à deux phases si on continue à augmenter la température.

Une des conditions thermodynamiques pour avoir un système complètement miscible est une enthalpie libre de mélange négative ce qui implique soit une enthalpie négative ou une entropie suffisamment positive. Dans les systèmes de type UCST, l'augmentation de la solubilité avec la température est associée à un effet endothermique ( $\Delta H_m > 0$ ). Lorsque la température est abaissée, ce terme l'emporte sur  $-T\Delta S_m$ , expliquant la séparation de phases. On peut observer ce type de comportement dans des solutions apolaires de polymères amorphes, où les forces attractives entre molécules augmentent lorsque la température et donc la solubilité décroissent. Par contre, dans les systèmes de type LCST, la solubilité augmente

lorsque la température est abaissée. Ce phénomène se produit lorsque les couples polymère//solvant sont tous les deux apolaires ou fortement polaires. Dans les systèmes polaires, la température critique de dissolution inférieure se situe en dessous du point d'ébullition du solvant alors que pour les systèmes apolaires, celle-ci est au dessus et proche de la température critique du solvant. D'un point de vue thermodynamique, la diminution de solubilité avec la température est liée à un effet exothermique du mélange ( $\Delta H_m < 0$ ). La séparation de phases, à des températures plus élevées, est attribuée à une entropie de mélange négative de plus en plus importante, lorsque le volume libre du système polymère//solvant augmente.

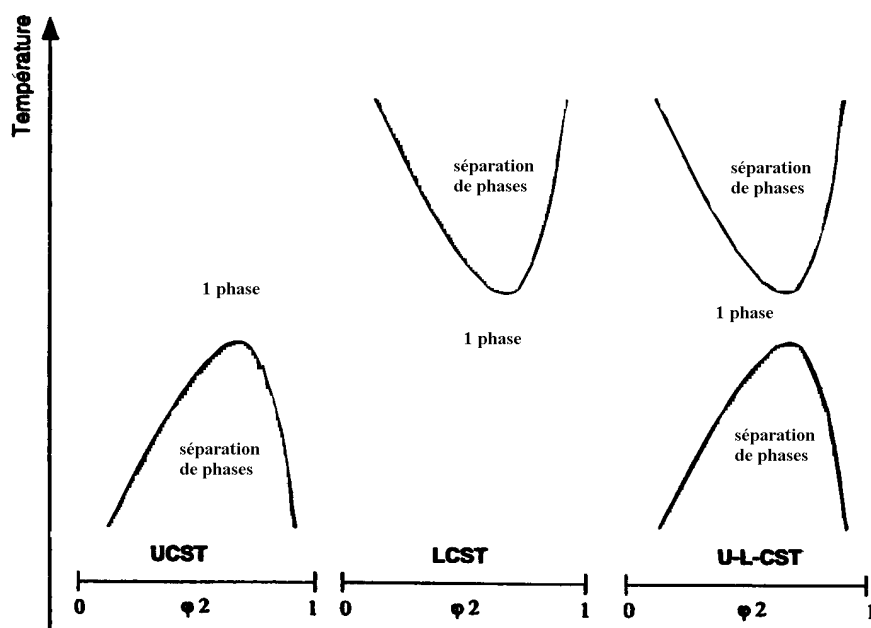


Figure 8 : Températures de démixtion en fonction de la concentration en polymère : diagrammes de type UCST, LCST et U-L-CST.

### 3.1.3 Effet de la pression

Lorsqu'on augmente la pression, à température constante, la masse volumique du milieu s'élève et le volume libre du système polymère//solvant diminue, favorisant ainsi la miscibilité du mélange.

### 3.1.4 Diagrammes de phases (P-T)

Les diagrammes de phases (P-T) d'un système polymère//solvant présentent l'allure suivante (figure 9).

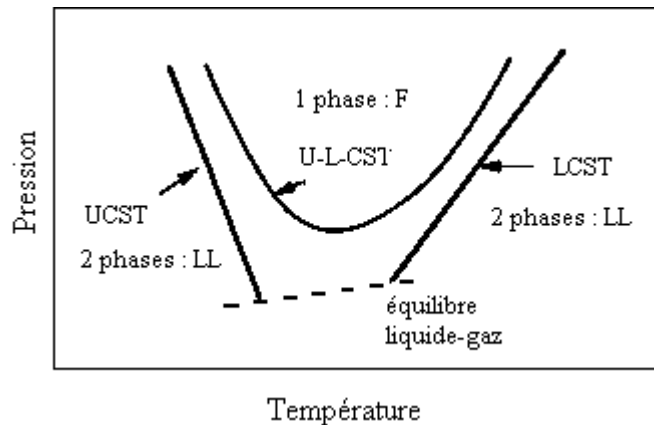


Figure 9 : Diagramme (P-T) d'un système polymère//solvant.

Nous nous intéresserons uniquement aux zones F et LL. La zone F correspond à une miscibilité totale du polymère dans le solvant. Les régions LL sont caractéristiques d'un équilibre diphasique entre une phase riche en polymère et une autre riche en solvant. On voit ainsi qu'en abaissant la pression du système, on passe d'une miscibilité totale à une miscibilité partielle du polymère. On distingue également les courbes UCST et LCST qui délimitent les zones monophasiques et diphasiques. Elles sont définies, pour une concentration de polymère  $x$  constante, par détermination du point trouble (*vide infra*). La variation de la composition  $x$  (entre 5 et 15 % en masse) ne modifie pas, de façon significative, les courbes de démixtion. Une bonne approximation des courbes UCST et LCST est donc obtenue, lorsqu'on travaille avec des compositions en polymère de l'ordre de 5% en masse. En général, les courbes de type UCST sont attribuées à des effets enthalpiques. Pour le type LCST, la démixtion est corrélée principalement à une diminution de l'entropie de mélange, causée par un important volume libre du système polymère//solvant, lorsqu'on chauffe le système.

### 3.2 Solubilité des polymères dans les FSC

Depuis une quinzaine d'années, de nombreuses études ont été réalisées pour comprendre l'effet de la masse molaire, de la distribution en masses molaires, de la concentration, de l'architecture, de la nature chimique, de la température et de la pression, sur la solubilité d'un polymère, dans un système de solvants (solvant pur, mélanges binaires), sous hautes pression et température [29].

Les techniques expérimentales mises en œuvre, pour déterminer les solubilités et les diagrammes de coexistence des phases, se divisent en deux catégories, décrites ci-dessous.

### 3.2.1 Mesure du point trouble

Cette méthode consiste, dans un premier temps, à charger des quantités connues de polymère et de solvant, dans une cellule optique à volume variable. La température et la pression sont ensuite ajustées de façon à obtenir un système polymère//solvant homogène. Après équilibre, la pression est abaissée lentement (suivant un profil isotherme) jusqu'à ce que la solution devienne trouble, indiquant le point de non miscibilité. La pression au point trouble est ainsi déterminée visuellement. Une fois le point trouble trouvé, à une température donnée, le processus est répété à une nouvelle température jusqu'à ce que le diagramme P-T du système soit établi [30]. Les expériences sont également répétées pour différentes concentrations. Elles permettent ainsi de définir les diagrammes pression-composition (P-x) à une température donnée, les diagrammes température-composition (T-x) à une pression donnée ou alors la surface complète (P-T-x), pour un système polymère//solvant. Les expériences nécessitent l'utilisation de polymères possédant une étroite distribution en masses molaires, afin de minimiser les erreurs sur les pressions de démixtion.

Kiran et ses collaborateurs ont étudié la solubilité du polystyrène (PS) [31] et du polyéthylène [32,33] dans le n-pentane, le n-butane et dans un mélange des deux solvants, à de fortes pressions. Ils ont reporté les courbes de démixtion de ces systèmes et ont observé l'influence de la nature du solvant, de la masse molaire, de l'indice de polymolécularité et de la concentration du polymère en solution. Des échantillons PS de masses molaires égales à 1240, 4000 et 9000 g/mol ( $I < 1,07$ ) ont été utilisés. Des compositions de polymère, de 0.4 à 80% en masse, ont été testées. Ils ont ainsi observé un système de type LCST pour le PS de masse 1240 g/mol et un système de type UCST pour le PS 9000 g/mol (figure 10). Les auteurs ont prouvé que l'augmentation de la concentration en polymère déplace les courbes de démixtion, vers des pressions plus élevées. Cet accroissement continue jusqu'à une concentration limite (20%), à partir de laquelle les pressions restent pratiquement constantes. Au delà de cette limite, les pressions de démixtion diminuent de nouveau. L'étude montre, par contre, que les pressions à atteindre pour solubiliser le polymère sont d'autant plus importantes que la masse molaire de ce dernier est élevée. Pour des systèmes contenant 20% en masse de polymère, à 177°C, il suffit d'être à 13 MPa pour solubiliser le PS 1240 g/mol, alors que pour le PS 9000 g/mol il faut une pression de 50 MPa.

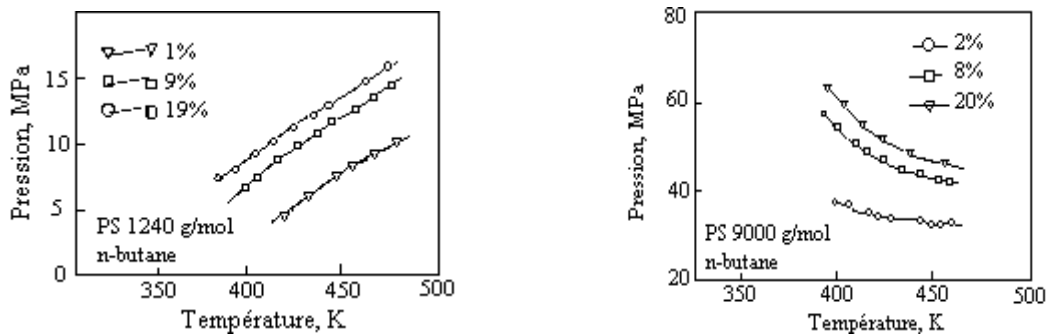


Figure 10 : Diagrammes (P-T) du PS 1240 et 9000 g/mol dans le n-butane.

Ils ont également observé le rôle que pouvait tenir le solvant. On voit en effet que les pressions de démixtion diminuent considérablement si on passe du n-butane au n-pentane (figure 11).

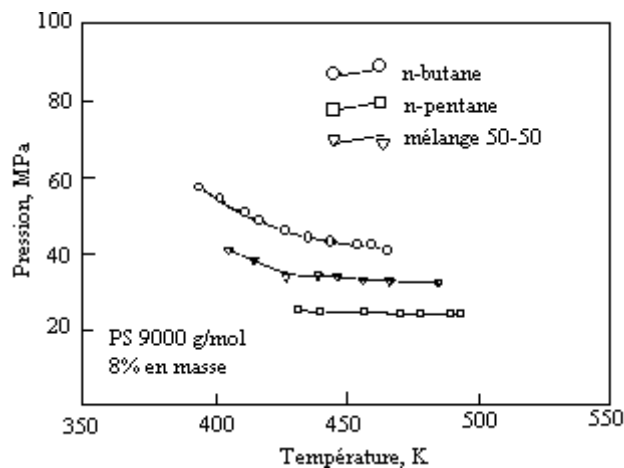


Figure 11 : Diagrammes (P-T) du PS 9000 g/mol dans le n-butane, le n-pentane, et un mélange 50% n-butane/50% n-pentane (% massiques).

D'autres études ont prouvé que l'addition d'un solvant<sub>2</sub> au système polymère//solvant<sub>1</sub> pouvait, sous certaines conditions, améliorer considérablement la solubilité de ce dernier [34]. En effet, ceci se traduit par une diminution du volume libre du système et par la création de nouvelles interactions polymère-solvant<sub>2</sub>. Kiran a travaillé sur des systèmes polyéthylène//CO<sub>2</sub> auxquels il a ajouté du n-pentane, du cyclohexane et du toluène [35]. Il a ainsi réussi à abaisser les pressions de démixtion. La distribution en masses molaires du polymère joue également un rôle important. La contribution des masses molaires élevées est très importante. Aussi, un échantillon, de masse molaire définie, sera solubilisé d'autant plus facilement et à de basses pressions que son indice de polymolécularité sera faible.

Krukonis a mené une étude très intéressante sur des copolymères greffés, des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate d'hydroxyéthyle-g-poly(perfluoro oxyde de propylène)), dans du CO<sub>2</sub> [36]. Le squelette, contrairement aux greffons, est peu soluble dans le CO<sub>2</sub>. Il a ainsi montré qu'en augmentant le nombre de greffons (jusqu'à une valeur limite), la pression de démixtion était abaissée. Au delà de cette limite, les pressions de démixtion augmentent de nouveau. Si on élève par contre la longueur du squelette, la solubilité diminue et des pressions plus élevées sont nécessaires pour solubiliser le polymère. Il a étudié également l'influence de l'architecture du copolymère sur la solubilité et a conclu qu'il était plus avantageux, d'un point de vue solubilité, de greffer n chaînes de masses molaires M/2 que n/2 chaînes de masses M. L'augmentation du nombre de greffons est plus favorable, d'un point de vue entropique.

L'équipe de Mc Hugh a mené une vaste étude sur la solubilité de copolymères, de type poly(éthylène-co-acide méthacrylique) ou poly(éthylène-co-méthacrylate de méthyle) dans plusieurs solvants, de natures chimiques différentes (l'éthylène, le propane, le n-butane, le 1-butène, le diméthyl éther, le chlorodifluorométhane), sous température et pression [27,37-39]. A partir des diagrammes de solubilité, ils ont pu évaluer la nature et la force des interactions présentes, pour les divers systèmes polymère//solvant, à plusieurs températures et pressions. Ces travaux ont prouvé l'influence de la nature chimique du polymère et du solvant, sur les solubilités et ainsi l'importance du choix du solvant, pour une application précise.

### 3.2.2 Détermination du coefficient de partage

Une autre grandeur, le coefficient de partage, est intéressante à déterminer. Elle caractérise les équilibres diphasiques, entre la phase riche en solvant et la phase riche en polymère, et donne ainsi des renseignements sur la solubilité des chaînes polymères dans le milieu et sur la sélectivité de celui-ci.

Le coefficient de partage massique varie de façon exponentielle avec la masse molaire de la chaîne [40,41] et est défini pour chaque longueur de chaîne, entre les deux phases à l'équilibre, la phase riche en solvant (") et la phase riche en polymère (') :

$$\log (k_i) = \log (w_i''/w_i') = -\Gamma_i + \beta \quad (12)$$



$w_i''$  représente la fraction massique du i-mère dans la phase riche en solvant,  $w_i'$  la fraction massique du i-mère dans la phase riche en polymère.  $i$  est le degré de polymérisation (nombre d'unités répétitives) de la chaîne  $i$  ;  $\beta$  est une constante proportionnelle au rapport des volumes de chaque phase coexistante et  $\Gamma$ , le facteur de séparation qui dépend de la température, de la pression et de la concentration. Pour une pression et une température données, le coefficient de partage massique est indépendant des compositions des deux phases en équilibre. Il n'est fonction que de la longueur de chaîne du i-mère.

Flory a étudié le développement théorique de la relation. Comme le fractionnement a lieu entre une phase riche en solvant et une autre riche en polymère, chaque i-mère est en équilibre thermodynamique, dans les deux phases. Mathématiquement, ceci se traduit par l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_i'' = \mu_i' \quad (13)$$

Flory, en utilisant le modèle de Flory-Huggins, a trouvé l'expression des potentiels chimiques suivante :

$$\Delta\mu_i = RT. [\ln(\phi_i) - (i-1) + (1-1/i)i\phi_2 + \chi_1 i\phi_1^2] \quad (14)$$

où  $\phi$  est la fraction volumique ; les indices 1 et 2 correspondent respectivement au solvant et au polymère.  $\chi_1$  est le paramètre d'interaction qui traduit les interactions entre le solvant et les segments de la chaîne polymère.

En reportant la formule (14) dans l'équation (13), on obtient :

$$\ln(\phi_i'') - (i-1) + (1-1/i)i\phi_2'' + \chi_1 i\phi_1''^2 = \ln(\phi_i') - (i-1) + (1-1/i)i\phi_2' + \chi_1 i\phi_1'^2 \quad (15)$$

$$\text{soit } \ln(\phi_i''/\phi_i') = [(1-1/i)(\phi_2' - \phi_2'') + \chi_1(\phi_1'^2 - \phi_1''^2)]i \quad (16)$$

$$\text{où } \Gamma = [(1-1/i)(\phi_2' - \phi_2'') + \chi_1(\phi_1'^2 - \phi_1''^2)] \quad (17)$$

Lorsque les fractions volumiques sont converties en fractions massiques, on retrouve la relation (12), définie pour le coefficient de partage massique.

Les mesures de solubilité du polymère, dans la phase riche en solvant, sont généralement réalisées par spectroscopie (UV, IR) in situ. La fréquence d'absorption maximale du polymère étudié est utilisée pour suivre l'évolution de sa concentration à saturation dans la phase riche en solvant. Le système expérimental est, la plupart du temps, un circuit fermé constitué d'une pompe de recirculation [42]. L'appareillage, rempli de solvant, est maintenu à une température et une pression constantes. La pompe de recirculation est alors actionnée jusqu'à l'équilibre thermodynamique. Un autre montage peut être utilisé pour obtenir cet équilibre. Il suffit de balayer une colonne remplie de polymère par le solvant, à très faible débit [41]; l'équilibre est atteint en fin de colonne. On peut ainsi accéder à la concentration à saturation de polymère dans la phase riche en solvant, à l'équilibre. Le polymère solubilisé est ensuite analysé par chromatographie d'exclusion stérique. La combinaison des données permet de déterminer  $w_i'$  et  $w_i''$  et donc  $k_i$ . L'opération est répétée à d'autres pressions et températures. On peut examiner l'effet de ces paramètres et ainsi obtenir des diagrammes (P-x) ou (T-x).

Kumar et son équipe ont mesuré le coefficient de partage de deux échantillons de polystyrène ( $M_n = 2060$  g/mol et  $M_n = 800$  g/mol), à plusieurs températures, pressions et dans divers solvants SC [41,43].

Ils ont utilisé une définition du coefficient de partage légèrement différente de celle présentée en (12). Ce coefficient est défini comme le rapport de la fraction massique de i-mère dans la phase riche en solvant (g de i-mère/g de solvant), par la fraction massique du i-mère dans la phase riche en polymère mais dépourvue de solvant (g de i-mère/g de polymère sans solvant), contrairement à l'équation (12) où la quantité de solvant imprégnée est prise en compte. Toutefois, pour une expérience donnée, les deux coefficients sont proportionnels.

Ils ont montré, dans un premier temps, que le coefficient de partage  $K_i$ , défini pour chaque chaîne de masse molaire  $M_i$ , était indépendant de la composition initiale du polymère parent étudié. La figure 12 regroupe les données des coefficients de partage en fonction du degré de polymérisation, à plusieurs pressions entre 8,5 et 34 MPa, à 60°C, dans de l'éthane supercritique. A température et pression constantes,  $\log(K_i)$  est une fonction linéaire décroissante de la masse molaire du polymère. Pour de faibles pressions (8,5 MPa), ils

observent une pente importante, témoin d'un fractionnement prononcé. Lorsque la pression augmente, la masse volumique de l'éthane s'élève et par conséquent la phase fluide supercritique s'enrichit en chaînes de polymère de fortes masses. Le fractionnement devient cependant moins efficace. La figure 12 met clairement en évidence le lien entre le facteur de séparation  $\Gamma$  et la pression. Celui-ci reflète la sélectivité du milieu qui augmente lorsque la pression diminue. Ils ont également noté que le coefficient de partage et donc la solubilité augmentaient avec la pression et diminuaient avec la masse molaire. Ils ont par contre évalué comme très faible l'influence de la température (figure 13), pour une pression fixe.

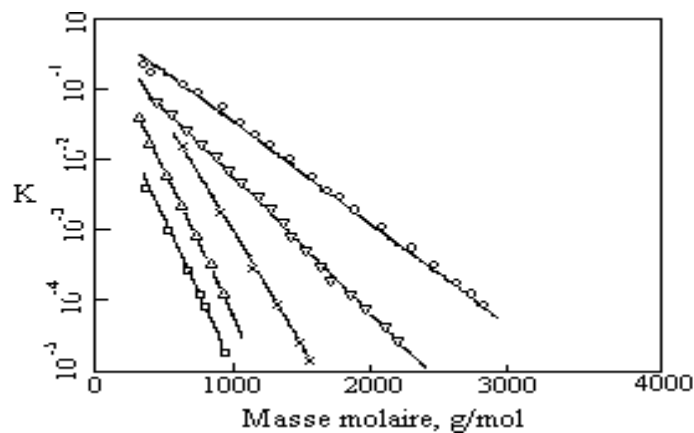


Figure 12 : Coefficients de partage du PS dans l'éthane à 60°C et à 8,5 MPa (○), 10 MPa (Δ), 15 MPa (×), 25 MPa (∇) et 34 MPa (□).

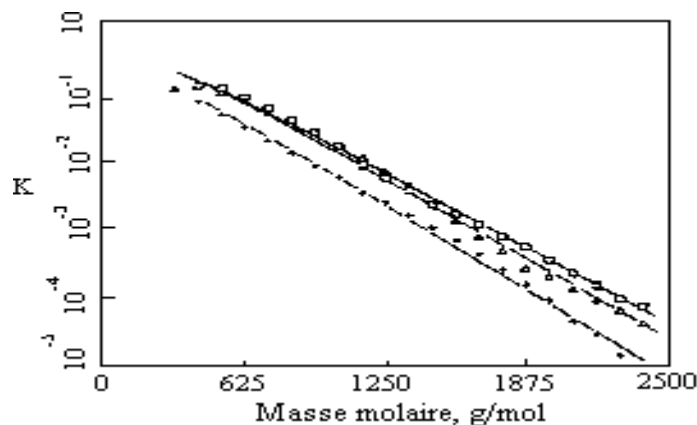


Figure 13 : Coefficients de partage du PS dans l'éthane à 25 MPa et à 40°C (○), 50°C (Δ) et 60°C (+).

Une étude similaire a été effectuée, sur le polystyrène dans le 1-chloro-1,1-difluoroéthane SC [42,44]. L'équipe de Tufeu a déterminé les équilibres de phases de ce système, à plusieurs pressions et températures, pour deux échantillons PS. Ils ont retrouvé les

mêmes tendances, que précédemment. Ils ont prouvé, en outre, que la solubilité augmentait avec la température, à masse volumique constante, contrairement à la sélectivité.

Daneshvar et Gulari ont étudié l'influence de la masse molaire des polymères (le POE400 et le POE600) et des groupes fonctionnels sur le coefficient de partage, lors du fractionnement du poly(oxyde d'éthylène) par du dioxyde de carbone supercritique [40]. Ils ont observé (figure 14), que pour des masses molaires supérieures à 400 g/mol  $\log(k_i)$  suit la loi de Flory (12). Comme prévu, pour une pression et une température donnée, la solubilité diminue avec la masse molaire. Par contre pour des masses inférieures à 400 g/mol, les résultats dévient de cette expression. En effet, lorsque le degré de polymérisation diminue, la proportion de groupes hydroxyle terminaux devient non négligeable. Des associations intramoléculaires et des agrégations entre les chaînes se créent. Ceci affecte le comportement hydrodynamique de la solution de polymère et explique ainsi la non linéarité observée. Cette contribution devient insignifiante, au dessus d'une longueur de chaîne critique qui correspond à une masse de 400 g/mol. Ils ont également étudié l'effet de la pression et de la température et retrouvent, par ailleurs, les mêmes résultats que Kumar [41].

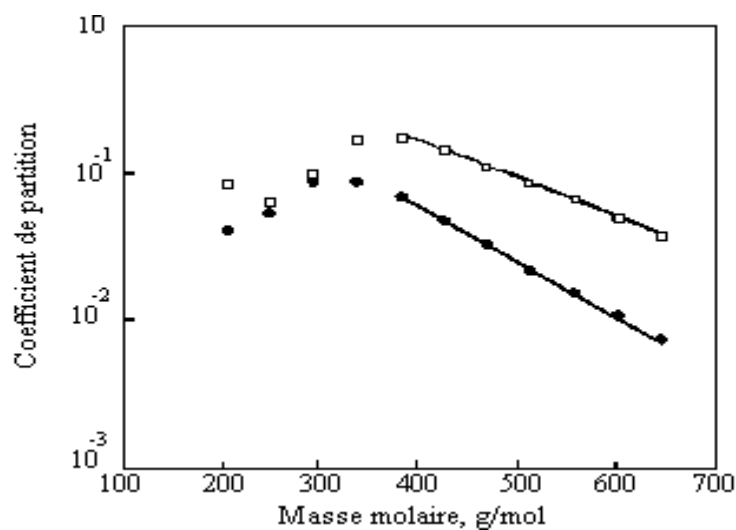


Figure 14 : Coefficients de partage du POE400 dans le CO<sub>2</sub> à 50°C et à 26,43 MPa ( ) et 18,35 MPa (●).

Des travaux semblables ont été réalisés sur des POE de plus fortes masses molaires, dans du CO<sub>2</sub> SC [45].

Les mesures de solubilité et les zones de miscibilité du polymère dans un solvant sont des données nécessaires, pour le développement de procédés sous hautes pressions. Leurs

déterminations restent cependant difficiles et assez contraignantes d'un point de vue expérimental. Aussi, parallèlement, plusieurs études théoriques ont été conduites afin de trouver des modèles thermodynamiques performants, capables de prédire les diagrammes de phases d'un système polymère//solvant défini.

### 3.3 Modélisation de la solubilité

Plusieurs modèles thermodynamiques macromoléculaires sont utilisés pour prédire les diagrammes de phases des systèmes polymère//FSC.

Le plus simple, pour les solutions de polymères, est celui de Flory-Huggins. Le système est décrit comme un réseau figé où les chaînes de polymère et les molécules de solvant occupent des sites [46]. Mais celui-ci ne permet pas de prédire les diagrammes de type LCST et de plus surestime les températures critiques de dissolution. Plusieurs modifications ont été proposées et ont conduit à de nouveaux modèles, l'équation d'état de Flory-Orwoll-Vrij [47], la théorie du trou de Simha et Somcynski [48], la théorie de Dee et Walsh [49], de Kleintjens et Koningsveld [50-52] et enfin celle de Sanchez et Lacombe [53], prenant en compte la compressibilité et l'expansion thermique du milieu. Ces modifications conduisent à des réseaux " flexibles" dans lesquels le volume des cellules ou le nombre de sites vacants changent avec la température et la pression. Ceci permet ainsi de considérer le volume libre, entre le polymère et le solvant, et de modéliser des systèmes réels. Dans ce dernier modèle (Sanchez-Lacombe), l'équation d'état de base est la suivante :

$$\underline{\rho}^2 + \underline{P} + \underline{T} [ \ln (1-\underline{\rho}) + (1-1/r)\underline{\rho} ] = 0 \quad (18)$$

$\underline{\rho}$ ,  $\underline{T}$  et  $\underline{P}$  sont respectivement la densité réduite ( $\rho/\rho^*$ ), la température réduite ( $T/T^*$ ) et la pression réduite ( $P/P^*$ ).  $\rho^*$ ,  $T^*$ ,  $P^*$  sont respectivement la densité, la température et la pression caractéristiques et  $r$  correspond au nombre de sites du réseau occupés par une molécule. L'équation (18) définit la valeur de  $\underline{\rho}$ , pour une pression et une température réduites données. Les valeurs relatives aux solvants purs sont déterminées à partir des courbes d'équilibre liquide-vapeur et celles des polymères à partir des diagrammes P-V-T. Les paramètres caractéristiques, pour les mélanges, sont calculés à partir des valeurs des composants purs, en utilisant des règles de mélange. Un paramètre d'interaction binaire  $\delta_{ij}$  est introduit. En appliquant ce formalisme, on peut calculer les potentiels chimiques des

composants dans chaque phase et déterminer, à une température et une pression données, les courbes binodales du système polymère//solvant.

Ce modèle a été utilisé entre autre par Kiran, sur des solutions de poly(éthylène), de différentes masses molaires (2150 g/mol, 16400 g/mol, 108000 g/mol et 420000 g/mol), dans le n-pentane et des mélanges n-pentane/CO<sub>2</sub> [54]. Les paramètres caractéristiques du polymère et des solvants purs ont été pris dans la littérature, exceptée la température caractéristique du polymère. Ce terme a été ajusté, à partir des résultats de solubilité de l'échantillon (16400 g/mol). Ils obtiennent, ainsi, une bonne prédiction des résultats expérimentaux et retrouvent les mêmes variations, en fonction de la pression et de la concentration en polymère. Ils notent, cependant, un dysfonctionnement du modèle si la température caractéristique n'est pas ajustée. Les pressions de démixtion sont en effet surestimées dans le solvant pur comme dans le mélange binaire.

Une approche parallèle est fondée sur les modèles perturbés de type SAFT (Statistical Associating Fluid Theorie). Le fluide est traité comme un mélange de molécules sphériques qui interagissent via des forces attractives de Van der Waals (dispersion entre les molécules) et répulsives (sphère dure) et qui peut également s'agréger soit en mettant en jeu des liaisons covalentes pour former des chaînes, ou des liaisons hydrogène pour former des agrégats "clusters". Un système idéal est utilisé comme référence et des termes correctifs sont alors introduits pour décrire le système réel [55]. L'énergie libre d'Helmholtz  $A$  est définie comme la somme d'un terme de référence ( $a^{\text{idéal}}$ ) et de perturbation ( $a^{\text{résiduel}}$ ) :

$$A = a^{\text{idéal}} + a^{\text{résiduel}} \quad (19)$$

où

$$a^{\text{résiduel}} = a^{\text{sphère dure}} + a^{\text{dispersion}} + a^{\text{chaîne}} + a^{\text{association}} \quad (20)$$

Le mélange de molécules est assimilé, dans un premier temps, à un gaz idéal caractérisé par l'absence de toute interaction. Le terme résiduel apporte une correction qui fait intervenir différentes contributions :

La partie  $a^{\text{sphère dure}}$  prend en compte les interactions répulsives entre molécules. Le recouvrement de molécules est interdit. Les interactions attractives de Van der Waals sont introduites dans le terme  $a^{\text{dispersion}}$ . Enfin, la notion de polymère est considérée dans le terme  $a^{\text{chaîne}}$  (liaisons covalentes entre molécules). La partie  $a^{\text{association}}$  apporte des informations sur

les interactions spécifiques pouvant exister, par exemple, entre groupes hydroxyle polaires (liaisons hydrogène).

Pour chaque composant, il y a potentiellement cinq paramètres :  $v^{00}$  le volume d'un segment,  $u^0$  l'énergie d'attraction entre deux segments,  $m$  le nombre de segments dans une molécule,  $\epsilon/k$  l'énergie d'association entre les sites d'une molécule et  $\kappa$  le volume d'association.  $\epsilon/k$  et  $\kappa$  sont différents de zéro seulement si le système présente des liaisons hydrogène. Les paramètres sont déterminés à partir des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur et PVT. L'extension aux mélanges implique des règles de mélange et un paramètre de mélange.

Kiran a testé ce modèle, sur le système poly(éthylène)//n-pentane [8]. Il a utilisé les paramètres caractéristiques, donnés par la littérature, sans aucun ajustement. Le paramètre d'interaction du mélange n'a pas été manipulé et a été fixé à zéro. Il a trouvé, ainsi, des résultats numériques remarquables, spécialement, pour les échantillons de masses molaires élevées.

La méthode SAFT a été validée sur divers systèmes polymère//solvant, des solutions de copolymères alternés poly(éthylène-propylène) dans des  $\alpha$ -oléfines [56,57], des  $\alpha$ -monohydroxy poly(isobutène) et des  $\alpha,\omega$ -dihydroxy poly(isobutène) dans des solvants polaires et apolaires [58], des copolymères greffés poly(éthylène-co-butène) dans le butane SC [59], des copolymères poly(éthylène-co-acétate de vinyle) dans de l'éthylène et des mélanges éthylène-acétate de vinyle [55]. Ce modèle prend en compte de nombreuses contributions (masse molaire, taux de branchement, architecture, groupes fonctionnels, distribution des masses...) et semble de ce fait bien adapté pour décrire les diagrammes de phases d'une large gamme de solutions polymères, sous hautes pressions et températures.

A partir de la connaissance des diagrammes de phases polymère//solvant, de nombreuses études de faisabilité, notamment sur le fractionnement, ont été réalisées.

## 4 Fractionnement de polymères

### 4.1 Problématique

Les composés macromoléculaires résultent de l'enchaînement covalent de molécules, des monomères qui constituent l'unité répétitive de la chaîne. On peut classer les polymères

en deux familles, les polymères naturels (les protéines animales, la cellulose ou l'ADN) et les polymères synthétiques. Ces derniers ont été développés à partir de 1920. C'est vers 1925 que le chimiste Allemand Staudinger avance le concept de macromolécule, pour décrire les polymères et prouve par ses travaux (qui lui valurent le Prix Nobel 1953) que les propriétés physico-chimiques des polymères ne peuvent être assimilées, à celles des petites molécules. Ceux-ci présentent de nombreux avantages, comme la légèreté, une moindre fragilité, une résistance à la corrosion et une bonne tenue mécanique. L'utilisation de matériaux polymères n'a cessé d'augmenter années après années, dans de nombreux domaines d'application, des technologies de pointe à la grande distribution, où ils sont employés pour remplacer des matériaux conventionnels comme les métaux, le bois et les fibres naturelles.

Dans la plupart des cas, les méthodes classiques de polymérisation ne permettent pas un contrôle précis de l'architecture, de la masse molaire du polymère formé, ni de sa composition dans le cas de copolymères. Pour la majorité des polymères industriels, cela n'a pas une grande importance et n'a nullement entravé leur développement. Les premières synthèses d'espèces macromoléculaires, à architecture bien définie et de faible polymolécularité, avaient donc des objectifs purement scientifiques. Le but était d'établir une relation, entre la structure du polymère et ses propriétés, et aussi d'étalonner certaines techniques de caractérisation. Toutefois, au cours de ces dernières décennies, la synthèse contrôlée de polymères modèles a connu un vif essor.

Les polymères en étoile et cycliques sont très attrayants en raison de leur densité en segment particulièrement élevée, surtout dans le cas de l'étoile. Par rapport à leurs homologues linéaires de mêmes masses molaires, ces polymères présentent un volume hydrodynamique plus faible, un rayon de giration plus petit et une viscosité intrinsèque plus faible. Les copolymères, greffés ou à blocs, constitués de séquences de natures chimiques différentes, ont suscité un vif intérêt en raison de leurs propriétés spécifiques. Les polymères greffés ont notamment trouvé de nombreuses applications, dans les domaines de la modification de surfaces.

Ce domaine de la chimie macromoléculaire a connu un rapide essor au cours des dernières décennies et a conduit à la synthèse d'architectures inédites, aux propriétés originales qui ont su trouver des applications industrielles (adhésifs, matériaux à usage biomédical, émulsifiants...) [60]. Ces matériaux, à haute valeur ajoutée, nécessitent une grande pureté et homogénéité d'architecture, de taille et de composition (copolymères), sous réserve d'altérer des propriétés physico-chimiques requises pour l'application. Les méthodes



de synthèse, quoique de plus en plus performantes, ne permettent pas, dans tous les cas, d'obtenir un matériau complètement pur. Aussi, parfois une étape de fractionnement, entre deux étapes de synthèse ou post-synthèse, s'impose de façon à éliminer des impuretés présentes (catalyseurs, monomères résiduels, oligomères...) et à affiner la polymolécularité de l'échantillon final [61].

## 4.2 Définition et méthodes

Les opérations de fractionnement ont pour but essentiel de séparer et d'isoler, par un moyen physico-chimique, les chaînes polymères de tailles, de compositions chimiques ou d'architectures différentes, de façon à obtenir des fractions homogènes présentant un indice de polymolécularité I étroit, c'est-à-dire le plus proche de un.

Plusieurs méthodes de séparation fondées sur différents principes existent. Elles peuvent être mises en œuvre, en voie liquide ou avec un FSC. Certaines, les plus utilisées, sont décrites ci-dessous.

### 4.2.1 Fractionnement en voie liquide

↳ **Le fractionnement sur membrane** : Comme le coefficient de diffusion d'une espèce macromoléculaire est fonction de sa masse molaire, les séparations peuvent être réalisées grâce à l'emploi de membranes filtrantes. Il est possible d'opérer de deux manières, par dialyse ou par ultrafiltration. Cependant cette méthode donne de très faibles rendements en temps et en masse et nécessite l'utilisation de grandes quantités de solvant.

↳ **La chromatographie liquide haute performance (HPLC)** : On peut utiliser différents modes d'élution dont les principaux sont l'exclusion stérique et l'adsorption.

En mode d'exclusion stérique, il n'y a pas d'interaction entre le polymère et la phase stationnaire. La séparation est fondée sur des effets stériques ; les molécules les plus grosses sont éluées les premières. Le mode d'adsorption est basé sur les interactions, entre les unités monomères et la phase stationnaire. Plus les chaînes seront longues et plus grand sera le temps d'élution de la macromolécule.

Enfin, un troisième mode est développé depuis quelques années. Il s'agit des conditions critiques d'adsorption [62]. En travaillant à un stade intermédiaire des modes d'adsorption et d'exclusion stérique, cette méthode permet de séparer des polymères en

fonction de leurs fonctionnalités. La phase mobile est constituée de deux solvants qui diffèrent dans leur affinité, avec la phase stationnaire et la macromolécule. Le temps de rétention est le même quelle que soit la longueur de la chaîne ; seules les hétérogénéités sont en interaction avec la phase stationnaire.

Ce dernier mode peut donc être utilisé pour séparer des polymères d'architectures ou de fonctionnalités différentes alors que les deux premiers sont privilégiés pour fractionner les polymères, en fonction de leurs masses molaires.

Ces techniques chromatographiques restent cependant assez complexes et coûteuses. En effet, à chaque polymère correspondent des phases mobile et stationnaire adaptées qui doivent être remplacées régulièrement.

↳ **La précipitation fractionnée** met en jeu les propriétés des solutions polymères. On joue sur la solubilité du polymère, en modifiant la capacité à solubiliser du milieu. Le polymère en solution est ainsi précipité successivement, par addition d'un non-solvant (à pression ambiante ou comprimé [63,64]) ou par diminution de la température. Un procédé, développé par l'équipe allemande du professeur Wolf [65] conjugue les deux méthodes, afin d'optimiser le processus de séparation. La technique est fondée sur une extraction liquide-liquide, à contre-courant. Un polymère, en solution dans un bon solvant, est injecté en haut de colonne, alors qu'un mélange composé d'un bon et d'un mauvais solvant du polymère est injecté en bas de colonne. Les deux zones de la colonne sont maintenues à des températures différentes. Ainsi, il est possible de collecter des extraits de faibles masses molaires en tête de colonne et des fractions de plus fortes masses molaires, en bas de colonne. Cette technique, en cours d'industrialisation, a été appliquée sur des polydiméthylsiloxanes et des polyéthylènegcarbonates et a permis d'obtenir, dans chaque cas, plusieurs fractions de faibles dispersités. Ce procédé peut fractionner 10 à 100 Kg par heure et par mètre carré de colonne.

Un autre principe de l'opération est d'amener un système polymère//solvant/non-solvant assez près des conditions critiques et d'obtenir une séparation de phases en évaporant le solvant (il est important de noter que les termes *conditions critiques* et *conditions supercritiques* ne signifient pas la même chose. On parle de *conditions critiques* lorsque le polymère se trouve à la limite de précipitation dans un solvant.). Dans chaque cas, les chaînes les plus longues précipitent les premières.

L'inconvénient majeur des techniques de séparation en voie liquide se situe au niveau de la récupération des extraits de polymère qui sont en solution. Il est en effet nécessaire d'effectuer après fractionnement, une séparation du polymère et du solvant qui peut être longue et coûteuse. Cet inconvénient peut être amoindri si on utilise des fluides adéquats dans des conditions SC. Il suffit en effet de choisir un fluide qui est gazeux, dans les conditions de température et de pression ambiantes (CO<sub>2</sub>, propane...), pour pouvoir récupérer le polymère complètement sec. Un autre avantage de ces milieux, par rapport aux liquides, reste la possibilité de moduler le paramètre pression. Ce dernier confère un degré de liberté supplémentaire à la méthode (température, nature du solvant), pour ajuster la solubilité du polymère et la sélectivité du milieu.

#### **4.2.2 Fractionnement en voie SC**

La chromatographie en phase supercritique (CPS) se présente comme une technique séparative charnière, entre les chromatographies en phases liquides et gazeuses. La séparation d'oligomères, par cette technique, a débuté en 1969 par les travaux de Jentoft et Gouw [66] qui ont fractionné un échantillon de polystyrène de faible masse molaire, supposé monodisperse, en dix-sept oligomères de longueurs différentes (figure 15). Ils ont utilisé comme phase stationnaire une colonne C<sub>8</sub>-silice et comme phase mobile du n-pentane avec 5% de méthanol. Par la suite, d'autres oligomères tels que le poly(oxyde d'éthylène), le poly(chlorure de vinyle), le poly(vinyl pyrrolidone) ou le poly(méthacrylate de méthyle) ont été fractionnés par chromatographie en voie supercritique [67,68]. Cette technique, bien que préparative, reste cependant limitée. Elle permet de traiter seulement des oligomères et ceux-ci en faible quantité.

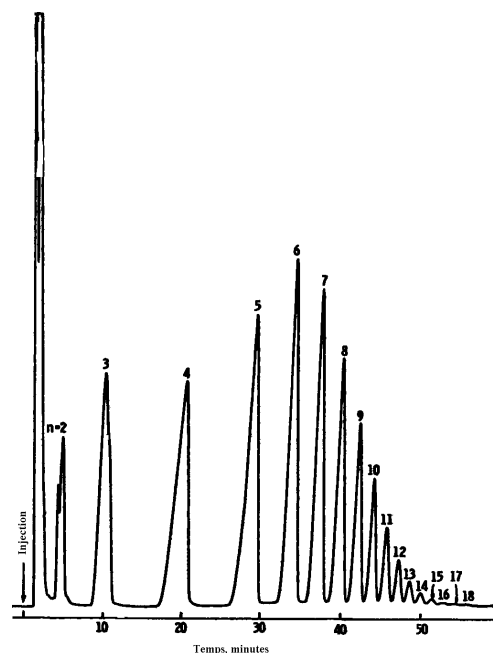


Figure 15 : Chromatogrammes d'un échantillon de PS fractionné par chromatographie en phase supercritique.

La précipitation fractionnée, en voie SC, se présente ainsi comme un bon compromis, conjuguant à la fois les avantages de la méthode et des milieux SC. Ce type de fractionnement peut être effectué, suivant un profil isotherme avec descente en pression. On joue sur le paramètre pression, pour modifier la masse volumique du milieu et solubiliser ainsi, de plus ou moins fortes masses molaires de polymère. En diminuant la masse volumique du milieu, les chaînes de plus fortes masses molaires précipitent. Ce procédé assure un fractionnement en fonction de la masse molaire, par de multiples étapes de réduction en pression. Le nombre de fractions recueillies dépend du nombre d'étapes. La distribution en masses molaires du polymère dans chaque fraction est relative à la variation de pression entre chaque étape. Celle-ci peut être réduite considérablement, si de petits incréments de pression sont adoptés. Cette méthode a été mise au point, en 1945, et décrite par le brevet de Hunter et Richards [17] qui fractionnent du polyéthylène dans l'éthylène SC. Plus récemment, Krukoniš l'a utilisée pour purifier des perfluoroalkylpolyéthers [69]. L'appareillage expérimental est illustré sur la figure 16.

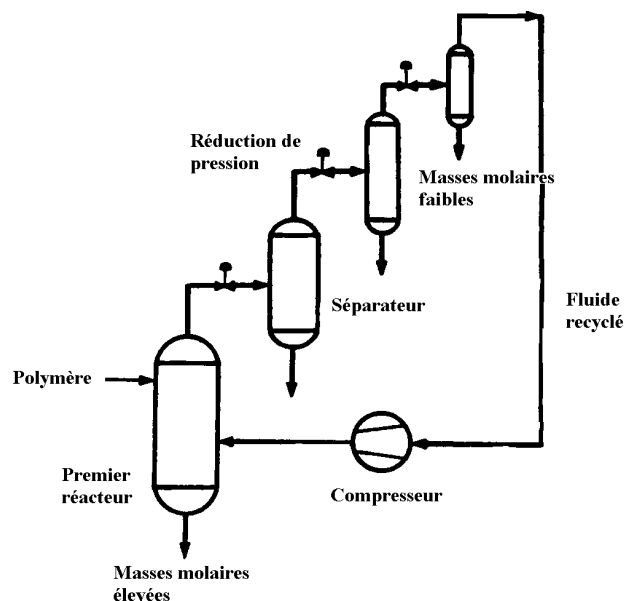


Figure 16 : Schéma de principe du fractionnement suivant un profil isotherme avec descente en pression.

On peut également réaliser le procédé, dans le sens inverse, c'est à dire suivant un profil isotherme mais en augmentant la pression [70]. Dans ce cas, on augmente la masse volumique du milieu. Celui-ci peut ainsi solubiliser des masses molaires de plus en plus fortes. Yilgör et McGrath ont utilisé du CO<sub>2</sub> SC, suivant ce profil, pour fractionner deux échantillons d' $\alpha$ -carboxyl  $\omega$ -propyl polydiméthylsiloxane, de masses molaires respectives 2000 et 6400 g/mol et d'indice de polymolécularité de 1.6 et 2.1 [71,72]. Ils ont obtenu, dans chacun des cas, plusieurs fractions (figure 17) et ont réussi, sans optimisation du procédé, à abaisser les indices de polymolécularité respectivement à 1.1 et 1.3.

Cette technique est très utilisée en laboratoire et a conduit à la purification d'autres polymères tels que le polydiméthylsiloxane [73], l' $\omega$ -aminopropyl polysiloxane [74], le poly(acrylate de n-butyle), des résines styrène-acrylique [75,76], du polypropylène [77].

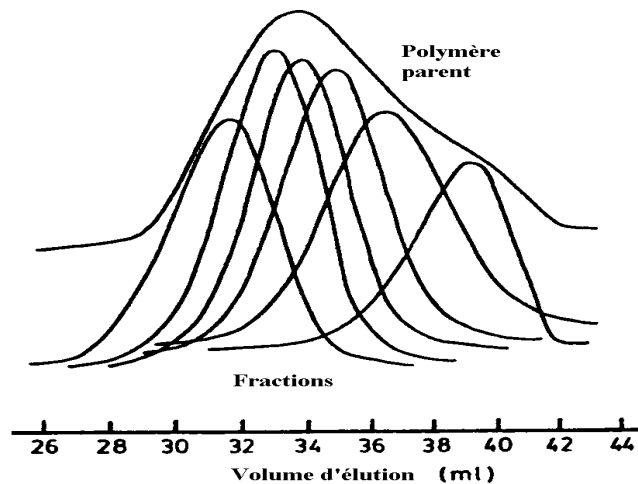


Figure 17 : Chromatogrammes de l' $\alpha$ -carboxyl  $\omega$ -propyl polydiméthylsiloxane 6400 g/mol avant et après fractionnement.

L'équipe de Watkins a développé un fractionnement, suivant un profil isobare avec montée en température, applicable aux polymères cristallins [78,79]. Cette méthode débute par une recristallisation fractionnée, suivie d'une séparation basée sur la température de dissolution de chaque fraction (CITREF : critical isobaric temperature rising elution fractionation). La séparation est fondée sur des différences de cristallinités du matériau polymère (qui peuvent être dues à des taux de branchements différents, à des différences de tacticités) et donc de températures de fusion. Durant ce procédé, le polymère est cristallisé sur une colonne inerte, par un lent refroidissement d'une solution organique chaude. Plusieurs couches de polymère, de différentes cristallinités, sont empilées. Une pression suffisamment élevée, pour pouvoir dissoudre la totalité de l'échantillon, est choisie. Le profil de température débute à une température inférieure à celle de la transition de fusion de la première couche. La température est augmentée jusqu'à ce que la première fraction passe d'un état semi-cristallin à un état liquide. Celle-ci, une fois dissoute, est extraite de la colonne par le fluide supercritique. Avec cette méthode, on procède à un fractionnement qui est fonction de la structure carbonée du polymère. Ils ont ainsi réussi, grâce à cette technique, à fractionner du polyéthylène haute et basse densité, avec du propane supercritique et à obtenir des échantillons de structures plus homogènes que celle du polymère de départ. Ainsi, il est possible d'obtenir des fractions, ayant à la fois une étroite distribution en masses molaires et en structures, si on effectue deux fractionnements consécutifs [80]. Dans un premier temps, le polymère est fractionné en augmentant la pression, à une température supérieure à la

température de fusion du polymère. Chacune des fractions recueillies sont, dans un deuxième temps, purifiées suivant un mode CITREF.

L'équipe de Mc Hugh s'est intéressée à la solubilité de plusieurs copolymères dont le poly(éthylène-co-3,9% mole acide acrylique) (EAA<sub>3,9</sub>) dans le butane, le 1-butène et le diméthyl éther. Ils ont ainsi montré le rôle que pouvait tenir le solvant et l'influence de sa nature chimique, sur le procédé de fractionnement [81,82]. Ce copolymère, synthétisé par voie radicalaire, possède une distribution en masses molaires et en compositions chimiques. Le butane est choisi pour dissoudre préférentiellement des oligomères riches en unités éthylène non polaires, le 1-butène pour solubiliser des oligomères qui ont une faible quantité d'unités acide acrylique et enfin le diméthyl éther qui peut former des liaisons hydrogène avec les groupes acides, pour les chaînes riches de cette unité. Deux approches sont proposées pour fractionner le copolymère. La première consiste à commencer l'expérience avec le meilleur des trois solvants, ici le diméthyl éther. Dans la seconde méthode, ils débutent avec le butane, le moins bon solvant du polymère, pour éliminer les oligomères contenant moins de 3,9% en mole d'acide acrylique, puis continuent soit avec du butane à une température plus élevée ou avec le 1-butène à la même température. Ils finissent enfin avec le diméthyl éther. La première méthode permet, ainsi, de fractionner le EAA<sub>3,9</sub> en fonction de sa masse molaire. Ils obtiennent plusieurs échantillons (avec des masses molaires allant de 23000 à 440000 g.mol<sup>-1</sup>), avec chacun une distribution en masses molaires cinq fois moins importante que celle du polymère de départ. Par contre, ces échantillons présentent une distribution en compositions chimiques toujours hétérogène. En effet, la force des liaisons hydrogène établies entre les groupes acides du copolymère et le solvant est beaucoup plus forte que les autres interactions. Dans la seconde méthode, l'utilisation du butane à 145°C conduit à l'extraction de 20% du copolymère contenant une moyenne de 2,7% en mole d'acide acrylique par chaîne. Les six fractions recueillies ont des masses molaires inférieures à 10000 g/mol. Le copolymère restant est ensuite fractionné avec du butane mais à 170°C : 25% du matériau est éliminé en cinq échantillons contenant chacun environ 3,3% en mole d'acide acrylique par chaîne, ceci prouvant que l'augmentation de 25°C modifie légèrement les propriétés du solvant. Enfin, l'utilisation du diméthyl éther à 140°C dans la dernière étape permet d'obtenir sept fractions comptant chacune une moyenne de 3,5% en mole d'acide acrylique. Cette deuxième méthode donne donc la possibilité de réaliser une extraction en fonction de la composition chimique. Ces travaux prouvent ainsi que le choix d'un FSC, dans un procédé, dépend de la nature chimique du polymère. Une étude similaire a été réalisée sur le poly(éthylène-co-acrylate de

méthyle) (avec 30, 40, 60 et 70% en masse d'unités acrylate de méthyle par chaîne) avec du propane, du propène, du butane, du 1-butène et du chlorodifluorométhane [83].

Taylor a fractionné un polyéthylène haute densité ( $M_n = 700 \text{ g.mol}^{-1}$ , taux de branchement  $< 0.5\%$  et taux de cristallinité = 85%) par plusieurs solvants SC : le  $\text{CO}_2$ , le propane et un mélange des deux avec 20% en volume de propane [84]. Les travaux montrent la possibilité du fractionnement avec le propane et le  $\text{CO}_2$  seuls. Le  $\text{CO}_2$  solubilise de faibles masses molaires de polymère mais permet d'obtenir plusieurs fractions ayant chacune une étroite distribution en masses molaires ( $I$  tend vers 1). Le propane solubilise des masses molaires de polymère plus importantes, mais reste moins sélectif. Ils obtiennent alors des indices de polymolécularité voisins de 2, pour chaque fraction recueillie. Les expériences prouvent que l'addition d'un cosolvant ou l'utilisation de mélanges binaires, ici le propane avec du  $\text{CO}_2$ , permet d'arriver à un excellent compromis entre solubilité et sélectivité. Ils réussissent ainsi à dissoudre de plus fortes masses molaires que dans le cas du  $\text{CO}_2$  seul, tout en conservant des indices de polymolécularité du même ordre de grandeur.

Les travaux de l'équipe de Cansell ont démontré l'influence de l'architecture du polymère en séparant deux polymères de même nature chimique et de même masse molaire, mais d'architectures différentes [6]. Ils ont en effet réussi à fractionner un mélange de poly(oxyde d'éthylène) (POE) linéaires et en étoile (3 branches), de mêmes masses molaires, avec du 1-chloro-1,1-difluoroéthane SC (figure 18).

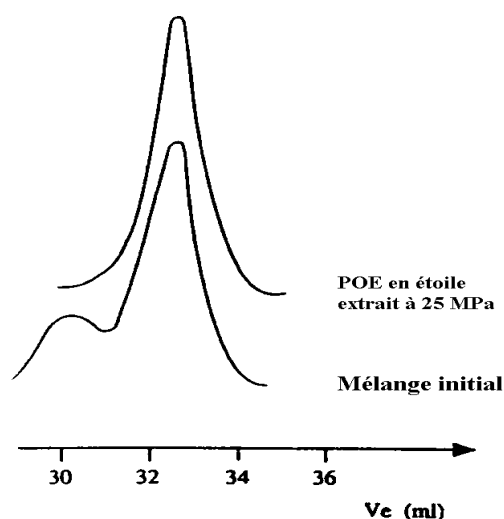


Figure 18 : Chromatogrammes d'un mélange de POE linéaires ( $M_n = 10000 \text{ g/mol}$ ) et en étoile ( $M_n = 10330 \text{ g/mol}$ ) avant purification et de l'extrait récupéré à 25 MPa et 150°C.



En effet, pour des POE de mêmes masses molaires, le volume hydrodynamique ( $V_h$ ) de l'étoile à trois branches est inférieur à celui du linéaire ( $V_{h\text{ étoile}}/V_{h\text{ linéaire}} = 0,69$ ). Il existe donc, à masse molaire constante, entre les deux architectures une différence de volumes permettant leur séparation. Cette étude prouve ainsi que le paramètre pertinent, lors d'un fractionnement par un FSC, est le volume hydrodynamique du polymère et non sa masse molaire.

Le fractionnement par un FSC est également utilisé pour comparer des mécanismes réactionnels. Ainsi, l'équipe de De Simone a fractionné avec du chlorodifluorométhane SC, des copolymères greffés, le poly(méthacrylate de méthyle)-g-poly(diméthylsiloxane) (PMMA-g-PDMS), synthétisés par trois voies différentes (radicalaire, transfert de groupe et anionique), en fonction de leurs compositions chimiques, afin d'interpréter et de comparer les divers mécanismes de synthèse utilisés [85-87]. Cette technique leur a permis d'accéder rapidement à la distribution en compositions chimiques. Ils ont ainsi remarqué et confirmé que les copolymères synthétisés par voie anionique avait une distribution beaucoup plus étroite que ceux synthétisés par les deux autres méthodes.

De nombreuses études qualitatives ont été menées depuis les années 80 et ont prouvé la potentialité des FSC à fractionner des polymères en fonction de leurs longueurs de chaîne, leurs compositions chimiques ou leurs architectures. Celles-ci prouvent que la solubilité du polymère et donc le résultat du fractionnement dépendent non seulement de la nature chimique du FSC et du polymère mais aussi de la structure (cristallinité, architecture) de ce dernier et des conditions expérimentales du procédé (masse volumique du milieu).

## 5 Conclusion

L'activité scientifique concernant le fractionnement de polymères en milieu SC est très importante. Elle est essentiellement centrée sur des travaux de fractionnement réalisés dans le cadre de recherches finalisées, autour desquels sont développées des études théoriques. Celles-ci sont relatives à la détermination des diagrammes de phases ou à la modélisation de ceux-ci. Dans les chapitres suivants, chacun de ces aspects sera traité sur un système polymère//solvant modèle. Nous effectuerons, dans un premier temps, une étude qualitative du fractionnement de polymères par un FSC, suivie de travaux quantitatifs où nous déterminerons les solubilités de nos systèmes polymère//FSC. Enfin, nous finirons par une

approche de la compréhension de l'organisation microscopique et de la modélisation thermodynamique de nos milieux.

## **Chapitre 2**

*Fractionnement de poly(oxyde d'éthylène), de polystyrène et de poly(oxyde d'éthylène)-b-polystyrène linéaires et de différentes architectures par des mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/solvant*

## 1 Introduction

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, de nombreuses études ont été effectuées dans les années 80, pour démontrer la capacité des fluides supercritiques à fractionner les polymères [14,72,82]. La séparation de chaînes macromoléculaires de différentes longueurs et l'extraction de substances résiduelles dans l'échantillon (monomères, catalyseurs) constituent la majeure partie de ces travaux. Le fractionnement est réalisé par simple ajustement de la masse volumique du milieu. Ainsi, une augmentation de la masse volumique du milieu conduit à la solubilisation de chaînes de plus en plus longues [6]. Cette méthode permet donc d'obtenir rapidement et facilement des matériaux propres et uniformes, par rapport à d'autres techniques de purification comme la dialyse ou de polymérisation (ioniques) plus performantes, mais qui nécessitent des conditions opératoires draconiennes et qui sont donc plus onéreuses d'un point de vue industriel. L'emploi des solvants les plus compétitifs dans ces procédés, tels que les alcanes et les HCFC (hydro chloro fluoro carbonés), est de plus en plus limité, en raison de leur toxicité et les dangers liés à leur utilisation. Depuis les années 70, le CO<sub>2</sub> est très employé dans les procédés supercritiques, pour substituer les solvants organiques classiques [13]. Comme il est un mauvais solvant des polymères (hormis les polysiloxanes et les polymères fluorés), il est associé à un cosolvant organique permettant de modifier la nature du milieu et donc d'améliorer la solubilité du soluté [88-90].

Afin de mieux appréhender l'importance des techniques de fractionnement dans le domaine des polymères, nous citerons à titre d'exemple, la synthèse de polymères à architecture contrôlée. La maîtrise des techniques de polymérisation a conduit à des architectures moléculaires inédites, présentant des propriétés originales. Cependant, ces polymères ne sont généralement pas complètement purs (présence de chaînes linéaires, ...). Aussi, une étape de fractionnement entre deux étapes de synthèse ou post-synthèse s'impose de façon à éliminer des impuretés présentes (catalyseurs, monomères résiduels, oligomères...).

Ce chapitre présente qualitativement le fractionnement de deux polymères modèles chimiquement différents, le poly(oxyde d'éthylène) (POE) et le polystyrène (PS), par un mélange supercritique à base de CO<sub>2</sub> et d'un autre solvant. Les séparations ont été réalisées sur des polymères linéaires, en étoile et cycliques ainsi que sur des copolymères à blocs PS-b-POE.

## 2 Partie expérimentale

### 2.1 Choix des polymères et du solvant

Une collaboration, avec le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (Université Bordeaux I), nous a amenés à travailler sur des POE en étoile (trois et huit branches) et des dendrimères (2<sup>ème</sup> génération à six branches). Ces polymères hydrophiles sont biocompatibles et peuvent être ainsi utilisés pour des applications biologiques. Ces macromolécules sont préparées suivant la méthode divergente, décrite dans le cas d'une étoile à trois branches, sur la figure 19 [91]. Des monomères oxirane sont polymérisés par voie anionique, l'amorceur utilisé étant un organométallique plurifonctionnel. Comme la réaction d'amorçage est quantitative et l'amorceur de fonctionnalité précisément définie, des étoiles de taille et de fonctionnalité connues doivent être obtenues. Mais durant l'amorçage, la déprotonation d'impuretés, présentes dans le milieu réactionnel, peut entraîner la formation d'amorceur monofonctionnel, celui-ci donnant ensuite des chaînes de POE linéaires. Le produit final est donc constitué de POE en étoile, contaminé par des chaînes linéaires, d'où la nécessité de le purifier si on veut poursuivre la synthèse, pour obtenir ensuite des dendrimères ou étudier les propriétés physico-chimiques de l'étoile pure. Des méthodes classiques de fractionnement, comme la dialyse et la chromatographie d'exclusion stérique, ont été utilisées mais ne permettent pas d'obtenir de bons rendements. Pour améliorer l'efficacité de la séparation, en temps et en masse, nous avons alors essayé un fractionnement, en milieu fluide supercritique, sur des POE linéaires et en étoile. Les POE linéaires possèdent un degré de cristallinité assez élevé (70-85%). Les températures de fusion et de transition vitreuse, mal définies, se situent respectivement autour de 70°C et -60°C.

Le second polymère étudié, le PS, est un composé amorphe, non polaire. Sa température de transition vitreuse se situe entre 90 et 100°C et sa température de décomposition vers 280°C. Nous l'avons choisi car il constitue un composé polymère modèle, de nature chimique complètement opposée au POE qui est polaire. Nous avons travaillé sur des PS linéaires et macrocycliques [92]. Des travaux ont été également réalisés sur des copolymères à blocs PS-b-POE.

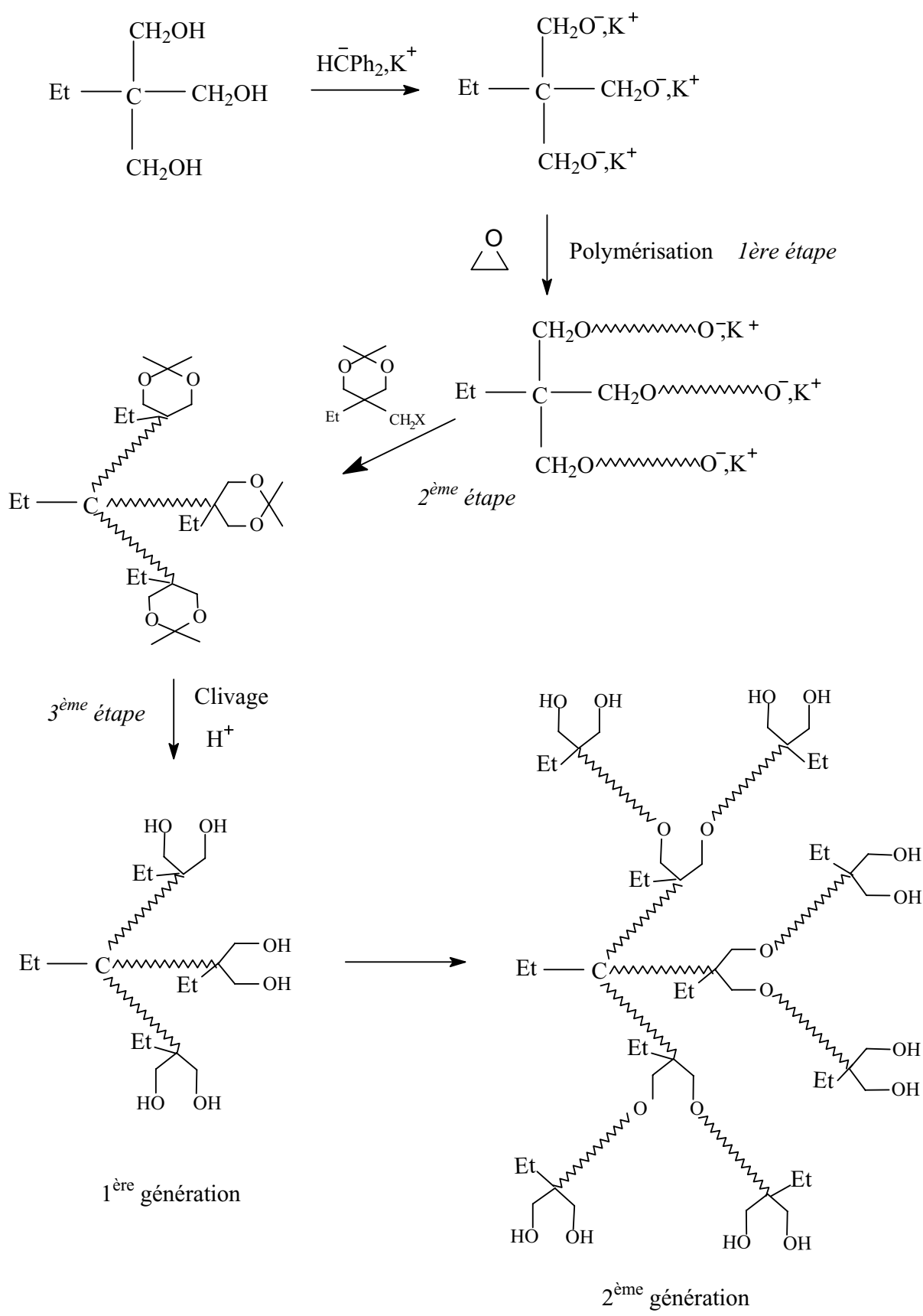


Figure 19 : Schéma de synthèse d'étoiles et de dendrimères de POE.

Des premières études sur ces deux polymères ont été réalisées à 150°C, entre 10 et 40 MPa, avec le forane (1-chloro-1,1-difluoroéthane de dénomination commerciale R142b) supercritique. Ainsi, des POE linéaires et en étoile (3 branches), de mêmes masses molaires, ont été séparés en fonction de leurs architectures. Ces travaux ont prouvé que le principe du fractionnement est fondé sur des différences de volumes hydrodynamiques entre espèces [6]. L'autre étude a été menée sur des échantillons linéaires de PS, avec le même solvant. Elle a permis de valider le procédé de fractionnement en fonction de la masse molaire, sur ce couple polymère//solvant, et aussi de déterminer la solubilité du polymère dans le milieu en fonction de la pression et de la température [44]. Cependant, ce solvant, classé comme HCFC (hydro chloro fluoro carboné) et considéré comme destructeur de la couche d'ozone (conférence de Rio de Janeiro sur l'environnement), doit être interdit dès 2015. D'autres travaux ont été également effectués pour étudier la solubilité du POE dans du CO<sub>2</sub> [40] et du PS dans différents alcanes [31,41,43] dans des conditions supercritiques.

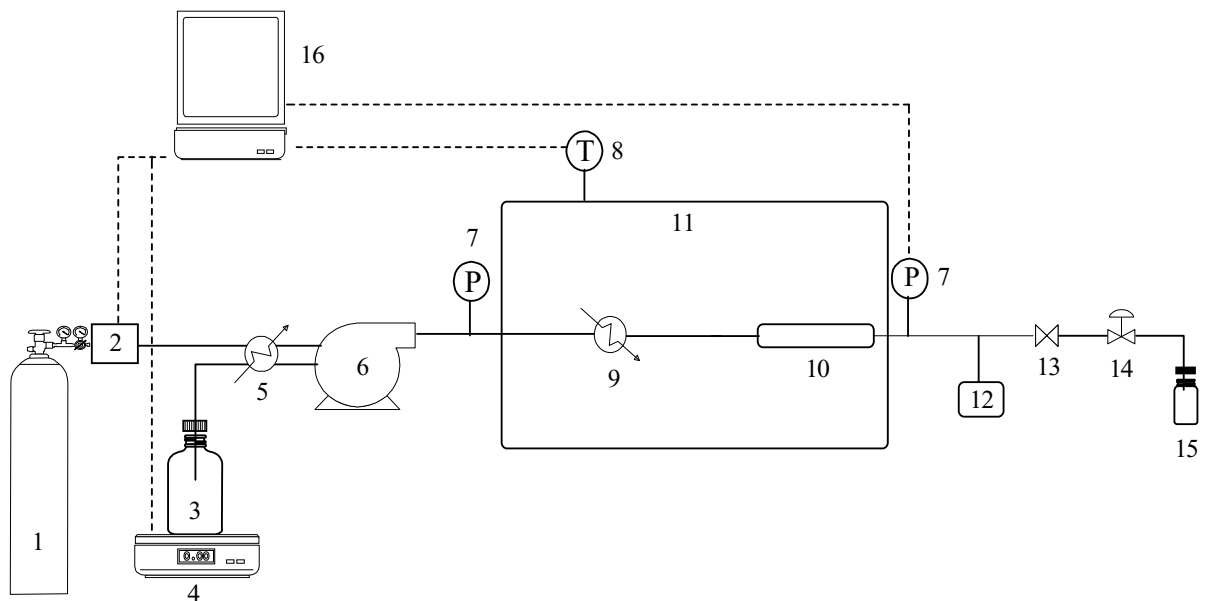
Même si le CO<sub>2</sub> reste un mauvais solvant des deux polymères sélectionnés, nous l'avons choisi comme solvant, pour des raisons environnementales (réduction de l'émission de composés organiques volatils), de sécurité et de facilité d'accès aux coordonnées critiques ( $T_c = 31^\circ\text{C}$  et  $P_c = 7,3 \text{ MPa}$ ) [40,93]. Le CO<sub>2</sub> est non-toxique, ininflammable et peu coûteux. Nous nous sommes donc intéressés à un nouveau milieu : CO<sub>2</sub>/solvant. La nature et les proportions du solvant ont été ensuite déterminées en fonction des polymères, de façon à trouver le meilleur compromis entre solubilité et sélectivité dans chaque cas, et à garder des conditions critiques accessibles, pour que le polymère ne se dégrade pas. Cependant, le choix reste difficile ; en effet, certains solvants voient leurs propriétés modifiées dans le domaine supercritique (cas de l'eau dont la constante diélectrique diminue et qui peut ainsi dissoudre des composés organiques). Nous avons donc posé plusieurs critères de sélection, un solvant non-toxique, non halogéné, bien étudié d'un point de vue thermodynamique et enfin dont les coordonnées critiques restent accessibles.

Les conditions expérimentales (température et pression initiale) de la séparation sont choisies de façon à ce que le polymère soit au dessus de sa température de transition vitreuse, pour faciliter le transfert de matière entre la phase riche en polymère et la phase riche en solvant,

et en dessous de sa température de dégradation. Enfin, elles doivent se situer dans le domaine supercritique du milieu fluide considéré.

## 2.2 Appareillage expérimental

L'appareillage expérimental, décrit sur la figure 20, est constitué de trois parties bien distinctes :



1. Bouteille de CO<sub>2</sub>, 2. Débitmètre, 3. Bouteille de solvant, 4. Balance, 5. Refroidisseur, 6. Pompe, 7. Capteur de pression, 8. Capteur de température, 9. Echangeur de chaleur, 10. Echangeur de matière, 11. Etuve, 12. Disque de rupture, 13. Vanne tout ou rien, 14. Vanne de laminage, 15. Flacon de récupération du polymère, 16. Acquisition des données par interface informatique.

Figure 20 : Montage expérimental.

↳ **le système d'alimentation** qui comprend une bouteille de CO<sub>2</sub> avec tube plongeur, une bouteille contenant le solvant et une pompe minipump Model 396/2396 à deux têtes réfrigérées qui peut fonctionner jusqu'à 40 MPa.

↳ **les échangeurs de chaleur et de matière** : ces deux échangeurs sont placés dans l'étuve qui peut chauffer jusqu'à 200°C. L'échangeur de chaleur est constitué d'un serpentin en acier inoxydable de faible diamètre ( $\phi_{\text{extérieur}} = 1/8$  ou  $\phi_{\text{intérieur}} = 1/16$  soit 1,6mm) et de longueur



assez grande, devant le reste de l'installation. L'échangeur de matière est une colonne en acier inoxydable, de diamètre  $\phi_{\text{intérieur}} = 8\text{mm}$  et de longueur  $L = 200\text{mm}$ . Son garnissage (figure 21) est un lit de billes de verre sphériques ( $\phi = 2\text{mm}$ ), dans lequel on répartit le soluté de façon uniforme sur pratiquement toute la longueur de la colonne excepté à chaque extrémité où l'on place sur quelques centimètres de la laine de silice de façon à empêcher l'entraînement direct du soluté.

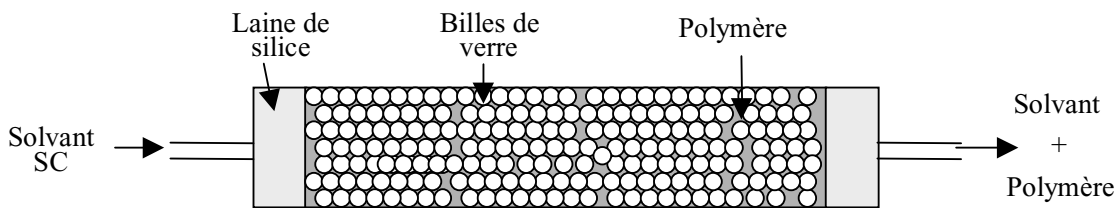


Figure 21 : Echangeur de matière.

↳ **le système de détente et de récupération** qui comprend une vanne tout ou rien et une vanne de laminage qui sert à réguler la pression dans l'installation.

Des appareils (capteurs de pression et de température, débitmètre et balance) sont situés, à divers endroits du système, pour ajuster et contrôler les paramètres expérimentaux. Ceux-ci sont acquis sur un ordinateur, à l'aide du logiciel Labview. Pour éviter tout problème de surpression, l'installation est munie d'un disque de rupture, taré à 60 MPa.

### 2.3 Mode opératoire

Le mélange binaire ( $\text{CO}_2 + \text{solvant}$ ) est pressurisé en phase liquide, jusqu'à la pression de travail. Le fluide passe ensuite dans l'échangeur de chaleur qui le porte à la température de l'expérience et dans l'échangeur de matière où est déposé le polymère (figure 21). Le fractionnement est réalisé à température constante, suivant un profil de pression. Le mélange est ensuite détendu en sortie, à travers la vanne de laminage. Celui-ci démixe, le  $\text{CO}_2$  passe à l'état gazeux et le solvant à l'état liquide. Le polymère, insoluble dans le  $\text{CO}_2$ , est récupéré en solution ou en suspension dans le solvant qui est ensuite évaporé. Chaque fraction de polymère est

caractérisée par chromatographie d'exclusion stérique (CES), le POE dans un mélange eau/méthanol (50/50 en volume) et le PS dans le toluène ou le tétrahydrofurane (THF).

La composition massique du mélange binaire est déterminée et suivie pendant toute la manipulation, à l'aide du débitmètre (pour le CO<sub>2</sub>) et de la balance (pour le solvant). Elle est exprimée en pourcentage massique.

### **3 Séparation de polymères linéaires**

Les premières expériences ont été menées sur des polymères POE et PS linéaires (la charge traitée est d'environ 200 mg), de façon à déterminer, dans chaque cas, les conditions générales de fractionnement (température, pression, nature et proportion du solvant). Dans les deux cas, la première étape a consisté à sélectionner un solvant et à déterminer dans quelles proportions il devait être additionné au CO<sub>2</sub> pour conjuguer solubilité du soluté et sélectivité du milieu.

#### **3.1 Fractionnement du POE par un mélange binaire supercritique : CO<sub>2</sub>+solvant**

Nous avons travaillé sur un mélange, constitué de plusieurs POE linéaires commerciaux dont les masses molaires varient de 1000 à 35000 g/mol. Cet échantillon, défini par une M<sub>n</sub> de 3050 g/mol et une M<sub>w</sub> de 7480 g/mol, possède un indice de polymolécularité voisin de 2,5. Le polymère a été ensuite fractionné suivant un profil isotherme avec montée en pression.

##### **3.1.1 Choix du solvant**

Le solvant est choisi d'après des données de solubilité du polymère, connues dans les conditions de température et de pression ambiantes de température et de pression [94]. Nous avons décidé d'utiliser l'éthanol (T<sub>c</sub> = 243,4°C et P<sub>c</sub> = 7,326 MPa) qui est un très bon solvant du POE.

### 3.1.2 Détermination de la proportion de solvant

Nous avons donc travaillé avec un mélange CO<sub>2</sub>/éthanol, les proportions d'éthanol variant de 6 à 9% en masse. Les coordonnées critiques de ce mélange ont été déterminées pour diverses compositions [95]. Ainsi, pour se situer dans le domaine supercritique, nous avons fixé une température de travail de 60°C et une pression de départ de 15 MPa. Dans ces conditions, le polymère est au dessus de sa température de transition vitreuse. La pression est progressivement augmentée par incréments de 5 MPa jusqu'à 40 MPa, chaque palier d'extraction durant 15 minutes ce qui conduit à une durée totale de 90 minutes, avec un débit massique moyen d'environ 2,8 g/min. Six échantillons sont extraits puis analysés par CES. A partir des chromatogrammes, il est possible de déterminer la valeur maximale de masse molaire solubilisée, aussi nommée masse à la coupure  $M_c$ , de chaque fraction extraite, à une pression donnée. La masse à la coupure est définie comme étant la masse à partir de laquelle la branche du chromatogramme correspondant aux fortes masses molaires se confond avec la ligne de base. Cette valeur ne constitue en aucun cas une donnée quantitative de la solubilité du polymère dans le milieu. Elle permet juste de suivre la solubilisation des chaînes, de masses molaires différentes, lorsque les conditions opératoires sont modifiées (pression, nature et proportion de solvant). Une courbe d'étalonnage peut donc être établie, à la suite de chaque expérience, donnant l'évolution des masses molaires maximales solubilisées en fonction de la pression ou de la masse volumique du milieu, à une température et pour des proportions de solvant données.

Nous avons travaillé dans un premier temps avec un mélange composé de 94% en masse de CO<sub>2</sub> et 6% d'éthanol. Les chromatogrammes montrent que seules les chaînes de faibles masses molaires (2000 g/mol) sont extraites.  $M_c$  n'évolue pas avec la pression (figure 22) ; le mélange est trop sélectif. Nous avons donc augmenté la proportion d'éthanol jusqu'à 9% en masse. Avec le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol de composition massique (91/9), la masse molaire solubilisée progresse avec la pression et donc avec la masse volumique du milieu, comme cela est classiquement observé [6]. Ce mélange dissout, à 60°C et entre 15 et 40 MPa, des masses molaires comprises entre 2000 et 19000 g/mol. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3 et sur la figure 22, qui donnent l'évolution de  $M_c$  en fonction de la pression.

P (MPa)	$\rho^*$ (g/cm <sup>3</sup> )	M <sub>c</sub> (g/mol)	I
15	0,69	2600	1,05
20	0,76	3200	1,16
25	0,81	4100	1,25
30	0,85	7000	1,39
35	0,87	11300	1,42
40	0,9	18100	1,57

Tableau 3 : Fractionnement du POE avec le mélange supercritique CO<sub>2</sub>/éthanol de composition massique (91/9) à 60°C (\* : valeur estimée).

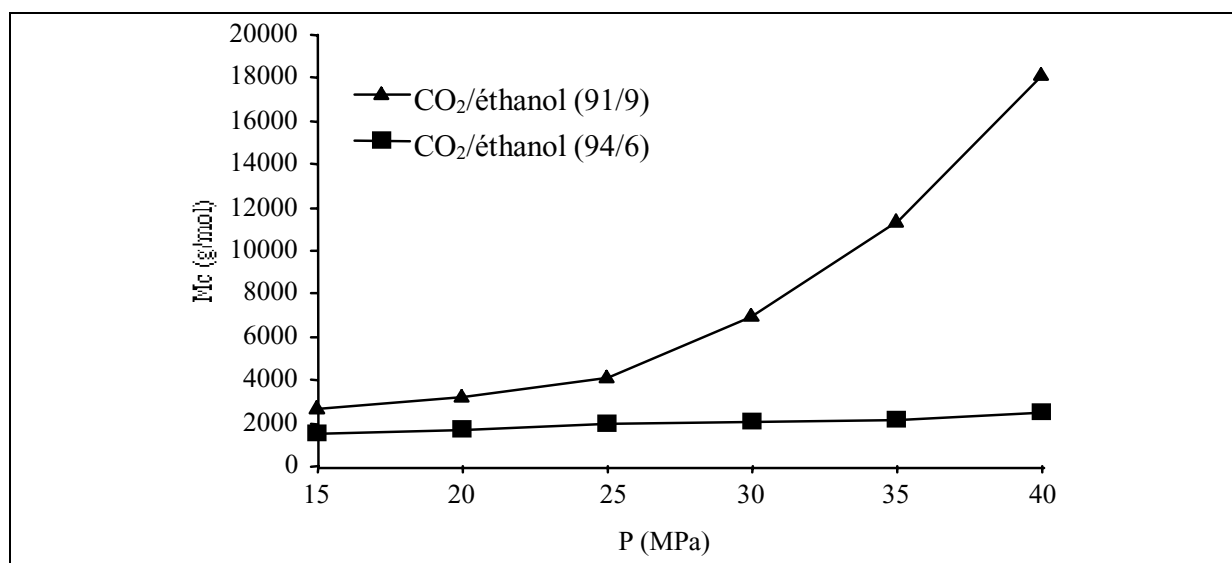


Figure 22 : Masses à la coupure du POE en fonction de la pression à 60°C, avec deux mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/éthanol.

Ceux-ci confirment la faisabilité et l'efficacité du fractionnement (bon compromis du couple solubilité/sélectivité), avec ce mélange et dans nos conditions opératoires. L'expérience reste cependant qualitative. En effet, on voit dans le tableau 3 que les fractions recueillies

possèdent encore un large indice de polymolécularité. Celui-ci peut être abaissé, soit en augmentant la durée de chaque palier en pression ou encore en réduisant les incréments en pression. La figure 22 constitue néanmoins une courbe d'étalonnage, pour le système POE//CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9) (% massiques), à 60°C et entre 15 et 40 MPa. Ainsi, à partir de cette courbe, on peut déterminer les conditions optimales de pression à appliquer pour extraire des chaînes POE, de masses molaires comprises entre 1000 et 20000 g/mol. Pour solubiliser de plus fortes masses molaires, on peut augmenter la proportion d'éthanol dans le mélange ; il faut cependant modifier la température expérimentale pour se situer au dessus des coordonnées critiques du mélange et ainsi éviter sa démixtion qui entraînerait une perte totale de sélectivité.

Les résultats obtenus avec le mélange supercritique CO<sub>2</sub>/éthanol de composition massique (91/9) sont comparables à ceux trouvés avec le 1-chloro-1,1-difluoroéthane supercritique. La même gamme de masses molaires est solubilisée. Nos conditions expérimentales sont toutefois plus douces (la température a été abaissée de 90°C), ce qui représente un avantage, tant du point de vue de la dégradation du polymère durant le procédé que de la minimisation de l'énergie mise en jeu.

### **3.2 Fractionnement du PS par un mélange binaire supercritique : CO<sub>2</sub>+solvant**

Le PS utilisé est atactique et possède un large indice de polymolécularité, de l'ordre de 1,7. Il a été synthétisé par voie radicalaire (amorceur : azobisisobutyronitrile AIBN), pendant 90 minutes à 60°C. Il est caractérisé par une  $M_n = 5000$  g/mol et une  $M_w = 8800$  g/mol. Des essais de fractionnement ont été faits avec deux catégories de solvants organiques : des bons solvants et des non-solvants du PS, dans les conditions ambiantes de température et de pression [94].

#### **3.2.1 Bon solvant du polymère : THF**

Des premières expériences ont été réalisées avec un mélange supercritique CO<sub>2</sub>/THF (coordonnées critiques du THF :  $T_c = 267,1^\circ\text{C}$  et  $P_c = 5,19$  MPa), à 150°C, entre 15 et 40 MPa (avec des incréments de 5 MPa), pendant 90 minutes. Dans ces conditions, le polymère est au-dessus de sa température de transition vitreuse. Lorsque le mélange contient 10 et 15% en masse

de THF, les chromatogrammes ne présentent pas une évolution significative de  $M_c$ . Seules les chaînes courtes (3000 g/mol) sont solubilisées. Nous avons donc augmenté la proportion de THF dans le mélange jusqu'à 30 et 50% en masse. Le débit moyen du mélange est 2 g/min. Dans nos conditions opératoires, le mélange est supercritique. La figure 23 et le tableau 4 présentent les valeurs de  $M_c$  et des indices de polymolécularité de chaque fraction, recueillies à diverses pressions, pour les deux systèmes.

mélange supercritique CO <sub>2</sub> /THF (70/30)			mélange supercritique CO <sub>2</sub> /THF (50/50)		
P (MPa)	$M_c$ (g/mol)	I	P (MPa)	$M_c$ (g/mol)	I
15	1500	1,05	15	3000	1,18
20	2200	1,08	20	4700	1,11
25	3600	1,10	25	10600	1,14
30	5000	1,13	30	19400	1,18
35	8000	1,17	35	29000	1,12
40	11400	1,2	40	-	-

Tableau 4 : Fractionnement du PS avec les mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/THF de compositions massiques (50/50) et (70/30) à 150°C.

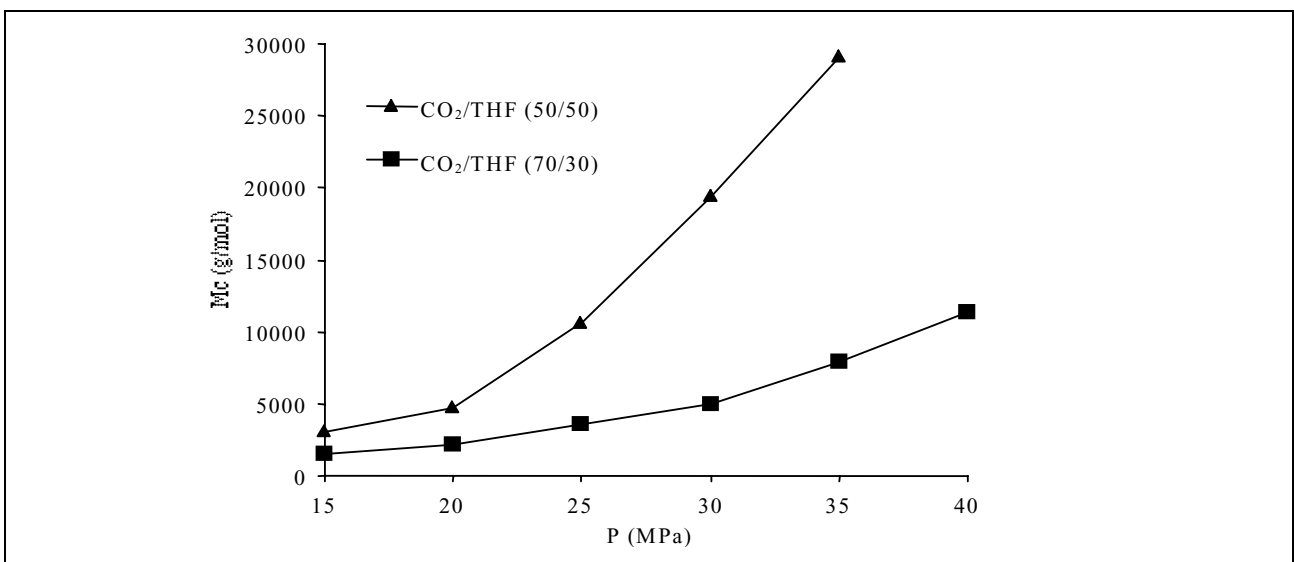


Figure 23 : Masses à la coupure du PS en fonction de la pression à 150°C, avec les mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/THF de compositions massiques (70/30) et (50/50).

Les résultats confirment que la solubilité du polymère est améliorée, lorsque la proportion en solvant est augmentée. Le mélange CO<sub>2</sub>/THF (70/30) est très sélectif, pour des masses molaires comprises entre 2000 et 11000 g/mol, dans notre gamme de pression. Le mélange (50/50) peut solubiliser des chaînes beaucoup plus longues, mais avec une moindre sélectivité. En effet, lorsqu'on augmente la pression de 25 à 30 MPa, M<sub>c</sub> passe respectivement de 10000 à 20000 g/mol.

Les propriétés de certains solvants évoluent lorsqu'ils sont chauffés et/ou pressurisés. L'exemple le plus conséquent est celui de l'eau supercritique qui peut solubiliser des composés organiques [96]. D'autres études récentes ont prouvé que l'éthanol voit son taux d'auto-agrégation diminuer considérablement, sous pression et température [97]. Aussi, nous avons regardé si ce phénomène permet la solubilisation de composés hydrophobes tel que le polystyrène. Nous avons donc réalisé des expériences dans le milieu CO<sub>2</sub>/éthanol qui est à priori un mélange de non-solvants du PS. De même, nous avons étudié un autre mélange de non-solvants CO<sub>2</sub>/acétone.

### **3.2.2 Non-solvants du polymère : éthanol et acétone**

Trois études ont été conduites avec trois mélanges binaires différents (% massiques), CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30) (débit moyen de 1,5 g/min), CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42) et CO<sub>2</sub>/acétone (58/42) (débit moyen de 2 g/min), suivant le même plan expérimental, décrit au préalable. Nous avons conservé les mêmes conditions de travail, soit une température de 150°C et une pression minimale de 15 MPa. Les résultats obtenus, avec les deux mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol, sont reportés sur la figure 24 et dans le tableau 5.

mélange supercritique CO <sub>2</sub> /éthanol (70/30)				mélange supercritique CO <sub>2</sub> /éthanol (58/42)			
P (MPa)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	M <sub>c</sub>	I	P (MPa)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	M <sub>c</sub>	I
15	-	2500	1,08	15	-	3200	1,11
20	0,575	2900	1,09	20	0,595	3700	1,09
25	0,62	3400	1,09	25	0,63	4600	1,09
30	0,655	3600	1,08	30	0,665	6000	1,10
35	0,685	3800	1,07	35	0,687	8000	1,10
40	0,705	4100	1,06	40	0,70	9400	1,12

Tableau 5 : Fractionnement du PS avec les mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/éthanol de compositions massiques (58/42) et (70/30), à 150°C.

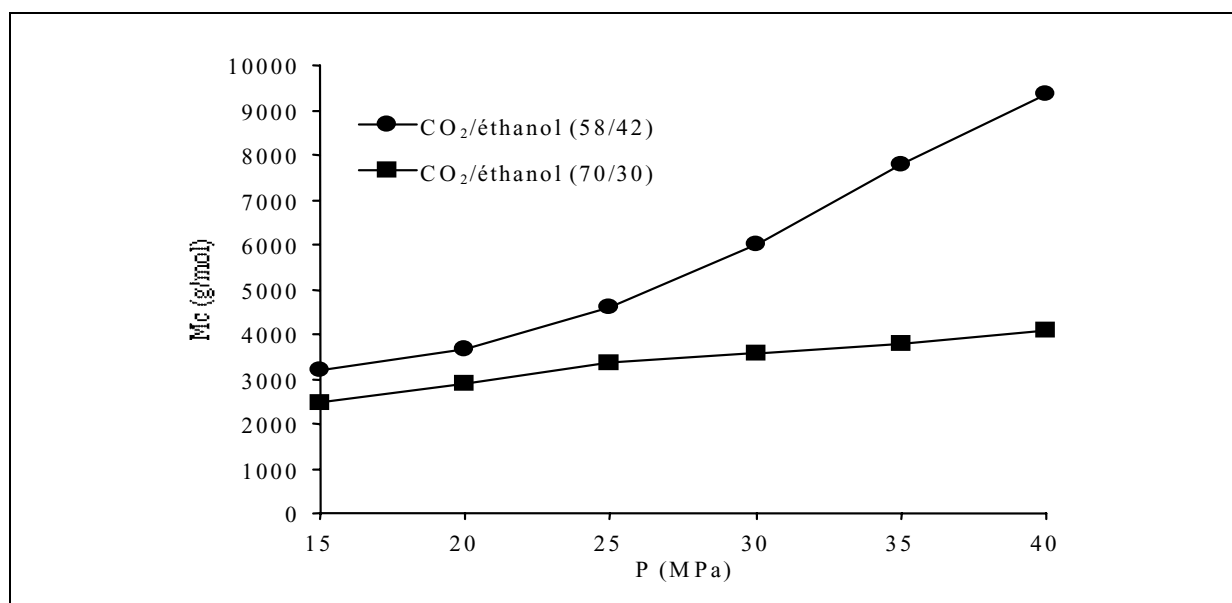


Figure 24 : Masses à la coupure du PS en fonction de la pression à 150°C, avec les mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/éthanol de compositions massiques (70/30) et (58/42).

Les chromatogrammes des fractions recueillies à 20, 25, 30, 35 et 40 MPa, avec le mélange supercritique CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42), et celui du polymère de départ sont superposés, sur la



figure 25. Celle-ci met clairement en évidence l'efficacité de ce mélange, pour séparer les faibles masses molaires de notre échantillon PS.

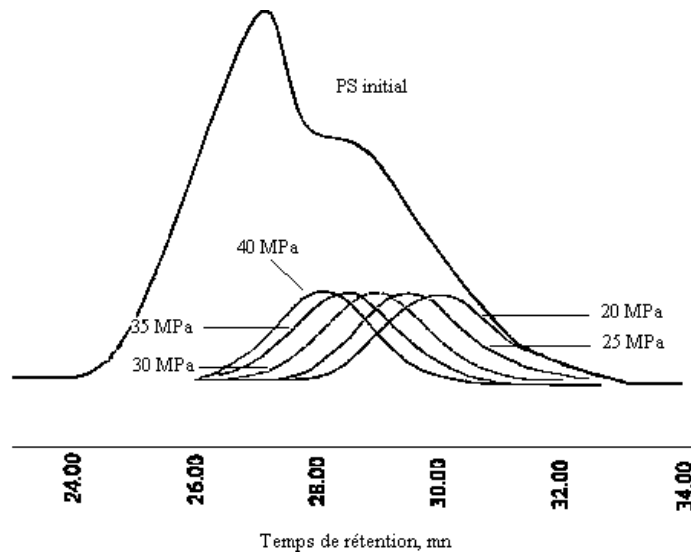


Figure 25 : Chromatogrammes du PS avant et après fractionnement par le mélange SC CO<sub>2</sub>/éthanol de composition massique (58/42), à 150°C.

Ces résultats sont assez remarquables étant donné que les solvants du mélange, le CO<sub>2</sub> et l'éthanol sont des non-solvants du PS, à température et pression ambiantes. Le CO<sub>2</sub> ne dissout pas non plus le PS, à hautes pression et température [40,98]. L'absence de données dans la littérature concernant la solvatation du PS par l'éthanol chauffé et comprimé nous a amenés à réaliser une expérience complémentaire, sur ce système à 150°C et à 15 MPa, durant 10 minutes. Sous ces conditions, l'éthanol est liquide et permet d'extraire le polymère, en assez grande quantité. Les analyses chromatographiques révèlent que  $M_c$  est de l'ordre de 15000 g/mol. Cette étude montre que l'éthanol, sous hautes pression et température, peut solubiliser des chaînes de PS de masses molaires moyennes et explique partiellement les résultats que nous avons obtenus pour le fluide CO<sub>2</sub>/éthanol supercritique. Ainsi, l'amélioration de la solubilité et la perte en sélectivité sont liées à la capacité de l'éthanol à dissoudre le PS qui est particulièrement apparente lorsqu'on compare les mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30) et (58/42). Le premier mélange ne solubilise que de faibles masses molaires (de 2000 à 4000 g/mol) mais les fractions obtenues présentent, des indices de polymolécularité étroits de l'ordre de 1,08, alors que le deuxième peut dissoudre des chaînes de 10000 g/mol, mais avec une moindre sélectivité (tableau 5). La température et la quantité de solvant étant fixées, nous avons modifié le profil en pression et ainsi diminué les incréments, de

façon à obtenir des fractions plus étroites. Nous avons donc utilisé le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42), à 150°C, entre 15 et 40 MPa, mais avec cette fois des paliers en pression, tous les 2,5 MPa durant chacun 15 minutes. Nous avons ainsi récupéré douze fractions, présentant chacune un indice de polymolécularité de 1,06.

Même si la solubilité des chaînes est moins importante que dans le cas du THF, des conditions de séparation analogues au mélange CO<sub>2</sub>/THF (70/30) peuvent être obtenues avec les mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42) ou CO<sub>2</sub>/acétone (58/42) qui solubilisent les mêmes gammes de masses molaires. Il est clair cependant que le THF reste le solvant le plus approprié pour dissoudre du PS puisqu'en effet, à 35 MPa pour des proportions en solvant voisines de celles des autres mélanges, le milieu CO<sub>2</sub>/THF (50/50) permet de solubiliser des masses molaires trois fois plus fortes que les mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42) et CO<sub>2</sub>/acétone (58/42) (figure 26). Néanmoins, soulignons que ces deux derniers mélanges supercritiques restent compétitifs et peuvent être utilisés pour séparer des échantillons de PS dont les masses molaires sont comprises, entre 2000 et 12000 g/mol.

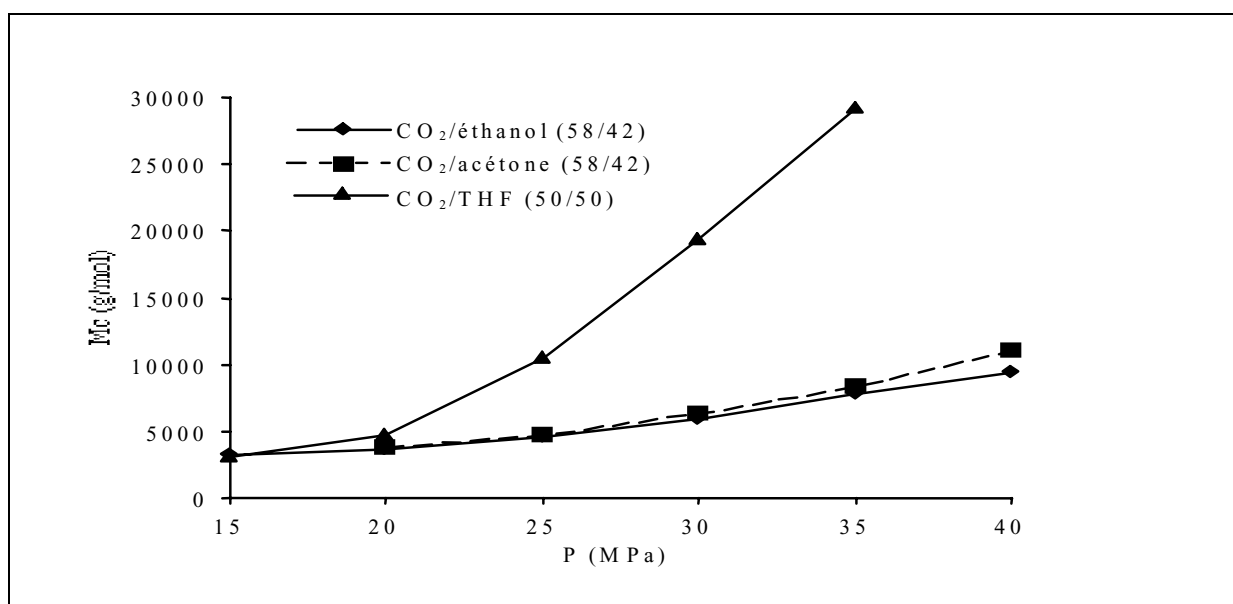


Figure 26 : Masses à la coupure du PS en fonction de la pression à 150°C, avec les mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42), CO<sub>2</sub>/acétone (58/42) et CO<sub>2</sub>/THF (50/50) (% massiques).

Enfin, comparé au 1-chloro-1,1-difluoroéthane supercritique, les mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42), CO<sub>2</sub>/acétone (58/42) et CO<sub>2</sub>/THF (70/30) solubilisent des gammes de masses molaires plus faibles mais demeurent cependant beaucoup plus sélectifs que celui-ci [42].

Ces expériences montrent l'importance que revêt la compréhension des interactions entre le polymère, le CO<sub>2</sub> et le solvant. Il est en effet très difficile d'apprécier la qualité d'un solvant pour un soluté donné en fonction de la pression et de la température, à partir des seules connaissances établies à température et pression ambiantes. Ici, le PS est solubilisé quelque soit le solvant ajouté au CO<sub>2</sub>, un bon (THF) ou un non-solvant (éthanol, acétone) du polymère. La proportion de solvant est aussi un paramètre important, au même titre que la masse volumique. Les paramètres doivent être affinés et modulés pour conjuguer harmonieusement solubilité des chaînes et sélectivité du milieu.

## **4 Séparation de polymères de différentes architectures**

Les profils  $M_c = f(P)$ , établis pour chaque système, constituent des courbes d'étalonnage. Celles-ci servent ensuite à déterminer la pression, la nature et les proportions de solvant qui doivent être sélectionnées pour extraire un polymère de masse molaire donnée. A partir de ces courbes, nous avons donc séparé des échantillons de POE et de PS, de différentes architectures. La plupart des expériences ont été effectuées sur environ 200 mg de produit sauf celles qui se voulaient plus quantitatives où nous avons travaillé sur 500 mg. Les expériences ont été conduites à température et pression constantes, avec un mélange de solvant défini.

### **4.1 Séparation de POE en étoile contaminés par des linéaires**

Ces polymères sont synthétisés suivant la méthode divergente que nous avons explicitée précédemment (figure 19).

#### **4.1.1 Etoiles à trois branches**

Le premier échantillon étudié est constitué de 50% (% massique) de POE en étoile ( $M_n = 15400$  g/mol) et 50% de POE linéaires ( $M_n = 3200$  g/mol). Nous avons donc utilisé le mélange supercritique CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9), à 60°C, avec un débit moyen de 2,8 g/min. La pression de travail a été déterminée, à partir de la courbe d'étalonnage présentée sur la figure 22, et fixée à 27 MPa. Cette valeur a été choisie en fonction de la masse molaire des chaînes à éliminer afin de

solubiliser uniquement les impuretés linéaires. Ainsi, dans ces conditions, on extrait sélectivement les chaînes linéaires. L'extraction a duré 9 heures, pour éliminer totalement les chaînes linéaires contenues dans l'échantillon. L'étoile purifiée est solubilisée à son tour, dans de l'éthanol liquide qui est ensuite évaporé pour récupérer la totalité du polymère purifié. Les chromatogrammes de l'échantillon de départ, de l'extrait et du produit recueilli sont superposés sur la figure 27 et témoignent de l'efficacité de notre méthode.

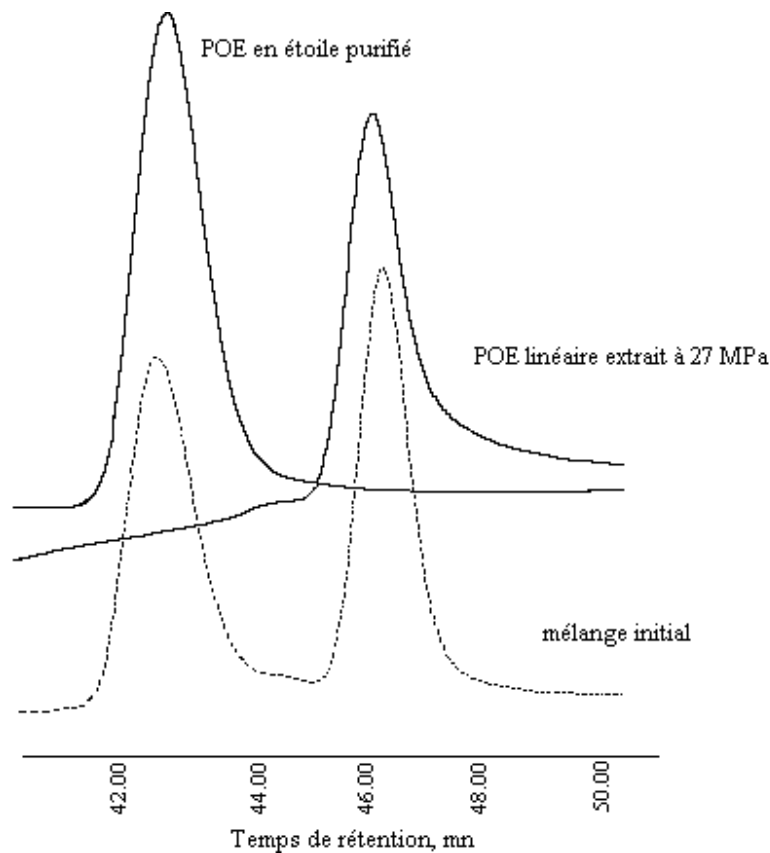


Figure 27 : Chromatogrammes de l'échantillon avant et après fractionnement avec le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol de composition massique (91/9), à 60°C et 27 MPa. Le chromatogramme de l'extrait recueilli est reporté également.

#### 4.1.2 Dendrimères de 2<sup>ème</sup> génération à six branches

Les travaux précédents nous permettent d'envisager la purification de dendrimères de POE. Le produit de départ (I = 1,9) est composé d'environ 87% de POE dendrimère de 2<sup>ème</sup> génération de M<sub>n</sub> = 15800 g/mol (masse molaire apparente donnée par CES), pollué par 13% de

chaînes linéaires de  $M_n = 2600$  g/mol (% massiques). Pour extraire ces impuretés, nous avons utilisé le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9), à 60°C, avec un débit de 2,8 g/min et à 28 MPa. En 4 heures, 500 mg de produit ont été complètement purifiés. Les chromatogrammes, avant et après purification, sont présentés sur la figure 28. Ils prouvent que l'impureté linéaire a été éliminée sélectivement, dans nos conditions opératoires.

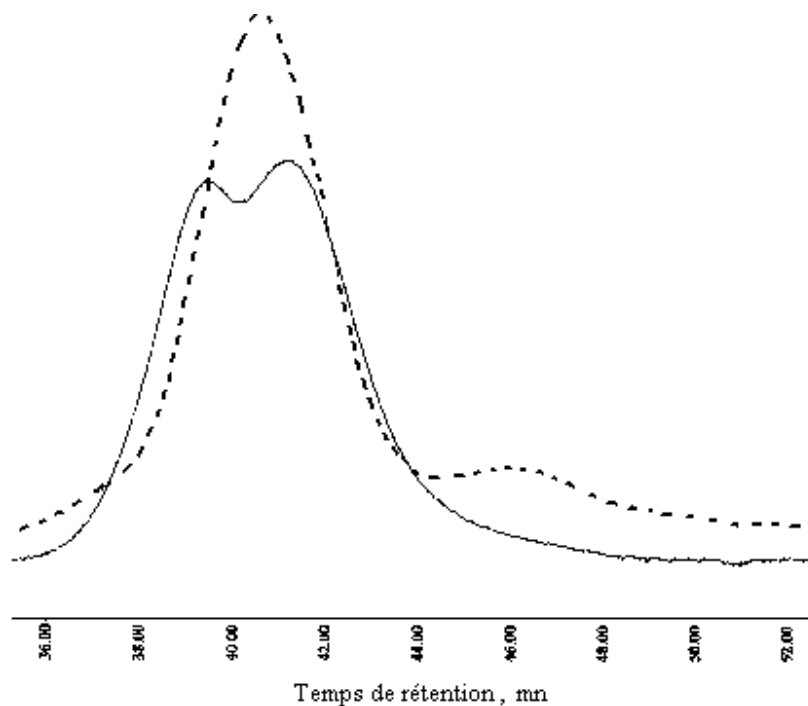


Figure 28 : Chromatogrammes du dendrimère avant (----) et après (—) purification, avec le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol de composition massique (91/9), à 60°C et 28 MPa.

On constate cependant que le dendrimère purifié est bimodal ( $I = 1,4$ ). Le polymère a été reprecipité et caractérisé plusieurs fois, à différentes concentrations, mais les chromatogrammes présentent toujours une double population (évoluant avec celles-ci). Ce résultat peut être justifié, par la formation d'agrégats dus aux interactions par liaisons hydrogène entre les fonctions hydroxyle du dendrimère (6 fonctions par dendrimère), mais aussi par une réaction chimique entre les dendrimères et le CO<sub>2</sub> (couplage de dendrimères pontés par le CO<sub>2</sub>).

Pour nous affranchir des associations entre les fonctions hydroxyle (première hypothèse), nous avons modifié chimiquement la fonctionnalité du polymère purifié. Après estérification, le dendrimère comporte des fonctions acétyle qui n'interagissent pas entre elles. Le produit caractérisé se présente comme unimodal, avec cependant une large distribution en masses molaires ( $I = 1,5$ ), témoignant d'une certaine hétérogénéité (figure 29). Celle-ci est principalement liée à la méthode de synthèse qui débute par un amorçage lent et entraîne ainsi la formation de macromolécules à six branches mais de différentes tailles.

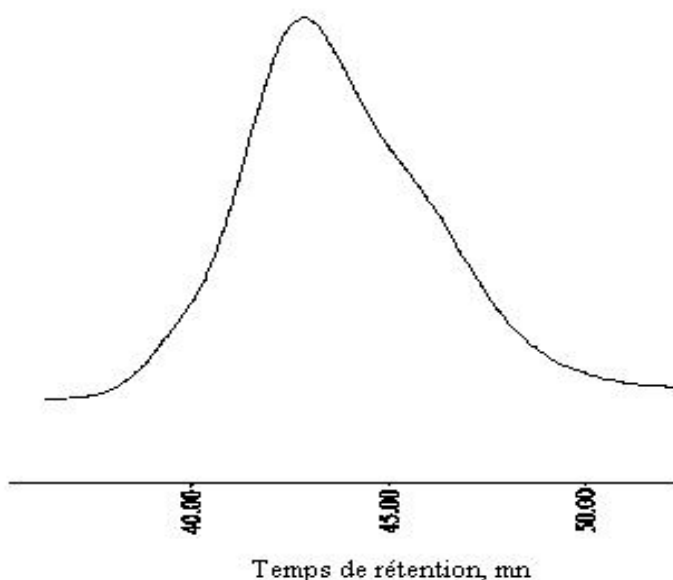


Figure 29 : Chromatogramme du dendrimère purifié, modifié chimiquement.

Pour vérifier la présence de la fonction carbonate dans le produit purifié qui prouverait ainsi que le  $\text{CO}_2$  réagit avec les fonctions hydroxyle dans les conditions de nos expériences (deuxième hypothèse), nous avons caractérisé les dendrimères avant et après purification, par spectroscopie Infra Rouge et RMN du  $\text{C}^{13}$ . Les spectres IR ne permettent pas de conclure. De même, les spectres RMN (même après 29000 accumulations) ne révèlent aucune trace de la liaison carbonate. Nous avons donc réalisé une expérience complémentaire. Pour cela, un échantillon de 500 mg de n-hexanol a été placé dans l'échangeur de matière, dans un mélange  $\text{CO}_2$ /éthanol (91/9), à  $60^\circ\text{C}$  et 28 MPa, pendant 4 heures. Le n-hexanol a été ensuite récupéré et caractérisé par RMN du  $\text{C}^{13}$  et IR. Les résultats dénotent l'absence de la fonction carbonate.

Ainsi, l'ensemble de ces études infirme la seconde hypothèse. Le dendrimère a été correctement purifié, sans réaction chimique avec le milieu. La double population, observée sur le chromatogramme après purification, est attribuée à des agrégats de dendrimères qui n'apparaissent pas dans le produit initial où la présence des chaînes linéaires empêche en raison de leur organisation les associations intermoléculaires.

#### 4.1.3 Etoiles à huit branches

Le même travail a été effectué sur un POE en étoile de huit branches ( $M_n = 13200$  g/mol : masse molaire apparente donnée par CES), souillé par des linéaires ( $M_n = 2820$  g/mol). Le produit initial est composé de 85% d'étoiles et 15% de linéaires. Un échantillon de 200 mg a été fractionné par le mélange supercritique  $\text{CO}_2$ /éthanol (91/9), à  $60^\circ\text{C}$  et 28 MPa, avec un débit de 2,8 g/min. Après 4 heures d'extraction, dans ces conditions, on obtient la totalité du polymère purifié (figure 30).

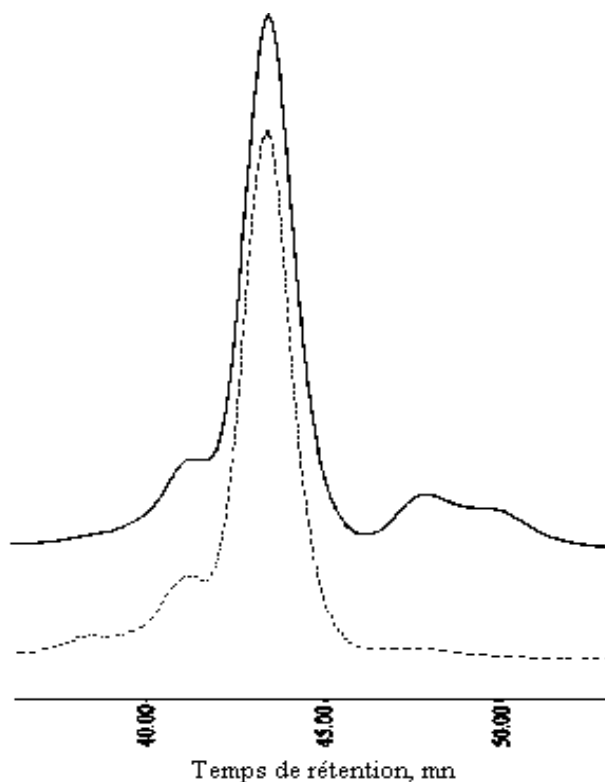


Figure 30 : Chromatogrammes du produit avant (—) et après (----) purification, avec le mélange  $\text{CO}_2$ /éthanol de composition massique (91/9), à  $60^\circ\text{C}$  et 28 MPa.

## 4.2 Séparation de PS macrocycliques contaminés par des linéaires

Les courbes d'étalonnage établies pour le PS ont été utilisées sur un mélange, constitué de 80% de PS macrocyclique ( $M_n = 11300$  g/mol) volontairement contaminé par 20% de chaînes PS linéaires ( $M_n = 2900$  g/mol). Nous avons utilisé le mélange  $\text{CO}_2$ /éthanol (58/42), à  $150^\circ\text{C}$  et 23,5 MPa. A cette pression, on peut extraire sélectivement le PS linéaire (figure 31). Le PS macrocyclique, une fois purifié, est solubilisé par du THF liquide qui est ensuite évaporé.

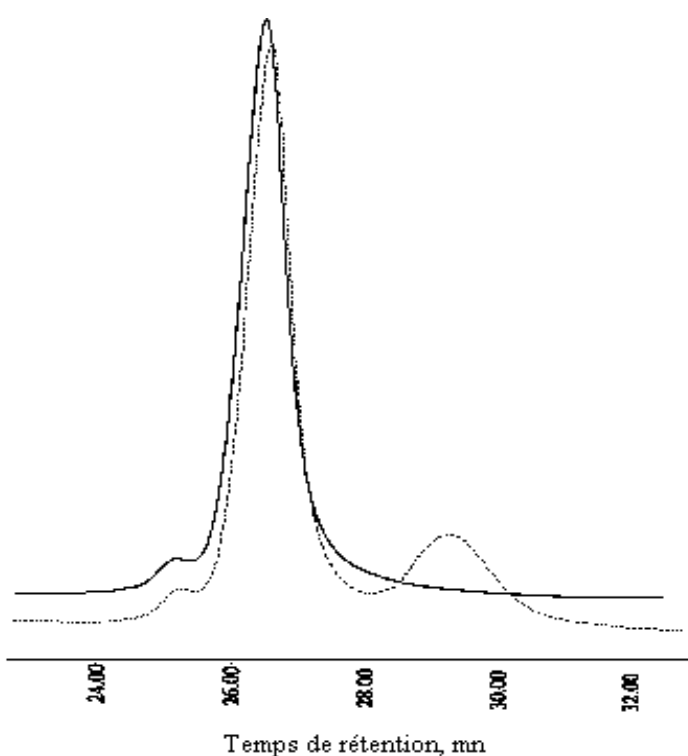


Figure 31 : Chromatogrammes de l'échantillon avant (----) et après (—) purification, avec le mélange  $\text{CO}_2$ /éthanol de composition massique (58/42), à  $150^\circ\text{C}$  et 23,5 MPa.

Nous avons ensuite essayé de séparer des PS linéaires et cycliques, de mêmes masses molaires ( $M_n = 1900$  g/mol). Pour réaliser ce fractionnement, le mélange  $\text{CO}_2$ /THF (70/30), très sélectif pour des masses molaires de cet ordre (tableau 5), semblait le plus approprié. Nous avons travaillé à  $150^\circ\text{C}$  et à 15 MPa, de façon à extraire uniquement les PS macrocycliques. En effet, à masse molaire constante, le volume hydrodynamique du cycle est inférieur à celui du linéaire. Donc à la pression de travail fixée, le PS cyclique doit être solubilisé contrairement au PS linéaire



Les analyses de l'extrait recueilli, par chromatographie dans des conditions critiques d'adsorption (dans le mélange THF/hexane 48/52 % volumiques) (chapitre 1&4.2.1), ont révélé que la séparation n'avait pas eu lieu. Nous n'avons donc pas réussi un fractionnement en fonction de l'architecture, comme cela avait été réalisé, dans le cas d'un mélange de POE linéaires et en étoile, de mêmes masses molaires. Le rapport de volume hydrodynamique, entre le PS linéaire et cyclique ( $V_{h_{\text{cyclique}}}/V_{h_{\text{linéaire}}} = 0,78$ ), n'est pas assez important, pour permettre la séparation des deux architectures, dans nos conditions.

### 4.3 Etude sur des copolymères à blocs PS-b-POE

L'objectif des expériences était de purifier un copolymère dibloc  $\alpha$ -butyl  $\omega$ -hydroxy PS-b-POE ( $M_{n \text{ bloc PS}} = 12500 \text{ g/mol}$  et  $M_{n \text{ bloc POE}} = 5500 \text{ g/mol}$ ,  $\text{unités}_{\text{PS}}/\text{unités}_{\text{POE}} = 0,96$ ) contaminé par des chaînes de POE linéaires ( $M_n = 5500 \text{ g/mol}$ ). Le mélange  $\text{CO}_2$ /éthanol (91/9) à  $60^\circ\text{C}$  est choisi pour extraire les chaînes POE. A cette composition, le PS est totalement insoluble. La pression de travail a été fixée à 35 MPa. Dans ces conditions, seules les chaînes de POE, de masses molaires inférieures à 11300 g/mol, peuvent être dissoutes. Cependant les expériences réalisées prouvent que la séparation n'est pas sélective. En effet l'extrait recueilli contient bien des chaînes POE mais aussi du copolymère PS-b-POE (figure 32).

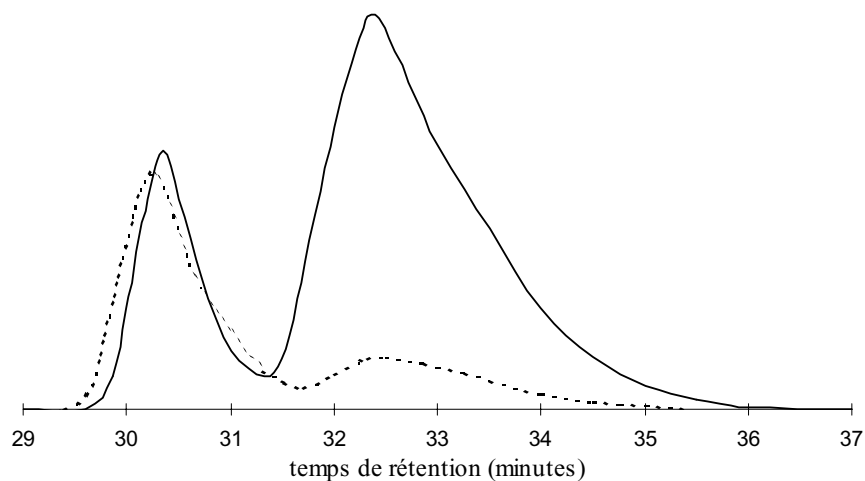


Figure 32 : Chromatogrammes de l'échantillon avant purification (---) et de l'extrait recueilli (—) avec le mélange  $\text{CO}_2$ /éthanol de composition massique (91/9), à  $60^\circ\text{C}$  et 35 MPa.

Une expérience complémentaire, conduite sur le copolymère seul avec le même mélange, à 60°C et entre 15 et 40 MPa, a confirmé sa solubilité à partir de 35 MPa. Au dessous de cette pression, le copolymère n'est pas extrait. L'organisation du copolymère, à l'échelle moléculaire, peut cependant expliquer ces résultats. Des travaux récents ont montré que ces copolymères s'organisent en agrégats, de type micellaire [99,100]. En effet, les copolymères, composés de segments de différentes solubilités, s'organisent en structures bien définies, lorsqu'ils sont dans un milieu qui est un bon solvant d'un segment et un non-solvant de l'autre. Les blocs de segments insolubles se confinent au centre de la micelle pour former une sorte de noyau compact, alors que les blocs de segments solubles se répartissent autour, sous forme d'une enveloppe, dans laquelle peuvent se développer des interactions fortes avec le solvant (figure 33).



Figure 33 : Représentation schématique de l'organisation microscopique du copolymère PS-b-POE dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol de composition massique (91/9) SC.

Une telle organisation permet de dissoudre des copolymères comportant un bloc insoluble, ce qui est notre cas. Ceci permet de comprendre la solubilité du copolymère PS-b-POE dans notre milieu, les blocs de PS (insolubles dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9)) constituant le cœur de l'agrégat et les blocs de POE (solubles), formant l'enveloppe. Des calculs, détaillés dans l'annexe 3, prouvent que la formation d'agrégats accroît l'épaisseur de l'enveloppe de POE. Les interactions défavorables entre le PS et le mélange supercritique diminuent favorisant ainsi la solubilité du copolymère. Ceux-ci nous ont permis d'estimer, dans nos conditions opératoires, la taille et le nombre d'agrégation de notre copolymère et semblent être en accord avec les résultats expérimentaux. Il faudrait cependant approfondir l'étude et confirmer ces calculs, en réalisant des mesures, par diffusion de neutrons aux petits angles.

Une étude similaire a été réalisée sur un autre copolymère  $\alpha$ -acétal  $\omega$ -styrényle PS-b-POE, ( $M_{n \text{ bloc PS}} = 12500 \text{ g/mol}$  et  $M_{n \text{ bloc POE}} = 5500 \text{ g/mol}$ ,  $\text{unités}_{\text{PS}}/\text{unités}_{\text{POE}} = 0.96$ ). Les blocs de ce

copolymère sont identiques, en masse molaire, à ceux du précédent copolymère. Seules les fonctions en  $\alpha$  et  $\omega$  sont différentes. Les expériences révèlent que le copolymère n'est pas solubilisé dans un mélange supercritique CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9), à 35 MPa et 60°C, comme auparavant. Il faut atteindre 40 MPa pour l'extraire. Ceci tend à démontrer l'influence des fonctions de bout de chaînes. L'organisation du copolymère dans le milieu est la même que précédemment, de type micellaire, avec les blocs PS au cœur et les blocs de POE autour formant une enveloppe. Les fonctions, présentes en  $\alpha$  du copolymère, peuvent créer des interactions favorables avec le solvant et ne modifient donc pas l'organisation du milieu. Par contre, les fonctions styrényle, au bout des chaînes de POE, rendent le bloc plus rigide et encombrant. Ces fonctions apolaires n'ont pas d'affinité avec le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9). Elles vont avoir tendance à s'orienter et interagir, avec le cœur PS de l'agrégat, contrairement aux fonctions hydroxyle qui peuvent s'associer avec l'éthanol, par liaisons hydrogène. Le volume de ces agrégats devient ainsi plus important et explique la nécessité d'une pression supérieure à 35 MPa, pour les solubiliser.

## 5 Conclusion

Cette étude qualitative confirme la capacité des milieux fluides supercritiques à fractionner des polymères linéaires et de différentes architectures, en fonction de leurs masses molaires. Les rendements en temps et en masse sont bons, comparés avec d'autres procédés de séparation, comme la dialyse où plusieurs jours de purification sont nécessaires. De plus, ces rendements pourraient être améliorés en travaillant avec des réacteurs permettant des transferts de matière plus efficaces. Ces milieux ne semblent pas cependant être assez sélectifs pour fractionner des polymères en fonction de leurs architectures, notamment lorsque la différence de volumes hydrodynamiques entre les deux structures est trop faible (inférieure à 20%).

L'utilisation d'un mélange binaire supercritique confère un degré de liberté supplémentaire à la méthode. Il est ainsi possible d'ajuster les trois paramètres, pression, température et composition des mélanges, pour extraire des chaînes de masses molaires ou de natures chimiques définies.

Nous avons montré également que l'éthanol, utilisé comme solvant dans diverses proportions, peut solubiliser des polymères chimiquement différents comme le POE qui est

polaire et le PS qui est apolaire. Le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol supercritique peut être considéré comme universel et employé pour fractionner n'importe quel polymère, dans une gamme définie de masses molaires, si sa composition est correctement ajustée. Dans chaque cas, les paramètres à définir seront la composition d'éthanol dans le mélange et la masse volumique du milieu. Cette solubilité inattendue mériterait de faire l'objet d'études plus approfondies, afin de comprendre l'organisation microscopique du CO<sub>2</sub> et du solvant autour du polymère et de préciser la nature des interactions mises en jeu.

La purification de copolymères à blocs, comportant une partie soluble et une autre insoluble, dans le mélange supercritique met en évidence une organisation microscopique complexe de type micelle (cœur constitué du bloc insoluble enveloppé par le bloc soluble). De plus, nous avons observé que les fonctions en bout de chaînes jouaient un rôle non négligeable dans le processus de solubilisation.

Pour optimiser notre méthode, il est désormais nécessaire de réaliser des mesures quantitatives de solubilité à l'équilibre, sur les systèmes polymère//CO<sub>2</sub>/solvant. Ces travaux constituent l'objet du prochain chapitre.

## **Chapitre 3**

*Détermination de la solubilité du poly(oxyde d'éthylène)  
et du polystyrène dans des mélanges supercritiques  
CO<sub>2</sub>/solvant et évaluation de la sélectivité de ces milieux*

## 1 Introduction

Le fractionnement de polymères en milieux fluides supercritiques a été abordé précédemment, de manière qualitative. Nous étudierons, au cours de ce troisième chapitre, l'aspect quantitatif du procédé de fractionnement, sur les mêmes systèmes. La détermination de la solubilité de polymères dans les fluides supercritiques peut être réalisée notamment par mesure du point trouble [35] ou par des mesures spectroscopiques [44]. Nous avons utilisé cette dernière méthode, afin d'évaluer la solubilité de matériaux macromoléculaires et la sélectivité de nos mélanges. Ces grandeurs sont directement données par l'expression du coefficient de partage qui représente le rapport des fractions massiques de soluté dans les phases où il est soluble et insoluble. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons donc ce formalisme pour quantifier les systèmes polymère//fluide supercritique précédemment étudiés.

Nous avons ainsi réalisé des mesures de solubilité, sur le système PS linéaire//CO<sub>2</sub>/solvant (solvant = éthanol et THF) et étudié l'influence de la pression, de la température, de la nature et des proportions de solvant. Pour le système POE linéaire//CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9), seul l'effet de la pression a été étudié.

## 2 Calcul du coefficient de partage

Le coefficient de partage est défini, par la relation (12) ci-dessous, où  $w_i''$  est la fraction massique du i-mère dans la phase riche en solvant et  $w_i'$  la fraction massique du i-mère dans la phase riche en polymère. Ce coefficient varie exponentiellement avec le degré de polymérisation du i-mère et donc avec sa masse molaire  $M_i$ . Il dépend du facteur de séparation  $\Gamma$ , qui permet d'évaluer la sélectivité du milieu, et de la constante  $\beta$ , qui est proportionnelle au rapport des volumes des phases coexistantes.

$$\log(k_i) = \log(w_i''/w_i') = -\Gamma \cdot i + \beta \quad (12)$$

Nous utiliserons la définition du coefficient de partage de Kumar [43], pour lequel  $K_i$  est le rapport de la concentration massique de i-mère dans la phase riche en solvant (g de i-mère/g de solvant) sur la concentration massique de i-mère dans la phase riche en polymère, dépourvue de solvant (g de i-mère/g de polymère). On peut définir ainsi :

$$K_i = C_i^s / C_i^p \quad (21)$$

A l'équilibre thermodynamique, dans la phase riche en solvant (exposant s), on a :

$$C_i^s = m_i^s / m_{\text{solvant}} \quad (22)$$

$m_i^s$  est la masse de i-mère solubilisé dans le solvant et  $m_{\text{solvant}}$  la masse de solvant.

ce qui équivaut à 
$$C_i^s = m_i^s \cdot m_t^s / m_t^s \cdot m_{\text{solvant}} \quad (23)$$

$m_t^s$  est la masse totale de polymère dissous, dans la phase riche en solvant.

d'où 
$$C_i^s = P_i^s \cdot C_t^s \quad (24)$$

avec  $P_i^s = m_i^s / m_t^s$ ,  $C_t^s = m_t^s / m_{\text{solvant}}$  et  $m_{\text{solvant}} = V_{\text{solvant}} \cdot \rho$  ( $\rho$  est la masse volumique du milieu en  $\text{g/cm}^3$ ).  $C_t^s$  est la concentration massique de polymère solubilisé dans la phase riche en solvant (g de monomère/g de solvant).

A l'équilibre thermodynamique, dans la phase riche en polymère (exposant p), on a :

$$C_i^p = m_i^p / m_t^p \quad (25)$$

où  $m_i^p$  et  $m_t^p$  sont respectivement la masse de i-mère et la masse de polymère dans la phase riche en polymère.

soit 
$$C_i^p = (m_i^0 - m_i^s) / (m^0 - m_t^s) \quad (26)$$

$m_i^0$  et  $m^0$  sont respectivement les masses initiales de i-mère et de polymère.

ce qui équivaut à 
$$C_i^p = (m_i^0 \cdot m^0 / m^0 - m_i^s \cdot m_t^s / m_t^s) / (m^0 - m_t^s) \quad (27)$$

d'où 
$$C_i^p = (P_i^0 \cdot m^0 - P_i^s \cdot m_t^s) / (m^0 - m_t^s) \quad (28)$$

avec  $P_i^0 = m_i^0 / m^0$ ,  $P_i^s = m_i^s / m_t^s$  et  $C_t^s = m_t^s / m_{\text{solvant}}$ .

et finalement 
$$C^p_i = (P^0_i \cdot m^0 - P^s_i \cdot C^s_t \cdot m_{\text{solvant}}) / (m^0 - C^s_t \cdot m_{\text{solvant}}) \quad (29)$$

Pour déterminer le coefficient de partage, il est donc nécessaire d'accéder à plusieurs grandeurs expérimentales,  $P^s_i$ ,  $P^0_i$ ,  $m_{\text{solvant}}$ ,  $m^0$  et  $C^s_t$ ,

## 2.1 Détermination de $P^s_i$ et $P^0_i$

Nous avons évalué  $P^s_i$ , à partir de la distribution en masses molaires du polymère dissous dans la phase riche en solvant. Le polymère solubilisé est analysé par chromatographie d'exclusion stérique. Le chromatogramme est découpé en plusieurs tranches, correspondant à des temps d'élution  $\delta t_i$  et donc à des masses molaires  $M_i$ . On considère ainsi le polymère comme un mélange de pseudocomposants  $i$  ( $i$ -mères), de masses molaires  $M_i$ . En faisant le rapport de la surface d'une tranche  $i$  sur la surface totale du chromatogramme, on obtient  $P^s_i$ .

On suit le même principe, pour évaluer  $P^0_i$ . Ici, on s'intéresse à la distribution en masses molaires du polymère initial étudié.

## 2.2 Détermination de $m^0$ et $m_{\text{solvant}}$

La valeur de  $m^0$  est fixée par l'expérimentateur ; c'est la quantité initiale de polymère introduite pour réaliser l'expérience.

La masse de solvant est déterminée à partir de la masse volumique du mélange, dans les conditions expérimentales, et du volume de l'installation. Le volume de polymère, introduit dans l'installation, est négligeable.

$$m_{\text{solvant}} = V \cdot \rho \quad (30)$$

## 2.3 Détermination de $C^s_t$

L'étude a été réalisée sur du PS et du POE, dans des mélanges  $\text{CO}_2$ /éthanol (principalement), sous pression et température. Pour évaluer  $C^s_t$ , la concentration de polymère dans la phase riche en solvant, nous avons choisi d'utiliser la spectroscopie UV.

En effet, grâce au noyau benzénique présent dans l'unité répétitive, le PS possède une bande d'absorption dans le domaine UV, entre 240 et 280 nm. Le PS utilisé ici est le même



que celui étudié dans le chapitre 2. Il est caractérisé de la façon suivante :  $M_n = 5000$  g/mol,  $M_w = 8800$  g/mol et  $I = 1,7$ .

Le POE, par contre, n'absorbe pas dans ce domaine spectral. Aussi, pour suivre l'évolution de sa solubilité, nous avons utilisé un POE, amorcé par du diphénylméthylpotassium (DPMK). Chaque chaîne POE possède donc un groupe qui absorbe entre 240 et 280 nm. L'échantillon a les caractéristiques suivantes :  $M_n = 1380$  g/mol,  $M_w = 2140$  g/mol et  $I = 1,6$ .

Les mélanges utilisés CO<sub>2</sub>/éthanol ne présentent aucune bande d'absorption dans le domaine UV. La concentration en polymères, dans nos mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol, est donc déterminée par spectroscopie UV et calculée en utilisant la loi de Beer-Lambert (31). Pour une longueur d'onde ( $\lambda$ ) définie, on a :

$$\log (I_0/I) = A = \epsilon.l.C \quad (31)$$

$I_0$  : intensité transmise par le solvant pur

$I$  : intensité transmise par la solution polymère

$A$  : absorbance

$l$  : chemin optique (cm)

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ )

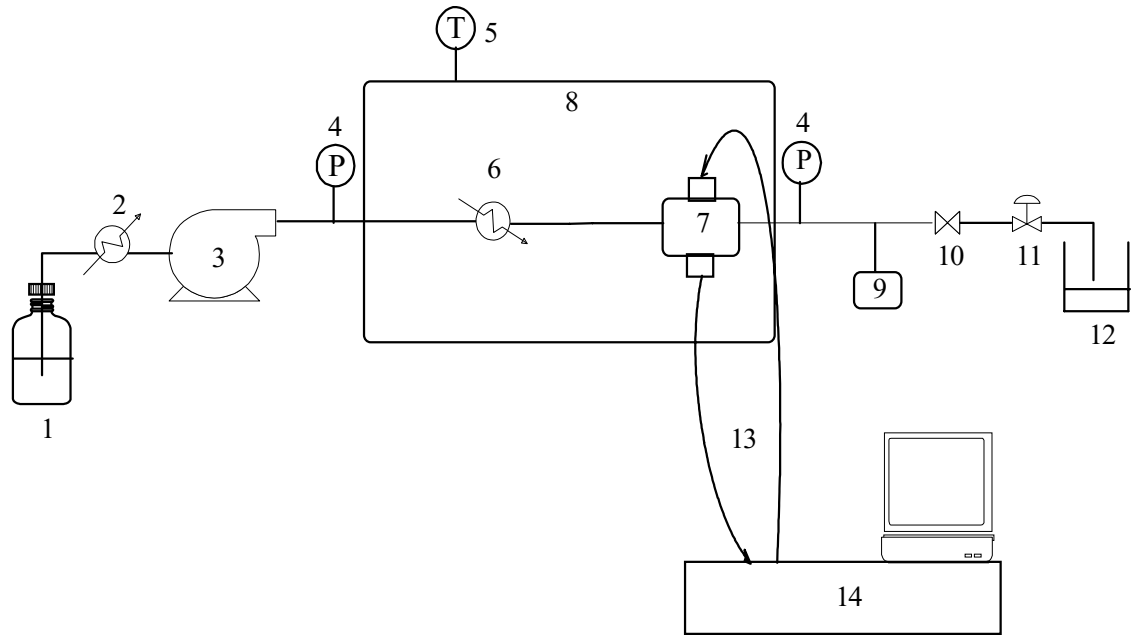
$C$  : concentration en soluté (mol/l)

Cette relation permet d'établir une droite d'étalonnage et de remonter ainsi à la concentration du polymère en solution, à l'équilibre.

La valeur de  $\epsilon$ , pour les deux polymères, ainsi que son évolution avec la température et la pression n'ont pas été trouvées dans la littérature. Nous avons donc réalisé une étude préliminaire pour évaluer ces données et ainsi obtenir les droites d'étalonnage.

### 2.3.1 Etalonnage des solutions polymères

Le montage expérimental, utilisé pour étalonner les différents systèmes, est représenté sur la figure 34. Un dispositif optique a été adapté pour effectuer les mesures. Celui-ci est constitué d'une cellule UV (figure 35), réalisée spécifiquement pour ces travaux, et d'un spectromètre UV-visible (modèle Cary 1C).



1. Solution polymère, 2. Refroidisseur, 3. Pompe, 4. Capteur de pression, 5. Capteur de température, 6. Echangeur de chaleur, 7. Cellule optique, 8. Etuve, 9. Disque de rupture, 10. Vanne tout ou rien, 11. Vanne de laminage, 12. Flaçon de récupération, 13. Fibres optiques, 14. Spectromètre UV avec interface informatique.

Figure 34 : Montage expérimental utilisé pour l'étalonnage.

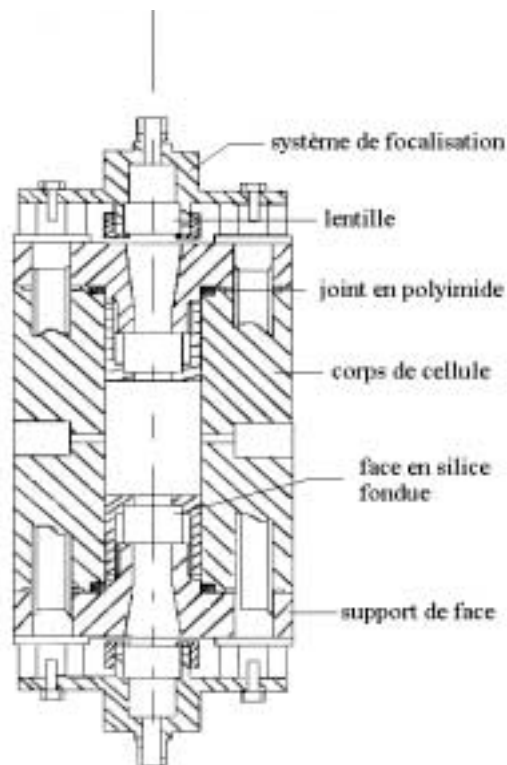


Figure 35 : Cellule optique.

La cellule optique, en acier inoxydable, possède une entrée et une sortie pour le fluide et deux fenêtres optiques pour le passage du signal UV. Le trajet optique ( $l$ ) est fixe et égal à 1,08 cm. Les faces utilisées sont en silice fondue. Ce matériau est transparent dans le domaine spectral UV et résistant en pression et température. L'étanchéité entre les fenêtres et le support est assurée par des joints en téflon, d'épaisseur 20  $\mu\text{m}$ , et celle entre les supports de faces et le corps de la cellule par des joints en polyimide.

Le faisceau lumineux, incident et transmis, est acheminé par des fibres optiques (Photonetics). Celles-ci relient la cellule, équipée de connections SMA, au spectromètre UV. Un système de focalisation a été adapté, pour optimiser la transmission et la récupération du signal UV.

Le spectromètre, piloté par un ordinateur, peut fonctionner entre 190 et 900 nm. La source UV est une lampe à arc au deutérium et la source visible, une lampe tungstène/halogène à fenêtres en quartz. La lumière transmise, après passage dans la cellule optique, est analysée par un monochromateur (Czerny-Turner), raccordé à un photomultiplicateur (PM R928). La précision sur la valeur de la longueur d'onde est de 0,2 nm. Un programme permet de suivre l'évolution du signal en fonction du temps ou avec la longueur d'onde.

Dans les deux cas (PS et POE), plusieurs solutions de polymères de différentes concentrations sont préparées et injectées sous pression et température. Le spectre est réalisé entre 200 et 400 nm. Pour une longueur d'onde définie, à T et P, on mesure l'absorbance de la solution. Ainsi en traçant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration, on peut définir le coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) et obtenir la droite d'étalonnage, nécessaire pour déterminer les solubilités.

Des études, réalisées par Smakula [101] et Hamedi [42], ont confirmé que la masse molaire du polymère n'avait aucune influence sur  $\epsilon$ . De même, pour un polymère donné, la nature du solvant utilisé pour réaliser l'étalonnage n'affecte que très peu le coefficient d'extinction molaire. L'effet de la pression est également négligeable si les variations de masses volumiques sont faibles. Comme il est impossible de solubiliser les polymères, le PS et le POE, dans le mélange  $\text{CO}_2$ /éthanol dans des conditions de température et de pression ambiantes, nous avons réalisé l'étalonnage du PS dans du THF et du POE dans l'éthanol, en fonction de la pression et de la température.

### 2.3.1.1 Etalonnage des solutions de PS

Nous avons donc préparé cinq solutions de PS dans du THF, avec des concentrations comprises entre  $10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-2}$  mole de monomère/l.

Pour évaluer l'effet des paramètres opératoires (P, T et  $\rho$ ), un premier étalonnage a été réalisé à 25°C et 0,4 MPa et un second à 150°C et 20 MPa (ces conditions de pression et température sont les mêmes que celles utilisées lors du procédé de fractionnement (chapitre 2)). A 25°C et 0,4 MPa, les solutions ont des masses volumiques égales à  $0,88 \text{ g/cm}^3$  et dans le second cas (150°C, 20 MPa) à  $0,70 \text{ g/cm}^3$ . N'ayant pas trouvé cette dernière donnée dans la littérature, nous l'avons évaluée en utilisant la méthode proposée par Reid et ses collaborateurs [102].

L'ensemble des résultats est résumé sur la figure 36 et dans le tableau 6. Le spectre d'une solution, de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  mol monomère/l, est représenté sur la figure 37, dans les différentes conditions.

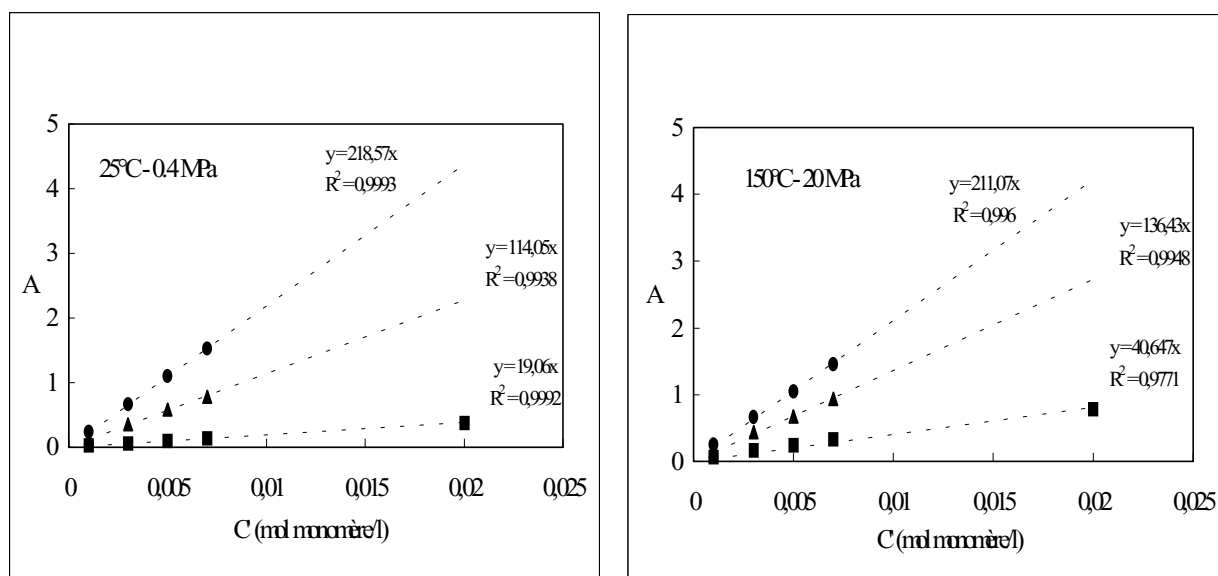


Figure 36 : Absorbances en fonction de la concentration des solutions PS (solvant : THF) à 260 (●), 270 (▲) et 275 nm (■), à 25°C-0,4 MPa et à 150°C-20 MPa.

$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	
	25°C, 0,4 MPa, 0,88 g/cm <sup>3</sup>	150°C, 20 MPa, 0,70 g/cm <sup>3</sup>
260	202,4	195,4
270	105,6	126,3
275	17,6	37,6

Tableau 6 : Coefficients d'extinction molaires du PS (solvant : THF) à 260, 270 et 275 nm, à 25°C-0,4 MPa et à 150°C-20 MPa.

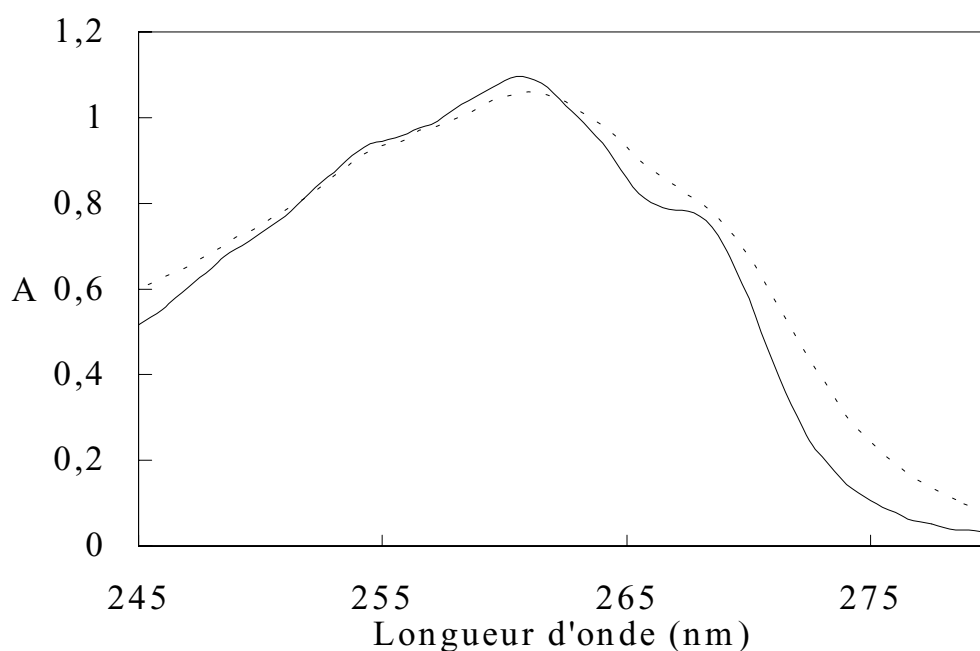


Figure 37 : Spectres d'une solution de PS (solvant : THF)  $5.10^{-3}$  mol monomère/l, à 25°C-0,4 MPa (—) et à 150°C-20 MPa (- - -).

On remarque que le spectre, à 150°C et 20 MPa, s'affaïsse et s'élargit par rapport à celui réalisé, dans les conditions de température et de pression ambiantes. Ceci est également confirmé par les valeurs des coefficients d'extinction molaires trouvées, à différentes longueurs d'onde (tableau 6-figure 36). Lorsque la température et la pression sont augmentées, le système se dilate et la masse volumique diminue. Comme le volume de l'installation est invariant, cela conduit à une diminution du nombre de mole de PS et donc de la concentration de la solution étudiée. Par conséquent, les coefficients d'extinction molaires  $\epsilon$  sont sous-estimés. Il faut donc effectuer une correction sur les concentrations et recalculer les coefficients,  $\epsilon$ , à 150°C-20 MPa. Après ceci, les coefficients d'extinction molaires, mesurés à

25°C-0,4 MPa et 150°C-20 MPa, pour une longueur d'onde donnée, devraient être les mêmes. Les calculs sont détaillés en annexe 4. Les résultats, après correction, sont résumés dans le tableau 7.

$\lambda$ (nm)	$\epsilon^*$ (l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) 150°C, 20 MPa, 0,70 g/cm <sup>3</sup>	Droites d'étalonnage corrigées
260	241,3	A = 260,58.C'
270	156	A = 168,43.C'
275	46,5	A = 50,18.C'

Tableau 7 : Coefficients d'extinction molaires du PS (solvant : THF) à 260, 270 et 275 nm, à 150°C-20 MPa, après correction.

On constate que les coefficients corrigés,  $\epsilon^*$ , sont beaucoup plus élevés que ceux déterminés, à 25°C-0,4 MPa (tableau 6). Ceci s'explique parfaitement si on examine plus en détail les transitions électroniques du noyau aromatique du polystyrène [103]. On observe, effectivement, sur le spectre du benzène à température et pression ambiantes, deux bandes d'absorption très intenses, à 180 ( $\epsilon_{\max} \approx 47000$ ) et 200 nm ( $\epsilon_{\max} \approx 7000$ ), et une bande plus faible autour de 260 nm ( $\epsilon_{\max} \approx 220$ ). Lorsque le cycle benzénique est substitué (cas du PS), ces bandes sont déplacées vers des longueurs d'onde légèrement plus élevées. C'est la dernière bande, la moins intense, que nous étudions. Lorsque le milieu est porté à 150°C et 20 MPa, les deux premières bandes très intenses s'élargissent et perturbent par conséquent la troisième. Ainsi, les coefficients d'extinction molaires corrigés sont beaucoup plus forts que ceux obtenus à température et pression ambiantes.

Comme la nature du solvant et l'effet de pression n'influencent pratiquement pas la valeur du coefficient d'extinction molaire, nous allons utiliser les droites d'étalonnage corrigées (tableau 7), pour évaluer les concentrations de PS ( $C_t^s$ ) dans nos mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol, à 150°C et entre 15 et 30 MPa, à l'équilibre thermodynamique. A partir de la droite d'étalonnage, on lit  $C_t^{s'}$  (mol monomère/l). Il faut ensuite convertir cette donnée, en g monomère/g solvant, pour obtenir  $C_t^s$  :

$$C_t^s = C_t^{s'} \cdot M_{\text{monomère}} \cdot 10^{-3} / \rho \quad (32)$$

$M_{\text{monomère}}$  est la masse molaire de l'unité répétitive (g/mol). Dans le cas du PS, cette valeur est égale à 104 g/mol. La masse volumique  $\rho$  est exprimée en g/cm<sup>3</sup>.

### 2.3.1.2 Etalonnage des solutions de POE

Six solutions de POE dans de l'éthanol ont été préparées. Nous avons choisi d'utiliser des concentrations ( $C'$ ) comprises entre  $4 \cdot 10^{-2}$  et  $3 \cdot 10^{-3}$  mole de monomère/l. Comme chaque chaîne contient un seul groupe absorbant en UV, on peut remonter à la concentration ( $c$ ) de celui-ci dans le milieu, à partir de  $i$ , le degré de polymérisation moyen de l'échantillon.

$$C' = c \cdot i \quad (33)$$

La masse molaire moyenne en nombre,  $M_n$ , de l'échantillon POE est égale à 1380 g/mol, ce qui équivaut à environ 32 unités d'oxyde d'éthylène, en moyenne, par chaîne. Une concentration de  $4 \cdot 10^{-2}$  mol monomère/l correspond à  $1,25 \cdot 10^{-3}$  mol groupe absorbant/l.

Nous avons donc réalisé les spectres de ces solutions, à 25°C-0,4 MPa et à 60°C-20 MPa (conditions opératoires des expériences de fractionnement du POE). Dans ces conditions, les mélanges possèdent respectivement des masses volumiques de 0,80 et 0,79 g/cm<sup>3</sup>, à 25°C-0,4 MPa et 60°C-20 MPa. Nous avons tracé les droites  $A = f(c)$ . Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 38 et dans le tableau 8.

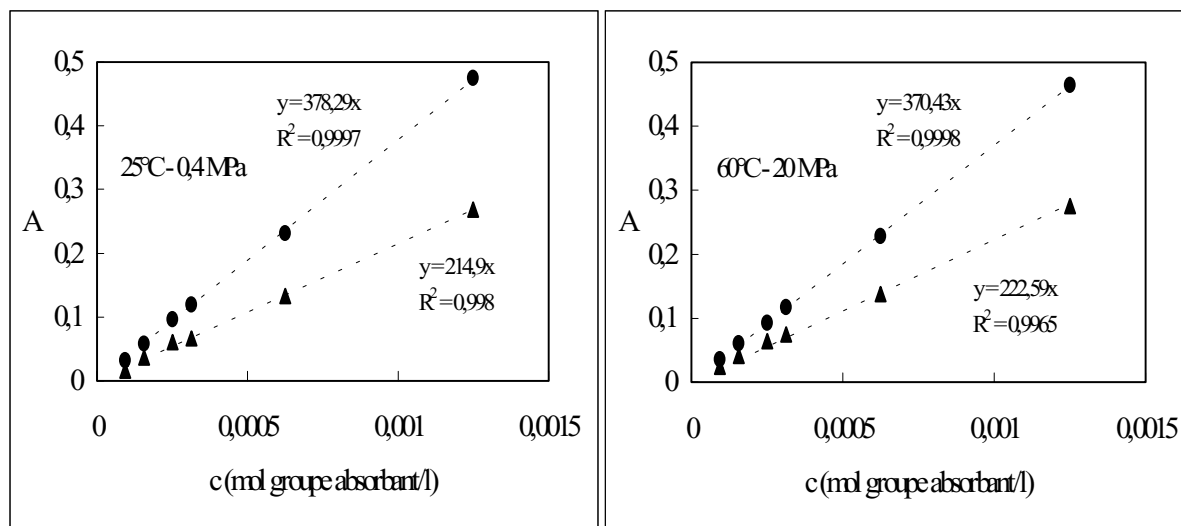


Figure 38 : Absorbances en fonction de la concentration des solutions POE (solvant : éthanol) à 260 (●), 270 (▲) nm, à 25°C-0.4 MPa et à 60°C-20 MPa.

$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon$ (l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
	25°C, 0.4 MPa, 0.80 g/cm <sup>3</sup>	60°C, 20 MPa, 0.79 g/cm <sup>3</sup>
260	350.3	343
270	199	206.1

Tableau 8 : Coefficients d'extinction molaires du POE (solvant : éthanol) à 260 et 270 nm, à 25°C-0,4 MPa et à 60°C-20 MPa.

Une correction des concentrations a été réalisée et donne les valeurs corrigées suivantes (tableau 9).

$\lambda$ (nm)	$\epsilon^*$ (l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Droites d'étalonnage corrigées
	60°C, 20 MPa, 0.79 g/cm <sup>3</sup>	
260	350	A = 378.c
270	210,3	A = 227,1.c

Tableau 9 : Coefficients d'extinction molaires du POE à 260 et 270 nm, à 60°C-20 MPa, après correction.

Comme l'élévation de température et la variation de masse volumique sont très faibles, les valeurs des coefficients d'extinction molaires sont pratiquement similaires. La courbe d'étalonnage corrigée, établie à 60°C et 20 MPa, servira donc pour déterminer les concentrations de groupe absorbant dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol. A partir de c et du chromatogramme d'exclusion stérique de l'échantillon solubilisé (détermination de i), on peut remonter à C<sub>t</sub><sup>s</sup>' (33). Il suffit ensuite de convertir cette donnée en g de monomère/g de solvant (32). Ici, la masse molaire de l'unité répétitive est égale à 44 g/mol.

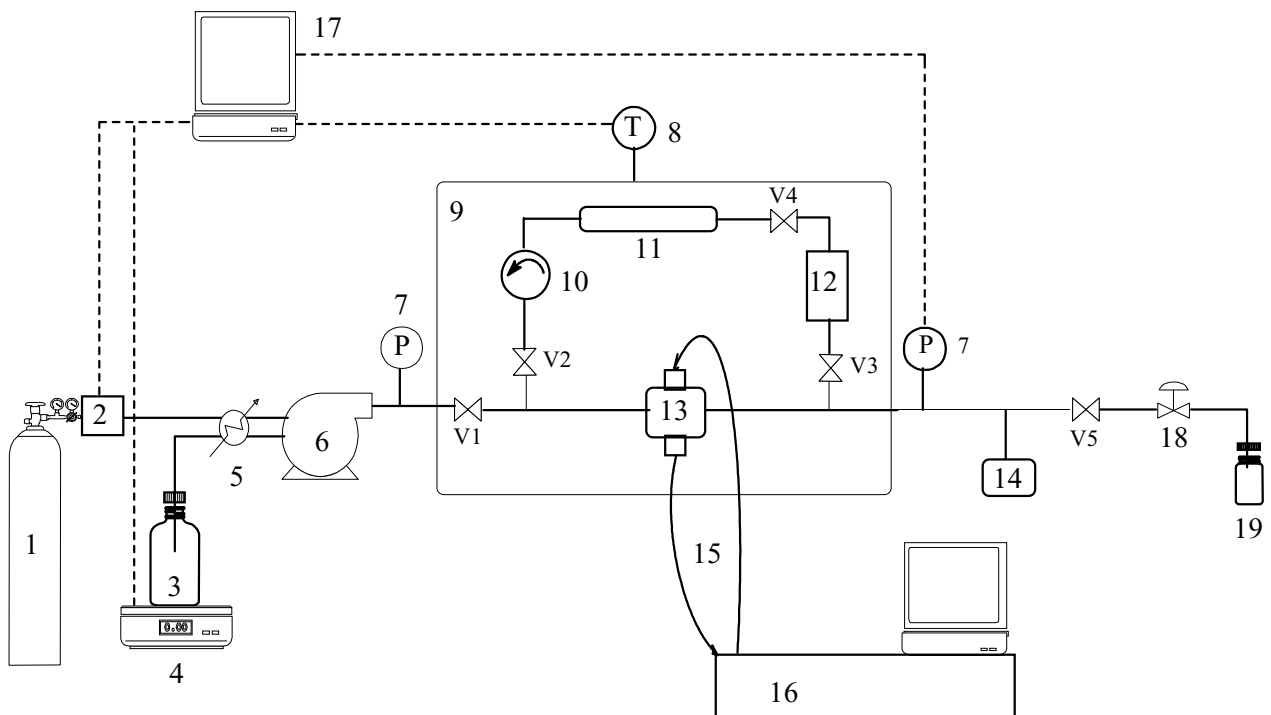
### 2.3.2 Incertitudes sur C<sub>t</sub><sup>s</sup>

Nous avons calculé les incertitudes sur les concentrations déterminées expérimentalement, à partir de la méthode logarithmique. Les erreurs sur C<sub>t</sub><sup>s</sup>' et C<sub>t</sub><sup>s</sup> sont respectivement estimées à 4.10<sup>-4</sup> mol/l et 8.10<sup>-5</sup> g/g. Les calculs sont développés en annexe 5.



### 3 Partie expérimentale

Le dispositif expérimental mis en place, pour évaluer les coefficients de partage des systèmes polymère//CO<sub>2</sub>/solvant, à l'équilibre, à différentes pressions et températures, est décrit sur la figure 39.



1. Bouteille de CO<sub>2</sub>, 2. Débitmètre, 3. Bouteille de solvant, 4. Balance, 5. Refroidisseur, 6. Pompe, 7. Capteur de pression, 8. Capteur de température, 9. Etuve, 10. Pompe de recirculation, 11. Echangeur de matière, 12. Réserve pour polymère solubilisé, 13. Cellule optique, 14. Disque de rupture, 15. Fibres optiques, 16. Spectromètre UV avec interface informatique, 17. Acquisition des données par interface informatique, 18. Vanne de laminage, 19. Flaçon de récupération, V(1, 2, 3, 4, 5). Vannes tout ou rien.

Figure 39 : Dispositif expérimental de mesure du coefficient de partage.

Le montage est constitué essentiellement de deux parties, le système d'alimentation et le dispositif de mise en équilibre connecté à l'appareil de mesure. Le système d'alimentation est identique à celui utilisé, pour les expériences de fractionnement (chapitre 2). Le dispositif de mise en équilibre est situé dans l'étuve. Il comprend l'échangeur de matière, dans lequel est déposé le polymère (chapitre 2§2.2), la cellule optique (chapitre 3§2.2.1), une cellule de récupération et une pompe de recirculation. La cellule de récupération est en acier inoxydable et possède un volume de 20 cm<sup>3</sup>. La pompe de recirculation peut fonctionner jusqu'à 250°C et 34 MPa. Le faisceau UV est acheminé du spectromètre UV à la cellule optique, par des fibres

optiques. Les vannes V1 et V5 permettent d'isoler le système de mise en équilibre. Ce dernier possède un volume de 44 cm<sup>3</sup>. Le contrôle des paramètres expérimentaux (pression, température, composition) est réalisé de manière identique aux expériences de fractionnement.

Une quantité connue de polymère ( $m^0$ ), suffisamment importante pour ne pas être totalement solubilisée dans le milieu, est placée dans l'échangeur de matière et amenée à la température de l'expérience. La première étape consiste à charger l'installation, du mélange CO<sub>2</sub>/solvant de composition définie, à la pression voulue. Celui-ci est pompé en phase liquide. Toutes les vannes sont ouvertes, exceptées V5 (pour monter en pression) et V2 (pour éviter l'entraînement direct du polymère dans la cellule optique). Une fois le système à température et pression voulues, la vanne V1 est fermée. Le dispositif de mise en équilibre est isolé du système d'alimentation. Le spectre du milieu fluide sans soluté (blanc) est effectué. La vanne V2 est ensuite ouverte et la pompe de recirculation mise en route. Le mélange circule dans la boucle et solubilise une partie du polymère. Des spectres sont réalisés régulièrement et indiquent l'évolution de sa solubilisation. La recirculation dure jusqu'à ce que le système soit à l'équilibre thermodynamique (stabilisation de l'absorbance : détermination de  $C^s$ ). Les vannes V2, V3 sont fermées et les vannes V1 et V5 ouvertes. Le mélange CO<sub>2</sub>/solvant est de nouveau pompé et circule en continu jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de trace de polymère dans la cellule optique. On procède alors à un autre spectre du milieu fluide sans soluté (blanc), pour vérifier la stabilité du montage optique expérimental. La vanne V4 est fermée alors que V2 est rouverte. Le système est dépressurisé, exceptée la cellule réserve, isolée. Celle-ci contient le polymère solubilisé qui est récupéré puis analysé par chromatographie d'exclusion stérique (détermination de  $P^s_i$ ) dans le toluène pour le PS et dans un mélange eau/méthanol (50/50 en volume) pour le POE.

La mise en œuvre de la spectroscopie UV nécessite une grande propreté du dispositif de mesure. Aussi, pour éviter toutes traces d'impuretés ou la présence de dépôt de polymère, le montage est nettoyé après chaque expérience avec du THF, rincé avec de l'éthanol et séché à 60°C pendant 12 heures.

#### **4 Solubilité du PS dans le mélange SC CO<sub>2</sub>/solvant**

Nous avons mesuré la solubilité et déterminé les coefficients de partage de plusieurs systèmes PS//CO<sub>2</sub>/solvant étudiés dans le chapitre 2&3.2, afin de quantifier l'influence des

paramètres tels que la pression, la température, la nature et la quantité de solvant et également l'architecture du polymère. L'échantillon polymère est le même que celui utilisé pour réaliser l'étalonnage. Sa distribution en masses molaires est représentée sur la figure 40.

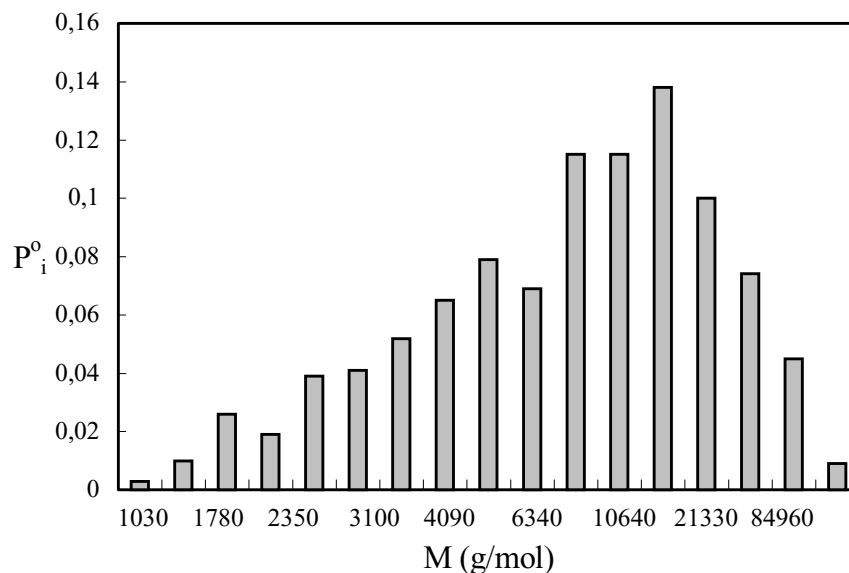


Figure 40 : Distribution en masses molaires du PS initialement introduit dans l'échangeur de matière.

#### 4.1 Influence de la pression

Après une mise à l'équilibre du système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42), à 150°C et à plusieurs pressions, nous avons calculé et comparé les coefficients de partage. Les valeurs de la masse volumique du mélange, nécessaires pour évaluer K, ont été trouvées dans la littérature [95]. Les solubilités et les valeurs de K obtenues sont reportées dans le tableau 10 et sur la figure 41.

P (MPa)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	C <sub>t</sub> <sup>s</sup> (g/Kg)
18,2	0,575	0,32
20	0,595	0,42
25	0,63	0,61
28,8	0,655	0,78

Tableau 10 : Concentrations en PS dans la phase riche en solvant (CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42)), à 150°C.

Nous remarquons que la solubilité du polymère dans la phase riche en solvant augmente lorsque la pression du milieu et plus précisément la masse volumique sont élevées.

Les valeurs de K, à 18,2 MPa, sont très proches de celles déterminées à 20 MPa. Aussi, pour plus de clarté, elles ne sont pas reportées sur la figure 41.

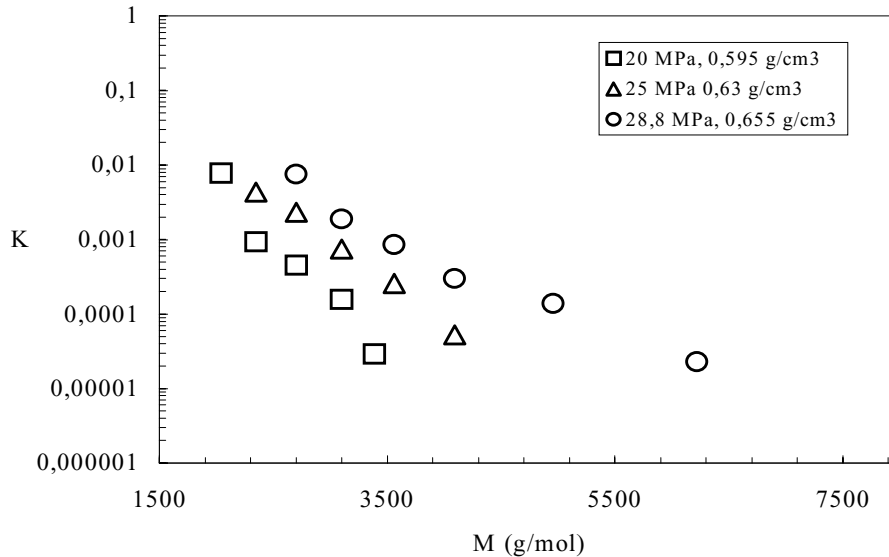


Figure 41 : Coefficients de partage du PS dans un mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42), en fonction de la masse molaire, à 150°C.

Nous retrouvons sur la figure 41, les mêmes tendances prévues par la relation (12) et décrites dans plusieurs travaux [43,44]. On voit en effet que le logarithme de K varie linéairement avec la masse molaire du polymère solubilisé, pour une température et une pression fixes, les faibles masses molaires étant plus solubles que les fortes. Un accroissement de la masse volumique du milieu conduit aux évolutions suivantes :

↳ Pour un pseudocomposant de masse molaire donnée, la solubilité et donc le coefficient de partage augmentent. En effet, pour un composé de masse molaire 3300 g/mol, on observe une hausse de plus d'un ordre de grandeur, lorsque la masse volumique du milieu croît de 0,595 à 0,65 g/cm<sup>3</sup> (passage de 20 à 28,8 MPa).

↳ Des masses molaires de plus en plus fortes sont solubilisées. On trouve dans le mélange, des masses molaires maximales égales à 3500 g/mol à 20 MPa, et à 5900 g/mol à 28,8 MPa. Ces données sont en parfait accord avec les courbes  $M_c = f(P)$ , précédemment établies dans le chapitre 2.

↳ Enfin les pentes des droites (en valeur absolue), témoins de la sélectivité du milieu, sont de plus en plus faibles ; le mélange devient moins sélectif. Les équations des droites ont été calculées. Les résultats sont reportés dans le tableau 11.

P (MPa)	Pente (mol/g)	Ordonnée à l'origine	Coefficient de corrélation ( $R^2$ )
20	$-1,6 \cdot 10^{-3}$	1,032	0,959
25	$-1,1 \cdot 10^{-3}$	0,305	0,995
28,8	$-7 \cdot 10^{-4}$	-0,582	0,965

Tableau 11 : Pentes, ordonnées à l'origine et coefficients de corrélation des courbes  $\log(K) = f(M)$  du système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42), à 150°C et à 20, 25 et 28,8 MPa.

## 4.2 Influence de la quantité de solvant

Nous avons réalisé la même étude sur le système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30), à 150°C et dans la même gamme de pressions. Les solubilités trouvées et les valeurs de K sont regroupées dans le tableau 12 et sur la figure 42.

P (MPa)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$C_t^s$ (g/Kg)
18,2	0,55	0,04
19,8	0,575	0,05
25	0,62	0,12
28,8	0,65	0,19

Tableau 12 : Concentrations en PS dans la phase riche en solvant (CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30)), à 150°C.

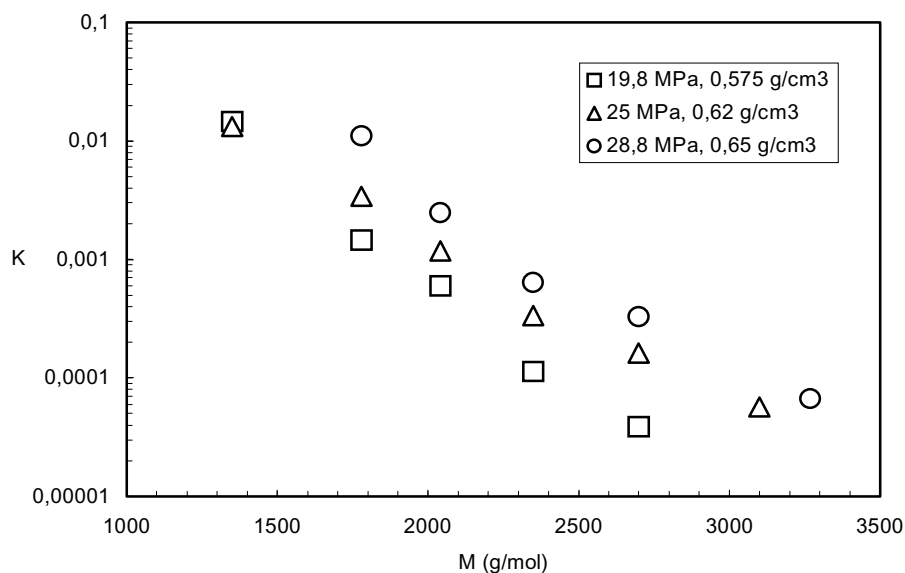


Figure 42 : Coefficients de partage du PS dans un mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30) en fonction de la masse molaire, à 150°C.

Nous retrouvons les mêmes variations que précédemment, avec cependant un effet de la pression moins prononcé. Les équations des droites révèlent des pentes plus élevées (en valeur absolue) que celles trouvées pour le système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42) (tableau 13).

P (MPa)	Pente (mol/g)	Ordonnée à l'origine	Coefficient de corrélation (R <sup>2</sup> )
19,8	-1,9.10 <sup>-3</sup>	0,6762	0,991
25	-1,4.10 <sup>-3</sup>	-0,077	0,989
28,8	-1,4.10 <sup>-3</sup>	0,3686	0,963

Tableau 13 : Pentes et ordonnées à l'origine des courbes log(K) = f(M) du système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30), à 150°C.

Nous constatons, en effet, que le milieu CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30) est plus sélectif. La sélectivité du mélange diminue lorsqu'on augmente la pression mais beaucoup plus faiblement que dans le cas du mélange (58/42). On remarque même une stabilisation lorsqu'on passe de 25 à 28,8 MPa.

Nous avons comparé les deux systèmes, sur la figure 43.

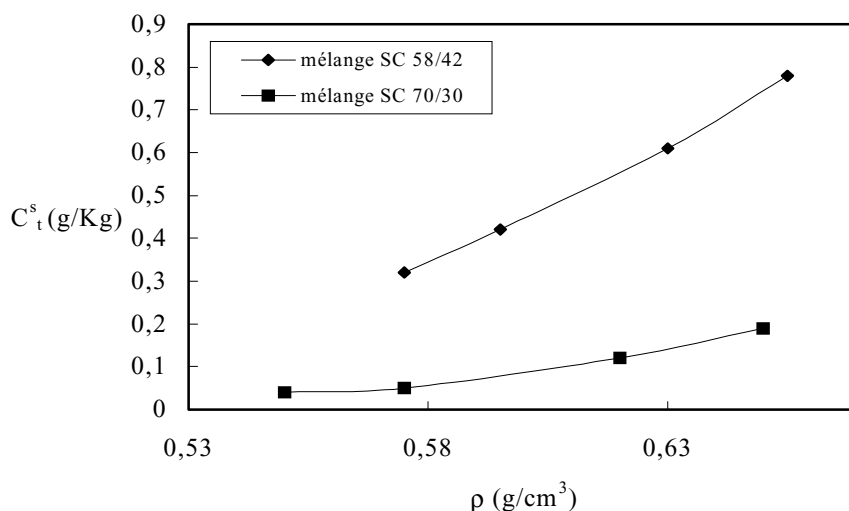


Figure 43 : Concentrations en PS dans la phase riche en solvant en fonction de la masse volumique du milieu, pour des mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42) et (70/30), à 150°C.

La variation de masse volumique, pour les deux mélanges, est pratiquement similaire. Nous constatons toutefois que le milieu CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30) est moins performant que le mélange (58/42). Le PS est en effet beaucoup moins soluble et les masses molaires maximales solubilisées plus faibles dans le mélange (70/30).

Enfin, nous avons étudié le système PS//éthanol, à 150°C et 15 MPa. Dans ces conditions, l'éthanol est liquide à la différence des mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol ((58/42) et (70/30)) utilisés auparavant qui se trouvaient dans des conditions supercritiques. Nous avons déterminé une concentration à saturation,  $C_t^s$ , égale à 2 g/Kg de solvant. Cette valeur reste cependant sous-estimée. En effet, dans ces conditions, la solubilité du PS est assez élevée et entraîne une saturation des spectres d'absorption. De ce fait, nous n'avons pu appréhender ce système, à des pressions supérieures.

Ces résultats confirment les travaux qualitatifs, menés dans le chapitre 2. La solubilité du PS est beaucoup plus forte dans l'éthanol pur que dans les mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol (un ordre de grandeur). L'éthanol, sous pression et température, joue le rôle de bon solvant du PS. Lorsqu'on augmente sa quantité dans le mélange, la solubilité du PS croît mais le milieu devient moins sélectif. On peut donc en modulant les proportions d'éthanol dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol, trouver un bon compromis entre sélectivité et solubilité.

### 4.3 Influence de la température

Nous avons réalisé des mesures supplémentaires sur le système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30), à 125°C (température limite pour que le mélange reste supercritique) et entre 18 et 30 MPa. Les résultats sont reportés dans le tableau 14 et comparés à ceux établis pour le système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30), à 150°C, sur la figure 44.

P (MPa)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	C <sup>s</sup> <sub>t</sub> (g/Kg)
18	0,617	0,07
19,8	0,635	0,10
24,6	0,683	0,15
28,7	0,708	0,22

Tableau 14 : Concentrations en polymère dans la phase riche en solvant (CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30)), à 125°C.

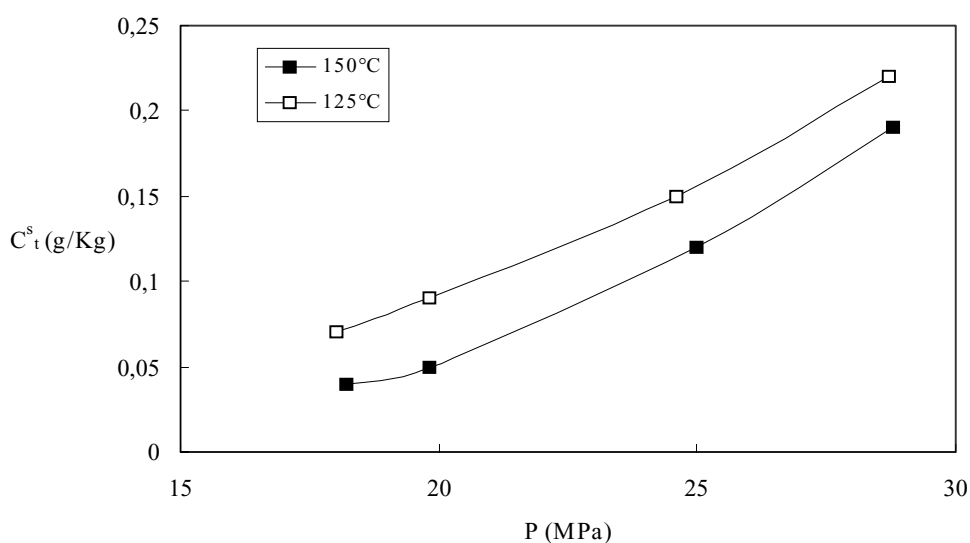


Figure 44 : Concentrations en polymère dans la phase riche en solvant (CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30)) en fonction de la pression, à 150 et 125°C.

Nous voyons sur cette figure que pour une même pression, la solubilité du PS est plus importante à 125°C. En effet, à pression constante, lorsque la température diminue de 150 à 125°C, la masse volumique augmente ce qui provoque une hausse de solubilité. Il est donc plus intéressant, de regarder l'évolution de la concentration en polymère et des coefficients de partage, pour ces deux températures, en fonction de la masse volumique du milieu (figures 45 et 46).



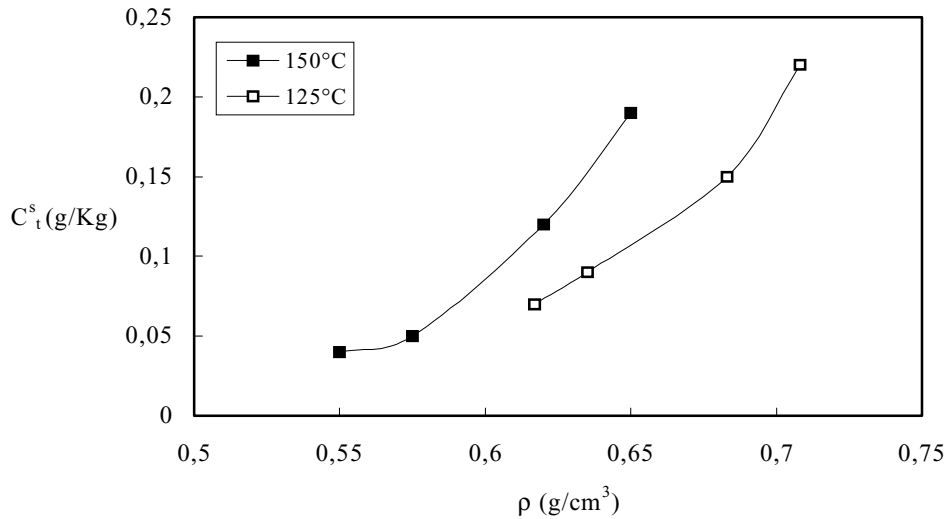


Figure 45 : Concentrations en polymère dans la phase riche en solvant (CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30)), en fonction de la masse volumique du milieu, à 150 et 125°C.

La solubilité augmente avec la masse volumique du fluide, à 125 et 150°C. A masse volumique constante, elle croît avec la température.

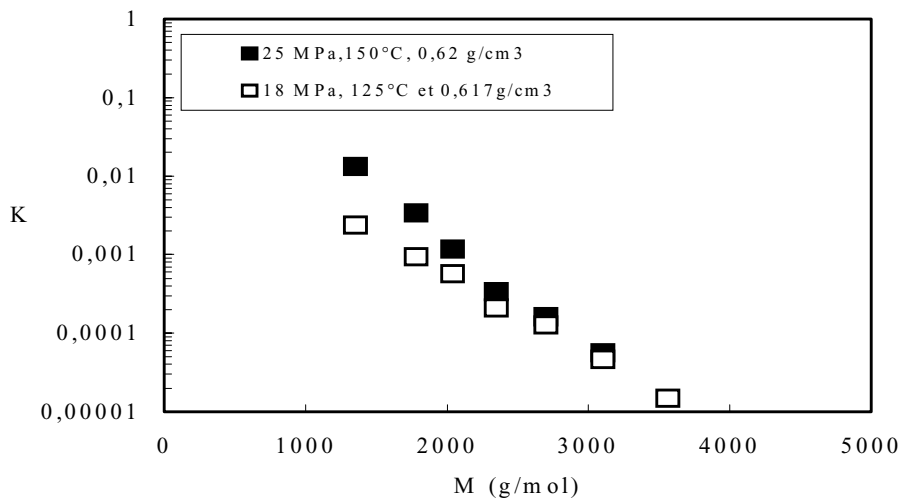


Figure 46 : Coefficients de partage du PS dans un mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30), en fonction de la masse molaire, à 125 et 150°C et 0,62 g/cm<sup>3</sup>.

Pour une même masse volumique, le coefficient de partage augmente également avec la température. Cette hausse est significative, pour des masses molaires inférieures à 2000 g/mol. Au delà, la différence est beaucoup moins conséquente. En observant les pentes des droites (à 150°C,  $R^2 = 0,989$  et à 125°C,  $R^2 = 0,981$ ), nous constatons par ailleurs que le

mélange est plus sélectif à 150°C ; nous trouvons respectivement, à 125 et 150°C, des pentes égales à  $-1,1 \cdot 10^{-3}$  et  $-1,4 \cdot 10^{-3}$  mol/g.

#### 4.4 Influence de la nature du solvant

Afin de prendre en compte l'effet de la nature chimique du solvant, nous avons étudié le mélange CO<sub>2</sub>/THF (70/30), à 150°C et entre 15 et 30 MPa. Les résultats sont reportés dans le tableau 15. Les valeurs des masses volumiques du mélange, nécessaires pour les calculs, n'ont pas été trouvées dans la littérature. Elles ont été évaluées à partir de l'équation d'état de Peng-Robinson [102].

P (MPa)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	C <sup>s</sup> <sub>t</sub> (g /Kg)
18,6	0,71	0,06
19,8	0,72	0,10
25	0,77	0,26
28,8	0,80	0,42

Tableau 15 : Concentrations en polymère dans la phase riche en solvant (CO<sub>2</sub>/THF (70/30)), à 150°C.

Les masses volumiques de ce mélange sont plus élevées que celles des milieux CO<sub>2</sub>/éthanol, précédemment étudiés. Il aurait fallu pour atteindre, avec les mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol, des masses volumiques du même ordre, travailler à des pressions inaccessibles avec notre appareillage expérimental. Inversement, pour le mélange CO<sub>2</sub>/THF, nous aurions dû abaisser la pression de travail ce qui était impossible pour conserver le mélange supercritique. Même si le paramètre pertinent reste la masse volumique, nous comparerons donc l'efficacité des mélanges à une même pression de travail (figures 47 et 48).

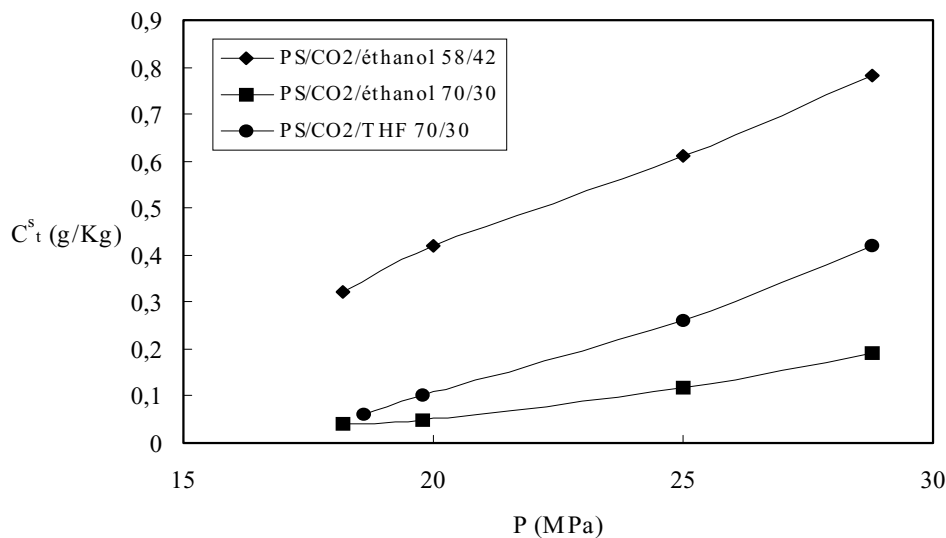


Figure 47 : Concentrations en polymère dans la phase riche en solvant  $\text{CO}_2$ /solvant, en fonction de la pression, à  $150^\circ\text{C}$ .

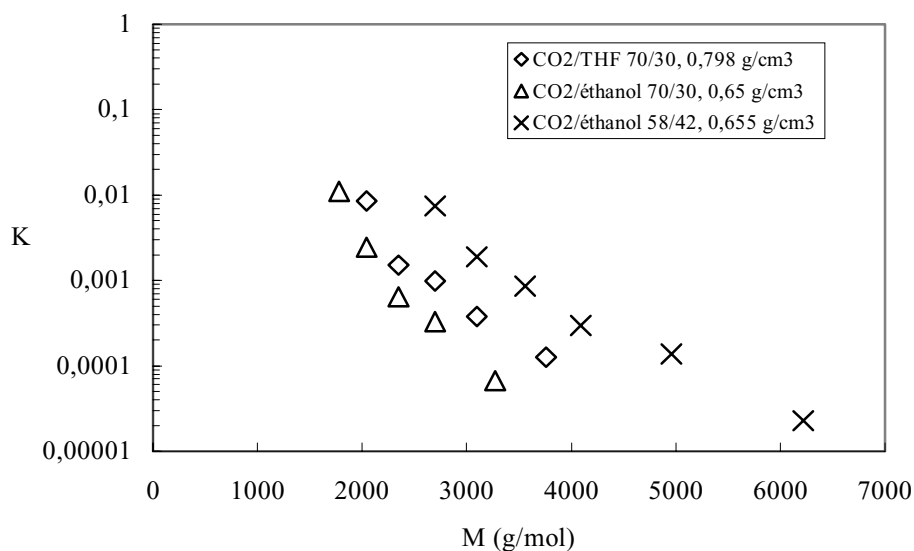


Figure 48 : Coefficients de partage du PS dans un mélange  $\text{CO}_2$ /solvant, en fonction de la masse molaire, à  $150^\circ\text{C}$  et  $28,8\text{ MPa}$ .

Dans des conditions expérimentales ( $150^\circ\text{C}$ ,  $28,8\text{ MPa}$ ) similaires, les coefficients de partage du système  $\text{PS//CO}_2/\text{THF}$  (70/30) sont plus élevés que ceux du système  $\text{PS//CO}_2/\text{éthanol}$  (70/30). Le PS est donc plus soluble dans le milieu  $\text{CO}_2/\text{THF}$  (70/30). Ces résultats confirment que le THF est un meilleur solvant du PS. Ce mélange est par contre moins sélectif ; les pentes des courbes  $\log(K) = f(M)$  sont respectivement égales à  $-9.10^{-4}$  ( $R^2 = 0,938$ ) et  $-1,4.10^{-3}$  ( $R^2 = 0,963$ ), pour les milieux  $\text{CO}_2/\text{THF}$  et  $\text{CO}_2/\text{éthanol}$  (70/30).

Lorsque la quantité d'éthanol augmente (mélange (58/42)), le mélange devient plus performant que le système CO<sub>2</sub>/THF (70/30). En effet, la solubilité du PS et les coefficients de partage sont plus importants. De même, les masses molaires solubilisées sont plus fortes. Nous constatons par ailleurs que les courbes  $C_t^s = f(P)$  évoluent pratiquement de la même manière. Les pentes des courbes  $\log(K) = f(M)$  sont quasiment les mêmes,  $-7.10^{-4}$  mol/g pour CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42) ( $R^2 = 0,965$ ) et  $-9.10^{-4}$  mol/g pour CO<sub>2</sub>/THF (70/30). Les deux milieux ont donc une sélectivité, en fonction des masses molaires, identique. Ce résultat avait déjà été mis en évidence dans le chapitre 2&3.2.2.

Plusieurs aspects sont donc à considérer dans le choix du système de solvants, la solubilité du polymère, la sélectivité du milieu, les conditions opératoires et enfin la quantité de solvant utilisée. Le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42) est compétitif par rapport au milieu CO<sub>2</sub>/THF (70/30). Dans nos conditions expérimentales, il solubilise de plus fortes quantités de PS, tout en étant aussi sélectif. L'utilisation de ce mélange nécessite par contre une plus grande quantité de solvant. Pour gagner en sélectivité, on peut abaisser la quantité d'éthanol dans le mélange, mais les solubilités sont plus faibles et la gamme de masses molaires dissoutes plus restreinte. Si on veut solubiliser des masses molaires plus élevées, il est alors préférable d'augmenter la proportion de THF dans le mélange (CO<sub>2</sub>/THF (50/50), chapitre 2&3.2.1).

#### 4.5 Influence de l'architecture du polymère

Nous avons étudié l'influence de l'architecture du polymère sur sa solubilité, dans le milieu. Deux PS (cyclique et linéaire), de mêmes masses molaires ( $M_n = 1900$  g/mol,  $I = 1,1$ ), ont été dissous dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42), à 150°C et à différentes pressions. Les solubilités déterminées sont reportées dans le tableau 16.

P (MPa)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$C_t^s$ (g /Kg)	$C_t^s$ (g /Kg)
		PS linéaire	PS cyclique
18	0,575	0,36	0,40
20	0,595	0,66	0,65
25	0,63	1,45	1,29

Tableau 16 : Concentrations en PS linéaire et cyclique ( $M_n = 1900$  g/mol), dans la phase riche en solvant (CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42)), à 150°C.

Les solubilités des deux polymères sont très proches. L'architecture du polymère n'affecte pratiquement pas la valeur de leur concentration à l'équilibre. Ces données expliquent les résultats obtenus, dans le chapitre 2&4.2 où l'expérience visait à séparer un PS cyclique d'un PS linéaire de mêmes masses molaires. Celle-ci s'appuyait théoriquement sur une différence de volumes hydrodynamiques entre les deux architectures, mais n'avait pas aboutie.

L'échantillon de PS linéaire ayant une étroite distribution en masses molaires, nous avons utilisé les données précédentes, pour tracer le diagramme  $P = f(C_t^s)$  (figure 49).

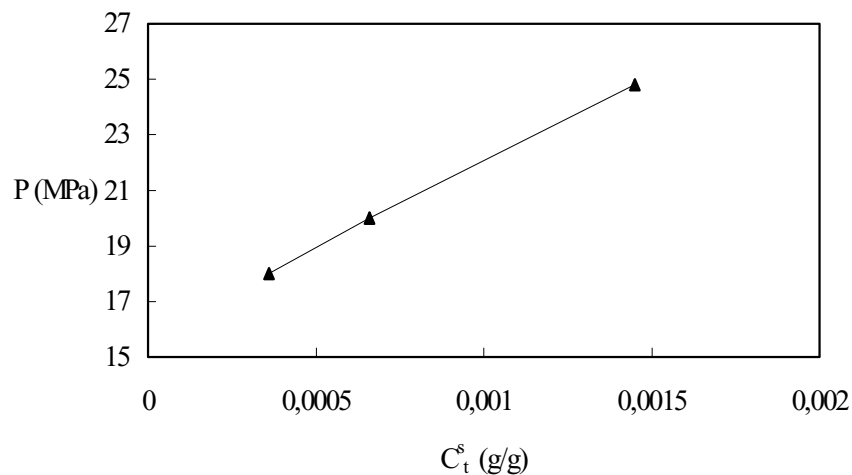


Figure 49 : Diagramme  $P = C_t^s$  du système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42) ( $M_n = 1900$  g/mol), à 150°C.

On retrouve les mêmes profils que ceux déterminés dans la littérature [31]. En effet, les pressions de solubilisation augmentent avec la quantité de PS dissous dans le milieu.

Les résultats obtenus sont en accord avec les travaux réalisés antérieurement dans d'autres milieux fluides, tels que le 1-chloro-1,1-difluoroéthane ou l'éthane [43,44]. A des température et pression identiques, le PS est moins soluble dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42) que dans le 1-chloro-1,1-difluoroéthane. Les masses molaires maximales solubilisées sont légèrement plus faibles de même que les coefficients de partage (pour un pseudocomposant de masse molaire donnée). Le milieu CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42) reste cependant plus sélectif. Par contre ce mélange est plus performant que l'éthane supercritique, utilisé à 60°C, dans une même gamme de pression. Les coefficients de partage et les masses molaires dissoutes sont, en effet, plus élevés.

## 5 Solubilité du POE dans le mélange SC CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9)

Nous avons limité notre étude à l'influence du paramètre pression, sur la solubilité du POE dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9) et sur la sélectivité de ce dernier. La distribution en masses molaires de l'échantillon POE (identique à celui utilisé pour réaliser l'étalonnage) est reportée sur la figure 50.

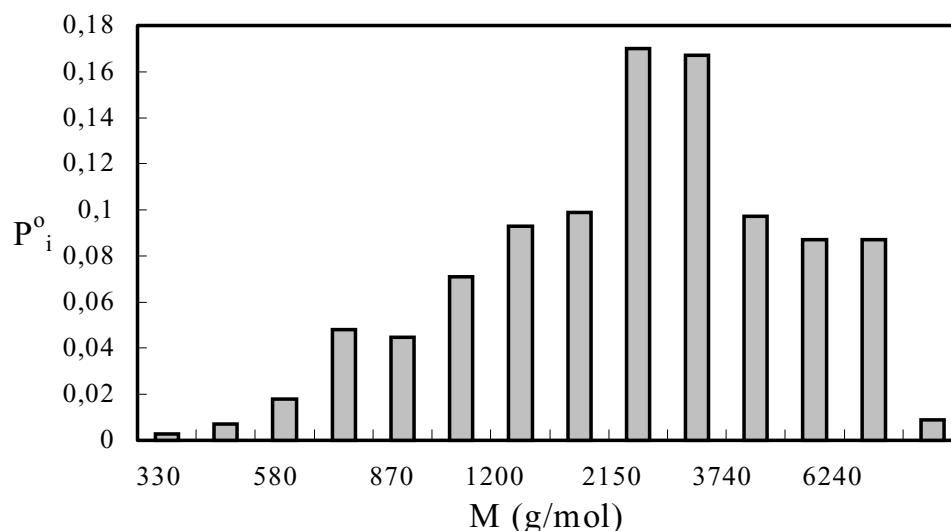


Figure 50 : Distribution en masses molaires du POE initialement introduit dans l'échangeur de matière.

Nous avons donc mesuré les concentrations à saturation de POE, dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9), à 60°C, entre 15 et 25 MPa. Les résultats sont regroupés dans le tableau 17. La variation des coefficients de partage en fonction de la masse molaire des pseudocomposants est représentée sur la figure 51, pour plusieurs pressions.

P (MPa)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	C <sub>t</sub> <sup>s</sup> (g/Kg)
15	0,69	0,07
19,7	0,76	0,12
24,8	0,81	0,27

Tableau 17 : Concentrations en polymère dans la phase riche en solvant (CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9)), à 60°C.

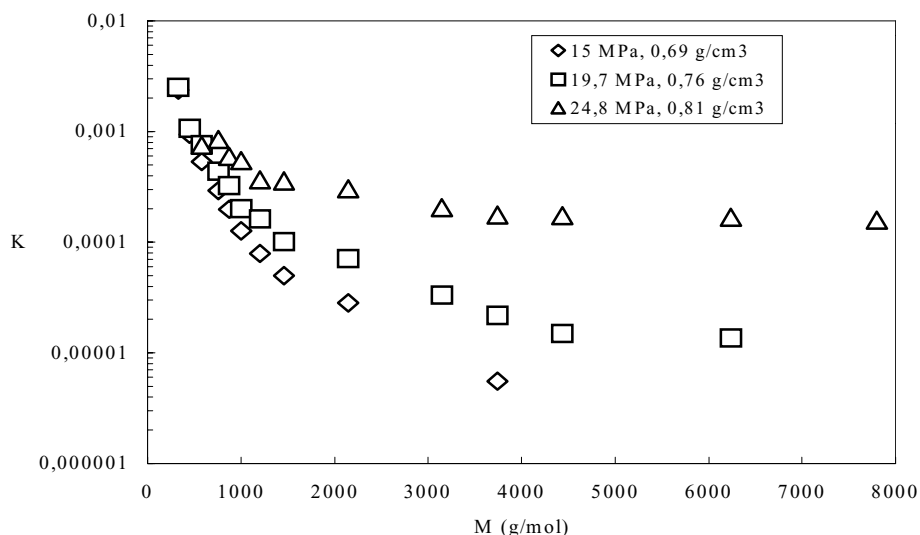


Figure 51 : Coefficients de partage du POE dans un mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9), en fonction de la masse molaire, à 60°C.

Des variations similaires à celles observées dans le cas du PS sont obtenues. Les coefficients de partage augmentent avec la pression et donc avec la masse volumique du milieu. Le coefficient de partage d'un composé de masse molaire 4500 g/mol varie en effet de plus d'un ordre de grandeur lorsque la pression est élevée de 19,7 à 24,8 MPa ( $\rho$  évolue de 0,76 à 0,81 g/cm<sup>3</sup>).

Nous constatons également (figure 18) que la sélectivité du milieu diminue lorsque la pression et donc la masse volumique augmentent. Les valeurs des pentes, déterminées pour des chaînes ayant des masses molaires supérieures à 1500 g/mol, sont respectivement égales à  $-5 \cdot 10^{-4}$  ( $R^2 = 0,995$ ),  $-2 \cdot 10^{-4}$  ( $R^2 = 0,873$ ) et  $-2 \cdot 10^{-5}$  mol/g ( $R^2 = 0,909$ ), à 15, 19,7 et 24,8 MPa. Ceci est parfaitement illustré à 24,8 MPa. En effet, à cette pression, le coefficient de partage d'un composé de masse molaire 4000 g/mol est pratiquement égal à celui d'une chaîne de 8000 g/mol. Dans ces conditions, le milieu n'est plus sélectif. Il faut donc travailler à de plus faibles pressions, pour extraire sélectivement des composés de masses molaires inférieures à 8000 g/mol. Pour les chaînes de masses molaires inférieures à 1500 g/mol, nous observons des pentes beaucoup plus élevées. Cette déviation peut être expliquée par la présence des fonctions terminales en bout de chaînes (fonction diphénylméthyle).

Par rapport aux expériences réalisées dans du CO<sub>2</sub> supercritique pur [40,45], nous trouvons des solubilités et des masses molaires dissoutes plus élevées. Nos milieux, grâce à la

présence d'éthanol, sont plus performants tant d'un point de vue de la solubilité que de la sélectivité. L'éthanol doit en effet développer des interactions attractives, de type liaison hydrogène, avec les chaînes de POE et permet ainsi d'améliorer la solubilité du polymère.

## 6 Conclusion

Cette étude nous a permis de quantifier l'aptitude du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol supercritique, à fractionner des polymères polaires comme le POE ou apolaires comme le PS, en fonction de leurs masses molaires. La solubilité de ces deux polymères a été mesurée par spectroscopie UV. Nous pouvons désormais prédéfinir les conditions expérimentales (pression, température, quantité et nature de solvant), pour optimiser l'extraction sélective de ces deux polymères.

Nos travaux ont également montré qu'il était possible d'ajuster continûment la solubilité du polymère et la sélectivité du milieu, en modifiant plusieurs paramètres tels que la pression, la température, la quantité ou la nature de solvant. Cette flexibilité explique l'intérêt qui est porté aux milieux fluides supercritiques, dans les procédés de séparation, en dépit de solubilités relativement réduites, environ deux ordres de grandeur plus faibles que celles des solvants liquides communément utilisés.

Les mesures de solubilité ont confirmé entre autre, la difficulté de séparer des polymères de mêmes masses molaires, mais d'architectures différentes, notamment cycliques et linéaires dont les différences de volumes hydrodynamiques (entre les deux architectures) sont trop faibles. L'écart des volumes hydrodynamiques entre un PS linéaire et en étoile étant plus important que celui entre le cyclique et le linéaire, il serait intéressant d'étudier la solubilité de PS en étoile, dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol.

Enfin, nos résultats ont démontré la capacité de l'éthanol à solubiliser le PS, sous pression et température. Il est donc désormais intéressant de comprendre l'organisation microscopique de nos systèmes et la nature exacte des interactions PS-éthanol. De plus, compte tenu des moyens expérimentaux à mettre en œuvre pour réaliser les mesures de solubilité et caractériser les équilibres entre phases, une modélisation des propriétés thermodynamiques de nos systèmes s'avère nécessaire d'un point de vue technico-économique. Ces deux aspects feront l'objet du prochain et dernier chapitre.



# Chapitre 4

*Etude spectroscopique et modélisation  
thermodynamique du système  
polystyrène//CO<sub>2</sub>/éthanol*

## **1 Introduction**

Nous avons évalué tant qualitativement que quantitativement, au cours des précédents chapitres, la capacité des mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/éthanol à fractionner des polymères polaires (POE) ou apolaires (PS). Si la solubilité du POE dans ces mélanges était prévisible, celle du PS est quant à elle inattendue. L'éthanol est, en effet, fortement auto-associé par un réseau de liaisons hydrogène, dans les conditions de température et de pression ambiantes. Les interactions éthanol-éthanol et PS-PS étant supérieures aux interactions PS-éthanol, l'éthanol est donc un non-solvant du PS. Il est notamment utilisé, en laboratoire, pour reprécipiter le polymère (précipitation fractionnée en voie liquide) et éliminer les impuretés résiduelles. Lorsqu'il est chauffé et mis sous pression, une partie du réseau de liaisons hydrogène se casse et libère des molécules d'éthanol sous la forme monomère. Dans ces conditions, des interactions PS-éthanol se développent rendant ainsi le PS soluble dans le solvant.

Le comportement microscopique de ces systèmes a été étudié par des méthodes spectroscopiques afin de mieux comprendre le processus de solubilisation du PS dans nos mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol et la nature des interactions polymère-solvant. Les travaux ont été réalisés en collaboration avec le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (Université Bordeaux I).

Parallèlement à cette approche microscopique, nous avons entrepris de modéliser les équilibres thermodynamiques entre la phase riche en solvant et la phase riche en polymère. Une collaboration franco-allemande avec l'Institut für Thermodynamik und Technische Verfahrenstechnik (Technische Universität Berlin), dans le cadre d'un programme Procope, a été mise en place pour réaliser cette étude. Celle-ci a été menée avec Stefan Behme, un étudiant en thèse, lors de son séjour à l'ICMCB.

## **2 Etude spectroscopique du système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol**

### **2.1 Choix des techniques spectroscopiques**

Plusieurs méthodes spectroscopiques permettent de caractériser les interactions existant entre solvant et soluté, au sein d'un milieu FSC.

Ainsi, la spectroscopie UV-visible, par exemple, est très utilisée pour étudier le solvatochromisme des transitions électroniques du soluté. Grâce à cet outil, il est possible

d'obtenir des informations sur la densité locale du solvant, autour d'une molécule de soluté utilisée comme sonde [104,105]. Toutefois, cette approche expérimentale connaît quelques limitations. Ainsi, les études solvatochromiques ne sont réalisables que si le soluté présente des changements dans sa structure électronique liés aux interactions avec le solvant. De plus, comme la plupart des solvants usuels utilisés dans des conditions supercritiques ne sont pas des molécules chromophores, les informations relatives à la structure locale du solvant ne sont obtenues qu'indirectement à partir de la molécule sonde. Enfin, les spectres, caractérisés par des massifs larges et peu structurés, sont assez difficiles à exploiter et ne permettent généralement pas d'accéder aisément à des informations sur la nature des interactions présentes dans le milieu.

Les méthodes de spectroscopie vibrationnelle (absorption infrarouge et diffusion Raman) sont bien adaptées à l'étude de la structure et de la dynamique des phases condensées. Elles ont été utilisées récemment pour caractériser les milieux FSC [106]. Ces deux méthodes sont complémentaires car les règles de sélection en Raman et infrarouge sont différentes. En effet, un mode de vibration est actif en IR s'il implique ou crée une variation du moment dipolaire alors qu'en diffusion Raman la vibration de la molécule doit entraîner une variation du tenseur de polarisabilité. A partir des spectres de vibration-rotation, il est possible d'apprécier l'influence de l'environnement solvant autour d'une molécule de soluté et de déterminer en principe la nature des interactions dans le milieu. Dans ce contexte, soulignons l'intérêt que présente la diffusion Raman pour étudier la cinétique d'apparition et de disparition d'espèces dans l'eau SC [107] et celui de la spectroscopie IR pour la caractérisation des liaisons hydrogène, présentes dans les molécules possédant des groupes hydroxyle, ou encore des interactions spécifiques polymères-CO<sub>2</sub> [108,109]. Ces méthodes semblent donc bien appropriées pour appréhender l'organisation microscopique de nos milieux, PS//CO<sub>2</sub>/éthanol ((70/30)) ou ((58/42)).

## **2.2 Etat des connaissances : rappels**

Après un bref récapitulatif des résultats obtenus et présentés dans les chapitres 2 et 3, nous rappellerons l'attribution des spectres Raman et IR des composés étudiés (solvants et polymère). Enfin, nous ferons un point sur les études spectroscopiques décrites dans la littérature, sur les mélanges CO<sub>2</sub>/alcool SC ou les systèmes PS//CO<sub>2</sub> SC.

## 2.2.1 Rappels des résultats obtenus

1. Le PS est insoluble dans le CO<sub>2</sub> ou l'éthanol, dans des conditions de température et de pression ambiantes.
2. Le CO<sub>2</sub> SC est un mauvais solvant du PS (pratiquement insoluble). En revanche, l'éthanol, à 150°C et 15 MPa, devient un solvant du polymère ; la solubilité du PS est de l'ordre de 2 g de monomère par Kg d'éthanol.
3. Le PS est soluble dans les mélanges SC CO<sub>2</sub>/éthanol de compositions massiques (58/42) et (70/30).
4. La solubilité du PS croît quand la masse volumique du milieu augmente.
5. A masse volumique constante, la solubilité du PS augmente lorsque la quantité d'éthanol dans le mélange SC CO<sub>2</sub>/éthanol est accrue. L'éthanol joue ainsi le rôle de solvant, dans le mélange SC CO<sub>2</sub>/éthanol.

## 2.2.2 Attribution des spectres Raman et IR des composés étudiés

### 2.2.2.1 Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)

Le dioxyde de carbone est une molécule linéaire, triatomique de symétrie D<sub>∞h</sub>. Quatre vibrations fondamentales sont ainsi attendues (3N-5, N est le nombre d'atomes). Deux correspondent aux vibrations d'élongation symétrique ν<sub>1</sub> (a) et antisymétrique ν<sub>3</sub> (b) des liaisons C = O ; les deux autres aux vibrations de déformation de l'angle O = C = O (c et d) (figure 52). Les deux vibrations de déformation ont la même fréquence\* ; le niveau de vibration est ainsi doublement dégénéré.

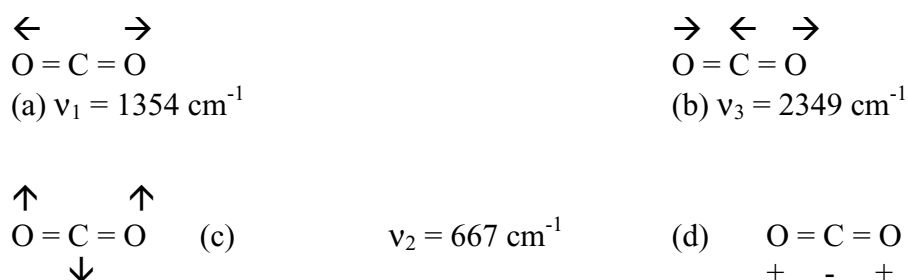


Figure 52 : Représentation schématique des différentes vibrations du CO<sub>2</sub>.

---

\* Par abus de langage généralement toléré, nous engloberons dans ce travail sous le terme "fréquence" aussi bien les fréquences (Hertz ou s<sup>-1</sup>) que les nombres d'onde (cm<sup>-1</sup>).

Compte tenu des règles de sélection, les modes normaux de vibration  $\nu_2$  et  $\nu_3$  sont actifs en spectroscopie IR et le mode  $\nu_1$  est actif en diffusion Raman. On attend donc pour le spectre Raman une bande intense polarisée centrée à  $1354 \text{ cm}^{-1}$  et pour le spectre IR, deux bandes intenses situées à  $667$  et  $2349 \text{ cm}^{-1}$ . Ces transitions sont dites fondamentales.

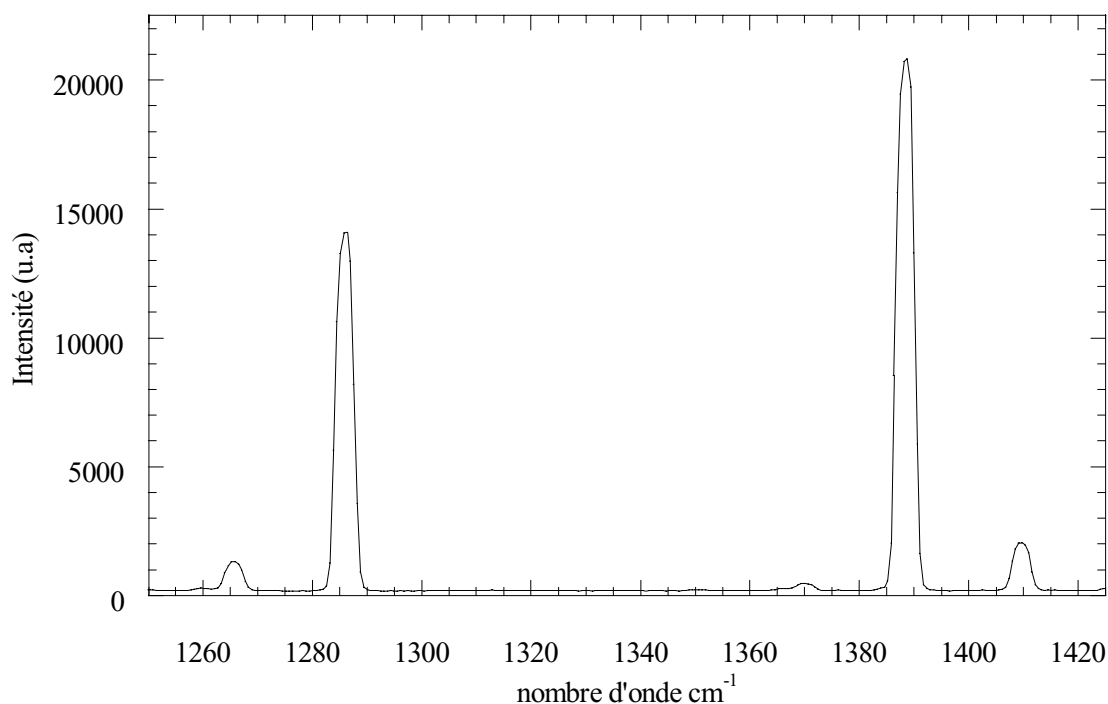


Figure 53 : Spectre Raman  $I_{vv}$  (polarisé) du  $\text{CO}_2$  gazeux, à  $25^\circ\text{C}$  et  $1 \text{ MPa}$ .

En réalité, le spectre Raman (figure 53) présente deux raies, situées respectivement à  $1285$  et  $1388 \text{ cm}^{-1}$ . Cette observation s'explique par l'existence d'un phénomène de résonance de Fermi, entre l'harmonique  $2\nu_2$  du mode de déformation et le mode d'élongation  $\nu_1$  [110]. Un examen attentif du spectre Raman montre aussi l'existence de plusieurs raies satellites d'intensités beaucoup plus faibles (figure 53) accompagnant le doublet précédent. L'origine de ces bandes a été interprétée comme provenant d'une part de la résonance de Fermi entre les modes  $\nu_1$  et  $2\nu_2$  des dérivés isotopiques (abondance naturelle)  $\text{C}^{13}\text{-O}^{16}$  et  $\text{C}^{12}\text{-O}^{18}$  du dioxyde de carbone et d'autre part d'un phénomène de résonance de Fermi entre les combinaisons ( $\nu_1 + \nu_2$ ) et la 3<sup>ème</sup> harmonique  $3\nu_2$  de la vibration d'élongation. Ces effets fins qui donnent lieu à des transitions d'intensités négligeables devant celles du doublet seront ignorés dans ce qui suit.

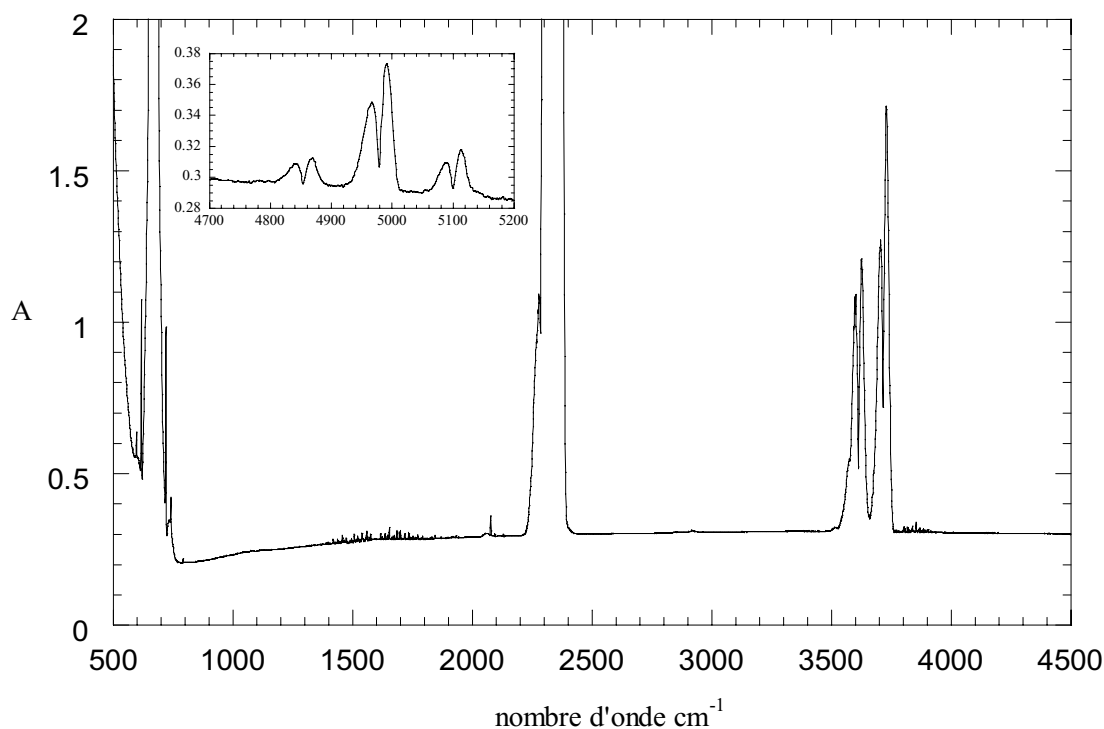


Figure 54 : Spectre IR du CO<sub>2</sub> gazeux, à 25°C et 0,1 MPa.

Le spectre IR (figure 54) est constitué comme prévu des bandes  $\nu_2$  et  $\nu_3$  respectivement centrées à 667 et 2349  $\text{cm}^{-1}$ . Il apparaît de plus deux raies supplémentaires observées vers 3609 et 3716  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent respectivement aux modes de combinaison  $2\nu_2+\nu_3$  et  $\nu_1+\nu_3$ . Dans le domaine spectral du proche IR, on observe trois bandes associées aux modes de combinaison  $4\nu_2+\nu_3$ ,  $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$  et  $2\nu_1+\nu_3$  respectivement positionnées à 4860,5, 4983,5 et 5109  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.2.2.2 Ethanol

Les spectres Raman et IR de l'éthanol liquide, à température et pression ambiantes, sont reportés respectivement sur les figures 55 et 56. Les bandes caractéristiques, actives en Raman et IR, sont classées et attribuées dans le tableau 18 [111,112].

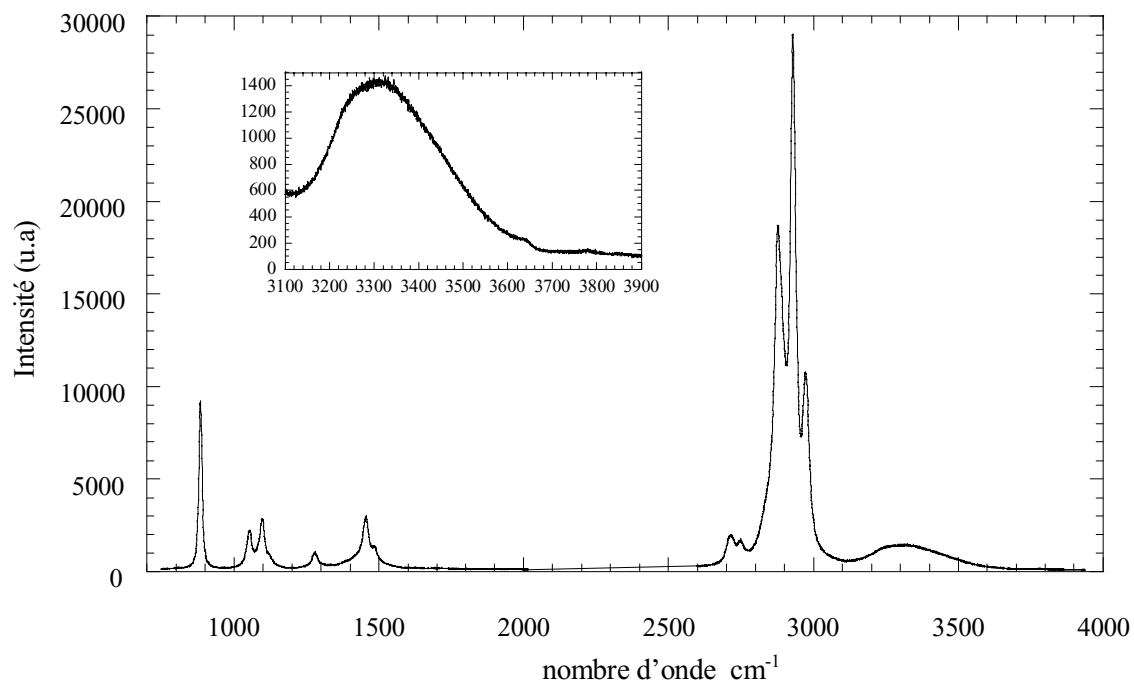


Figure 55 : Spectre Raman de l'éthanol liquide, à 25°C et 0,1 MPa.

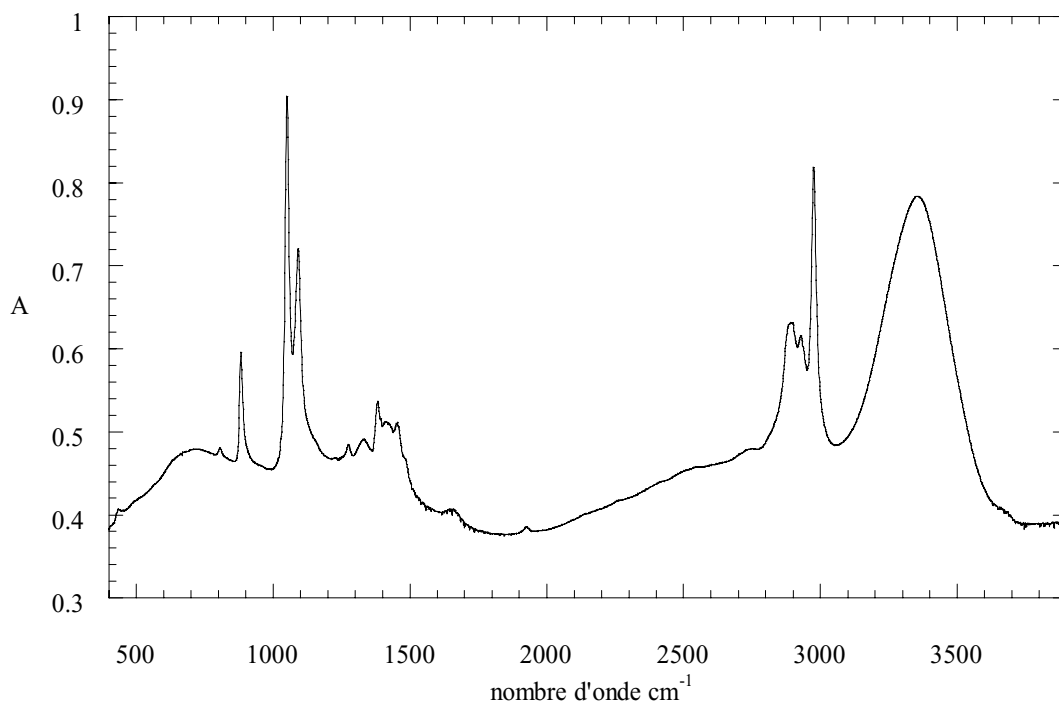


Figure 56 : Spectre IR de l'éthanol liquide, à 25°C et 0,1 MPa.

nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	vibrations actives en Raman	vibrations actives en IR
433	(p)	déformation du squelette C-C-O
650	×	torsion de C-O-H
882	(p)	élongation symétrique du squelette C-C-O
1051		élongation antisymétrique du squelette C-C-O
1091	×	élongation C-O, balancement du groupe CH <sub>3</sub> et déformation de C-O-H
1096	élongation C-O, balancement du groupe CH <sub>3</sub> et déformation de C-O-H (p)	×
1274	torsion du groupe CH <sub>2</sub> et déformation de C-O-H	torsion du groupe CH <sub>2</sub> et déformation de C-O-H
1383	×	balancement du groupe CH <sub>2</sub> et déformation symétrique du groupe CH <sub>3</sub>
1454	déformation symétrique du groupe CH <sub>3</sub>	déformation antisymétrique du groupe CH <sub>3</sub>
2877	élongation symétrique du groupe CH <sub>2</sub> (p)	×
2890	×	élongation symétrique du groupe CH <sub>2</sub>
2928	(p)	élongation symétrique du groupe CH <sub>3</sub>
2974	élongation symétrique du groupe CH <sub>3</sub> (p)	élongation symétrique et antisymétrique du groupe CH <sub>3</sub>
3350		élongation de la liaison OH
4200-4500	×	combinaison de l'élongation et de la déformation des groupes CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>

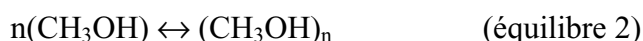
Tableau 18 : Attributions des spectres Raman et IR de l'éthanol. La notation (p) est utilisée pour caractériser les bandes polarisées.

L'éthanol liquide, dans les conditions de température et de pression ambiantes, est associé sous la forme d'oligomères. La bande située à 3350 cm<sup>-1</sup> est caractéristique des espèces agrégées. Ce phénomène est dû aux liaisons hydrogène entre groupes hydroxyle. Il subsiste environ 1% d'éthanol libre, sous sa forme monomère. On observe, en effet, un petit épaulement à 3631 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration d'élongation des liaisons OH de l'éthanol libre [113]. Lorsqu'on élève la température, le massif se déplace légèrement vers des fréquences plus élevées. L'épaulement s'affine ; l'intensité de la bande caractéristique de l'éthanol libre augmente [113].



Des études RMN ont montré l'effet de la pression et de la température sur le degré d'agrégation des molécules d'éthanol (taux d'éthanol agrégé dans le milieu) [97]. Ces travaux mentionnent qu'à pression ou à masse volumique fixée, un accroissement de la température entraîne une diminution du nombre de molécules agrégées. En revanche, à température ambiante, une variation de la pression ou de la masse volumique du milieu n'influence pratiquement pas le degré d'agrégation. A partir de 100°C, à température constante, celui-ci augmente avec ces deux paramètres. Le degré d'agrégation reporté est d'environ 0,6 à 150°C dans le domaine de pression allant de 10 à 40 MPa. Ainsi, dans ces conditions, la proportion d'éthanol libre sous la forme monomère est d'environ 40%.

Lorsque l'éthanol est dilué dans un solvant organique, la taille moyenne des oligomères diminue. Ainsi, plusieurs espèces constituées de monomères, dimères, trimères et tétramères... coexistent dans le même milieu, selon l'équilibre :



La prépondérance d'un complexe par rapport à un autre dépend de la nature chimique du solvant dans lequel l'éthanol est dissous. Ainsi, par exemple, pour une fraction molaire en éthanol de 0,3, le nombre d'association de l'éthanol ( $n$ ) est égal à 6 dans le tétrachlorure de carbone et à 3 dans le chloroforme. L'interaction entre l'éthanol et le solvant peut donc affecter sensiblement le taux d'agrégation des molécules d'éthanol entre elles [114,115].

### 2.2.2.3 Polystyrène (PS)

Les spectres Raman et IR du PS, à l'état solide, sont présentés respectivement sur les figures 57 et 58. Etant donné que les solubilités du PS dans les mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42) et (70/30), à 150°C et entre 15 et 40 MPa, sont assez faibles (10<sup>-3</sup> mol monomère/l ou 10<sup>-4</sup> g de monomère/g), nous nous sommes intéressés uniquement aux bandes les plus intenses qui permettent la caractérisation du polymère en solution.

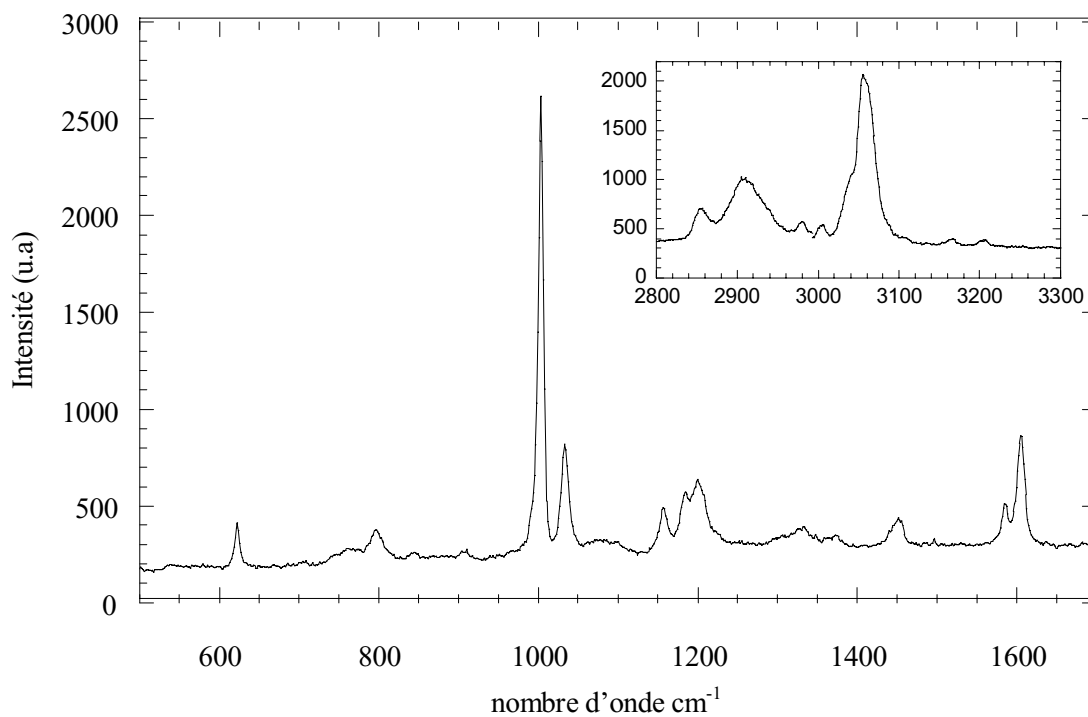


Figure 57 : Spectre Raman du PS en poudre, à 25°C et 0,1 MPa.

Sur le spectre Raman, on distingue une bande très intense située à  $1000\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de déformation totalement symétrique du cycle (“respiration du cycle benzénique”). On remarque également la bande centrée à  $3055\text{ cm}^{-1}$ , témoin de la vibration d’elongation des liaisons C-H benzéniques [116].

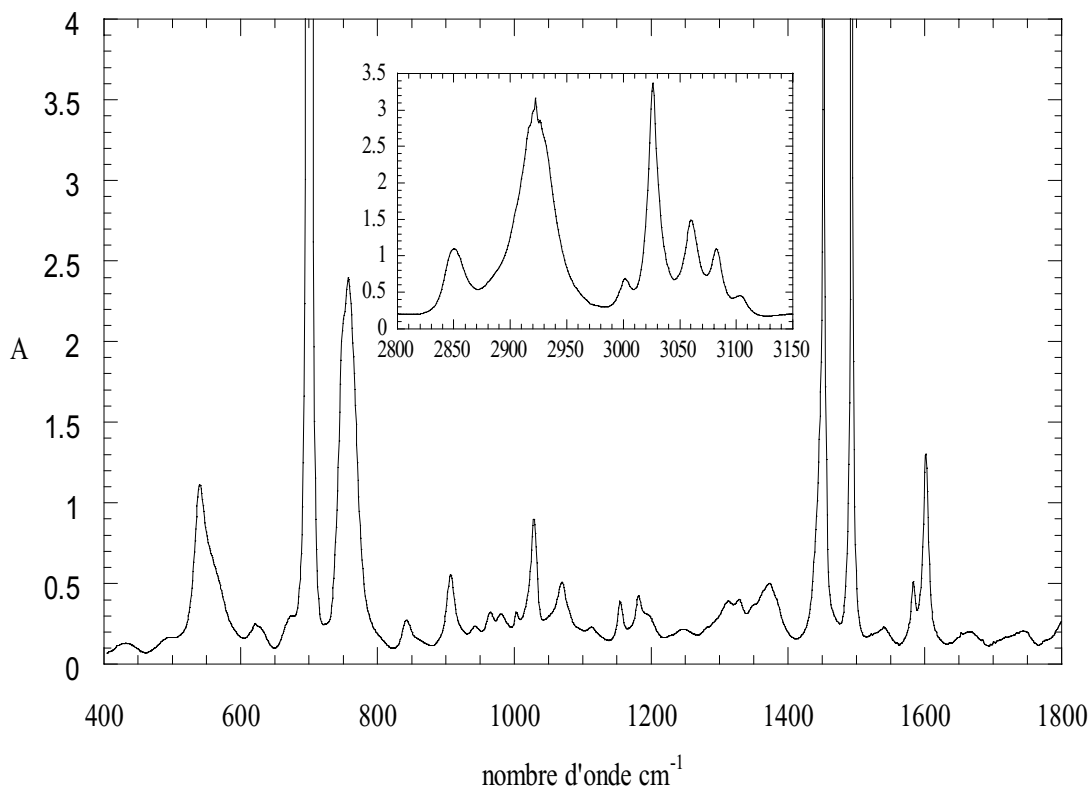


Figure 58 : Spectre IR d'un film PS d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$ , à 25°C et 0,1 MPa.

Le spectre IR présente cinq bandes assez intenses. La première, centrée à 700  $\text{cm}^{-1}$ , est caractéristique du mode de déformation du cycle hors du plan moléculaire. Les profils à 1454 et 1494  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation du cycle benzénique dans le plan. Enfin, dans la région des élongations des liaisons CH, le massif situé entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations d'élongation symétrique (2850  $\text{cm}^{-1}$ ) et antisymétrique (2924  $\text{cm}^{-1}$ ) du groupe  $\text{CH}_2$  de la chaîne aliphatique et celui entre 3000 et 3100  $\text{cm}^{-1}$  (triplet) correspond aux vibrations d'élongation des liaisons CH aromatiques. L'attribution détaillée des modes observés dans ce domaine spectral n'est pas connue avec certitude [116].

### 2.2.3 Le mélange SC $\text{CO}_2$ /alcool

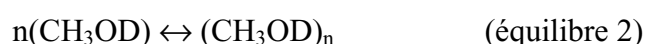
Les alcools (méthanol, éthanol) sont souvent additionnés au  $\text{CO}_2$  SC, pour améliorer la solubilité des solutés dans le milieu. Aussi, plusieurs études spectroscopiques traitant des mélanges SC  $\text{CO}_2$ /éthanol ont été discutées dans la littérature afin de mieux comprendre l'organisation microscopique du mélange.

### 2.2.3.1 Organisation de l'éthanol : formation de microdomaines

Schulte et Kauffman ont réalisé des spectres de fluorescence du composé bis(aminophényl) sulfone (APS), dans un mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (la quantité d'éthanol variant de 1 à 10% en mole) [117], à 55°C et entre 10 et 20 MPa. L'APS, insoluble dans le CO<sub>2</sub> SC pur, est dissous lorsqu'on ajoute de l'éthanol dans le milieu. L'étude de ce cas, assez semblable au notre, donne des informations très intéressantes sur l'organisation de l'éthanol autour de la molécule de soluté. Les auteurs observent ainsi la présence de zones riches en éthanol autour des molécules de soluté, avec une concentration locale en éthanol dix fois plus importante que la concentration moyenne dans le milieu.

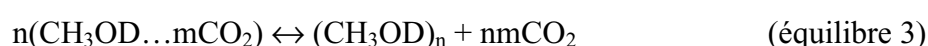
### 2.2.3.2 Interaction entre le CO<sub>2</sub> et le méthanol

Fulton et ses collaborateurs ont mené, par spectrométrie IR, une étude approfondie sur des mélanges CO<sub>2</sub>/méthanol-d (CH<sub>3</sub>OD) (la fraction molaire de méthanol-d variant de 0 à 0,07), entre 40 et 80°C et de 3 à 40 MPa [108]. Ils ont trouvé que les molécules sont sous leur forme monomère lorsque la fraction molaire d'alcool est inférieure à 0,005. Au-delà de cette concentration, un certain nombre de molécules de méthanol s'associent par liaisons hydrogène, pour former des agrégats dont la distribution est assez étroite (n = 1, 2, 3, 4, 5 et 6) et centrée autour de n = 4 (forme cyclique), selon l'équilibre :



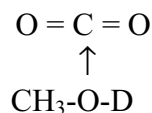
Une augmentation de la concentration d'alcool dans le milieu déplace l'équilibre monomère-espèces associées vers la formation d'agrégats. Ce phénomène est encore observé lorsque la masse volumique du mélange est accrue (pour une concentration en alcool constante).

Ces travaux ont aussi mis en évidence la présence de faibles interactions entre le CO<sub>2</sub> et le méthanol (équilibre 3). Cette interaction implique un déplacement de l'équilibre précédent vers les espèces monomères, selon le schéma réactionnel :



L'équipe de Donohue a également conclu à l'existence d'une interaction entre le CO<sub>2</sub> et le méthanol-d, à partir de mesures en spectroscopie IR [118] et de calculs *ab initio* réalisés

sur le complexe H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> [119]. Les auteurs trouvent qu'une interaction de type acide-base de Lewis existe entre le doublet libre de l'atome d'oxygène du méthanol et l'atome de carbone du CO<sub>2</sub> qui présente une charge partielle positive, comme illustré ci-dessous :



#### 2.2.4 Les systèmes PS//CO<sub>2</sub> et PS//éthanol

Comme le PS est insoluble dans l'éthanol et le CO<sub>2</sub>, dans les conditions de température et de pression ambiantes, nous n'avons pas trouvé de travaux concernant l'étude spectroscopique IR ou Raman de ces systèmes. Les seules expériences concernant le système PS//CO<sub>2</sub> sont celles menées par Kazarian en spectrométrie IR (en transmission et réflexion), sur des films de polymères imprégnés de CO<sub>2</sub> [109]. Il a conclu à l'existence d'une faible interaction entre la molécule de CO<sub>2</sub> et le cycle benzénique du PS.

### 2.3 Etude spectroscopique

Compte tenu du nombre limité de travaux portant sur les systèmes PS//CO<sub>2</sub>/éthanol et les mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol, nous avons donc entrepris de nouvelles études spectroscopiques en diffusion Raman et absorption IR. Nous avons donc, dans un premier temps, travaillé sur des solutions de PS dans des conditions de température et de pression ambiantes. Plusieurs solvants, capables de solubiliser le PS, ont été testés [94]. A partir des spectres obtenus, nous avons pu ainsi définir les modes de vibrations du PS, perturbés par le solvant. La deuxième partie de notre travail a été réalisée sur les systèmes PS//CO<sub>2</sub>/éthanol et les mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol, à 150°C, pour différentes pressions et compositions massiques en éthanol (42% et 30%). Nous avons quantifié et interprété l'effet de tous ces paramètres sur nos systèmes. Dans tous ces travaux, nous avons employé le même échantillon de polymère que celui utilisé lors des études présentées dans les chapitres précédents.

### **2.3.1 Les systèmes PS//solvant dans les conditions de température et de pression ambiantes**

#### 2.3.1.1 Partie Expérimentale

Nous avons utilisé un spectromètre de marque Dilor, de type OMARS 89, pour les études de diffusion Raman et un interféromètre de type Michelson de marque Bio-Rad (type FTS-60A) pour les travaux dans le moyen et proche Infrarouge.

Le spectromètre Omars 89 est équipé d'un double monochromateur. La source utilisée est un laser à argon ionisé (Spectra Physics), de longueur d'onde 514,5 nm. La gamme de puissance varie de 2 W pour les gaz très dilués à 600 mW pour les phases plus denses. La détection du signal de diffusion Raman est assurée par un détecteur CCD (Charged Coupled Device), refroidi à l'azote liquide (-110°C). Les solutions à analyser sont placées dans des tubes en verre de type RMN. La géométrie de diffusion nous a permis de recueillir les spectres polarisés  $I_{VV}$ . La résolution spectrale est de  $3,5 \text{ cm}^{-1}$  pour un temps d'acquisition variant de 10 à 600 s.

L'interféromètre de type Michelson est constitué d'une lame séparatrice (lame de KBr), d'un globar (source de rayonnement IR) et d'un détecteur pyroélectrique de type DTGS (Deuterated Triglycide Sulphate). Le compartiment échantillon est balayé par un courant d'air sec pour éviter la présence de bandes d'absorption dues à la vapeur d'eau atmosphérique. L'échantillon est contenu dans une cellule constituée de deux faces de KBr dont le trajet optique est optimisé en fonction de l'absorption du solvant et de la concentration de la solution analysée et varie de  $50 \mu\text{m}$  à  $200 \mu\text{m}$ . La résolution est de  $2 \text{ cm}^{-1}$  pour un nombre de spectres accumulés de 32 à 64.

#### 2.3.1.2 Spectroscopie de diffusion Raman

Nous avons effectué nos mesures sur les solutions de PS dans du tétrahydrofurane (THF) (1 mol de monomère/l), du disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ) ( $10^{-2}$  mol de monomère/l) et du chloroforme ( $10^{-2}$  mol de monomère/l). Seuls ces solvants permettent d'observer le mode de vibration du PS, situé à  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Nous constatons que ce mode de vibration n'est pas affecté par la nature du solvant utilisé. Cette technique spectroscopique ne semble donc pas adaptée à l'étude des interactions PS-solvant.

### 2.3.1.3 Spectroscopie d'absorption IR

Nous avons suivi la même démarche que précédemment et préparé plusieurs solutions de PS, en faisant varier la nature du solvant et la concentration en polymère. Nous avons choisi la nature des solvants de façon à observer le maximum de bandes du PS. Les solutions suivantes ont été analysées : PS//THF ( $10^{-1}$  et 1 mol de monomère/l), PS//CS<sub>2</sub> ( $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  mol de monomère/l), PS//1,4-dioxane ( $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  mol de monomère/l) et PS//tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>) ( $10^{-1}$  mol de monomère/l). Parmi les bandes que nous avons observées, celle située à 699,9 cm<sup>-1</sup> caractéristique du mode de vibration de déformation du cycle hors du plan est légèrement affectée par la nature du solvant (tableau 19). On remarque respectivement un déplacement de 3 et 1,5 cm<sup>-1</sup> vers les fréquences élevées dans le cas du 1,4-dioxane et du THF et un mouvement de 1,5 cm<sup>-1</sup> vers les basses fréquences lorsqu'on utilise du CS<sub>2</sub> ou du cyclohexane. Le CCl<sub>4</sub> n'influence pratiquement pas le mode de vibration.

CS <sub>2</sub>	cyclohexane	CCl <sub>4</sub>	<b>PS solide</b>	THF	1,4-dioxane
698,5 cm <sup>-1</sup>	698,5 cm <sup>-1</sup>	699,6 cm <sup>-1</sup>	<b>699,9 cm<sup>-1</sup></b>	701,2 cm <sup>-1</sup>	702,7 cm <sup>-1</sup>

Tableau 19 : Effets des solvants sur la bande du PS (déformation du cycle hors du plan), située à 699,9 cm<sup>-1</sup> (concentration des solutions :  $10^{-1}$  mol de monomère/l).

Les bandes du PS centrées à 1454 et 1494 cm<sup>-1</sup> ainsi que le massif situé entre 2900 et 3000 cm<sup>-1</sup> sont masqués par la plupart des solvants. Nous avons examiné le massif positionné entre 3000 et 3100 cm<sup>-1</sup> dont les raies les plus intenses se trouvent à 3026,4 et 3060 cm<sup>-1</sup>. Nous observons des déplacements des centres de bandes, de 1 à 3 cm<sup>-1</sup> vers les fréquences élevées, pour les solutions de PS dans le THF, le cyclohexane, le CCl<sub>4</sub> et le 1,4-dioxane. Le CS<sub>2</sub> n'influence pas la position des bandes (tableau 20). Enfin, la concentration en polymère n'affecte pas sensiblement les caractéristiques spectrales des bandes.

<b>PS solide</b>	CS <sub>2</sub>	1,4-dioxane	THF	cyclohexane	CCl <sub>4</sub>
<b>3026,4 cm<sup>-1</sup></b>	3026,4 cm <sup>-1</sup>	3027,4 cm <sup>-1</sup>	3028,4 cm <sup>-1</sup>	3028,4 cm <sup>-1</sup>	3029 cm <sup>-1</sup>
<b>3060 cm<sup>-1</sup></b>	3060,6 cm <sup>-1</sup>	3061,4 cm <sup>-1</sup>	3062 cm <sup>-1</sup>	3063,3 cm <sup>-1</sup>	3065,3 cm <sup>-1</sup>

Tableau 20 : Effets des solvants sur les bandes du PS (vibrations des liaisons CH benzéniques), situées à 3026,4 et 3060 cm<sup>-1</sup> (concentration des solutions :  $10^{-1}$  mol de monomère/l).

#### 2.3.1.4 Conclusion

Les résultats obtenus par diffusion Raman prouvent que cette technique spectroscopique n'est pas adaptée, dans notre cas, à l'étude des interactions PS-solvant. Ces limitations proviennent de la nature du solvant qui doit présenter des fenêtres spectrales adaptées, de la méthode peu sensible pour les solutions diluées si la section efficace de diffusion est faible ; elles sont enfin liées au fait que les modes de vibration du PS observés ne sont pas sensibles aux différents milieux.

En revanche, les résultats obtenus par absorption IR laissent entrevoir la possibilité d'utiliser cette méthode spectroscopique pour comprendre la nature des interactions mises en jeu lors de la solubilisation du polymère. En effet, nous avons trouvé que plusieurs modes de vibration du PS sont faiblement perturbés par le changement de solvant. En outre, les solvants affectent différemment les bandes sélectionnées.

### 2.3.2 Le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol et le système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol

#### 2.3.2.1 Partie Expérimentale

Afin de réaliser l'étude spectroscopique des mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol et des systèmes PS//CO<sub>2</sub>/éthanol sous température et pression (150°C, entre 15 et 40 MPa), nous avons utilisé un appareillage spécifique développé dans le cadre de la collaboration entre le LPCM et l'ICMCB (Programme Pluri-Formation : Etude spectroscopique de fluides dans le domaine supercritique). Cet appareillage comprend un banc de pression mobile et deux cellules optiques destinées respectivement aux expériences en diffusion Raman et en absorption IR. Le banc de pression est connecté via un tube capillaire à la cellule optique adéquate, disposée dans le compartiment échantillon du spectromètre. Les spectromètres utilisés ont été décrits dans le paragraphe précédent.

Les deux cellules optiques sont de conception similaire. La cellule développée pour la spectroscopie Raman est en titane et la cellule destinée à l'IR en acier inoxydable (316 L). Elles sont prévues pour résister à des températures de 300°C et des pressions de 40 MPa et possèdent chacune quatre fenêtres : deux pour laisser passer le faisceau laser ou IR et deux autres pour permettre l'observation visuelle ou à l'aide d'une caméra vidéo du mélange. Le choix des faces dépend du domaine spectral étudié. Ainsi, nous avons utilisé des faces en silice fondue en diffusion Raman et en ZnSe (épaisseur = 5 mm, diamètre = 12 mm) dans le moyen IR. Le domaine spectral couvert s'étend alors de 500 à 5000 cm<sup>-1</sup>. Le trajet optique de



la cellule IR peut varier de 3 à 25 mm, en fonction de la concentration et de l'absorption des solutions étudiées. L'étanchéité entre les faces et le support (obturateur) est assurée par des joints en Teflon ou polyimide (épaisseur = 100  $\mu\text{m}$ ) et celle entre les supports de face et le corps de cellule par des joints en Teflon ou en cuivre (épaisseur = 1,6 mm). Le choix des joints dépend de la température de travail. Le plan de la cellule Raman est décrit sur la figure 59.

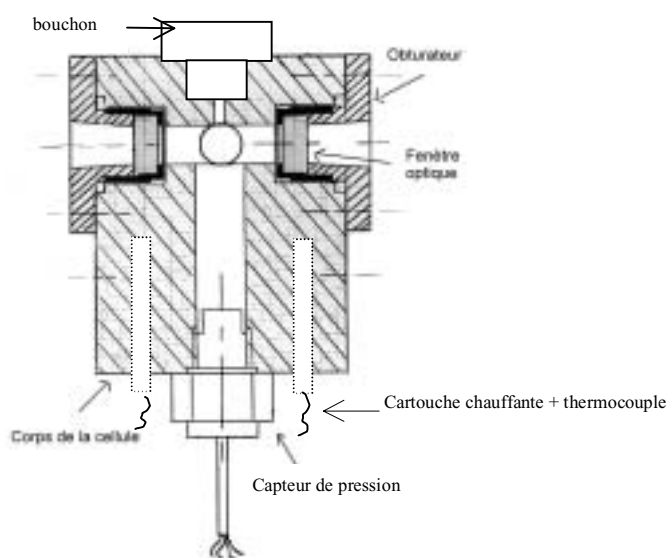


Figure 59 : Vue schématique en coupe de la cellule Raman.

Le banc de pression est constitué essentiellement d'une pompe manuelle haute pression (50 MPa) et d'un piège à vide (pompe primaire reliée à un piège à azote), utile pour purger la cellule optique.

Le chauffage est assuré par quatre cartouches chauffantes ( $\phi = 6,25$  mm,  $L = 70$  mm,  $P = 100$  W et  $U = 48$  V) directement insérées dans le corps de la cellule optique. La liaison avec le régulateur P.I.D. se fait par thermocouple de type J. Ce dispositif permet de couvrir une gamme de température allant de 20 à 500°C, avec une précision de  $\pm 1\%$ .

### 2.3.2.2 Spectroscopie de diffusion Raman

#### ① Le mélange SC CO<sub>2</sub>/éthanol

Nous avons étudié en diffusion Raman, les mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30) et (58/42), à 150°C et entre 20 et 35 MPa. Deux zones spectrales sont particulièrement intéressantes à examiner, celle entre 800 et 1450  $\text{cm}^{-1}$  où sont situées les

bandes relatives aux vibrations du CO<sub>2</sub> et celle allant de 2700 à 3800 cm<sup>-1</sup> pour observer l'évolution des agrégats d'éthanol.

#### a. Région spectrale du CO<sub>2</sub>

Pour un mélange de composition donnée, les spectres ne présentent pas de différence sensible lorsque la pression varie de 20 à 35 MPa. Les déplacements en fréquence sont de l'ordre du cm<sup>-1</sup>.

L'évolution du spectre du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression, à température constante, est présentée pour le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30), sur la figure 60.

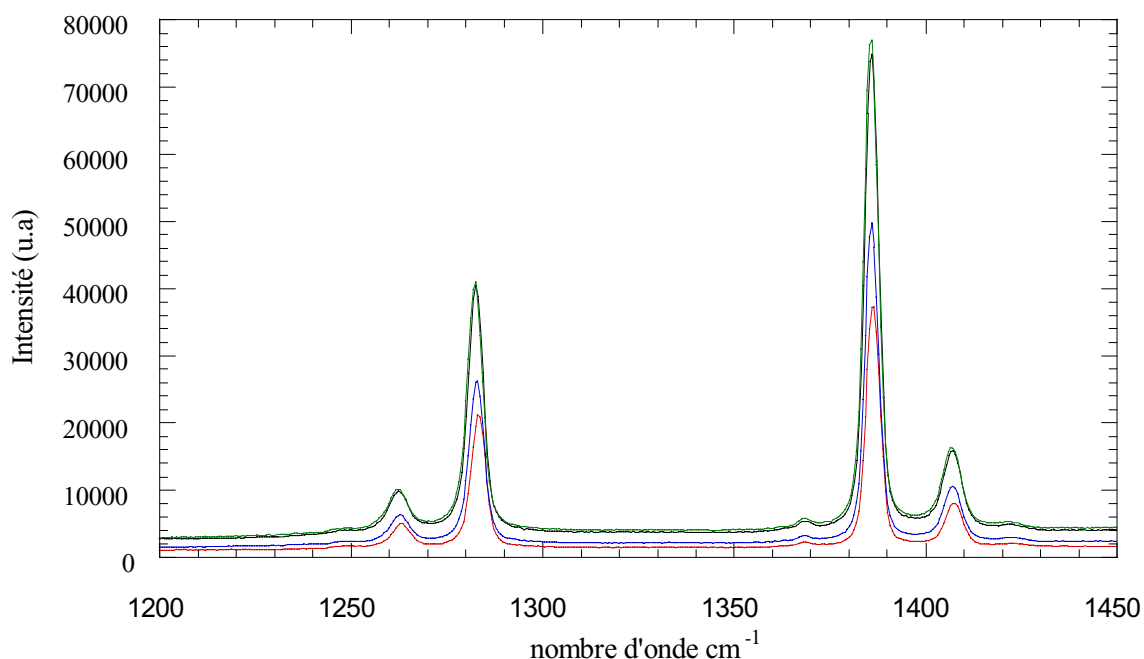


Figure 60 : Evolution des bandes du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression (20 —, 25 —, 30 — et 35 MPa —) pour le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30), à 150°C.

La comparaison des spectres des mélanges (70/30) et (58/42) avec celui du CO<sub>2</sub> pur, à même température et même pression, fait apparaître des différences notables. Ceci est illustré sur la figure 61 sur laquelle nous avons reporté les spectres du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42) et du CO<sub>2</sub> pur, à 150°C et 20 MPa. Dans ces conditions expérimentales, la concentration de CO<sub>2</sub> est très sensiblement la même ( $[\text{CO}_2]_{\text{mélange } 58/42} = 7,8 \text{ mol/l}$  et  $[\text{CO}_2]_{\text{pur}} = 7,4 \text{ mol/l}$ ).

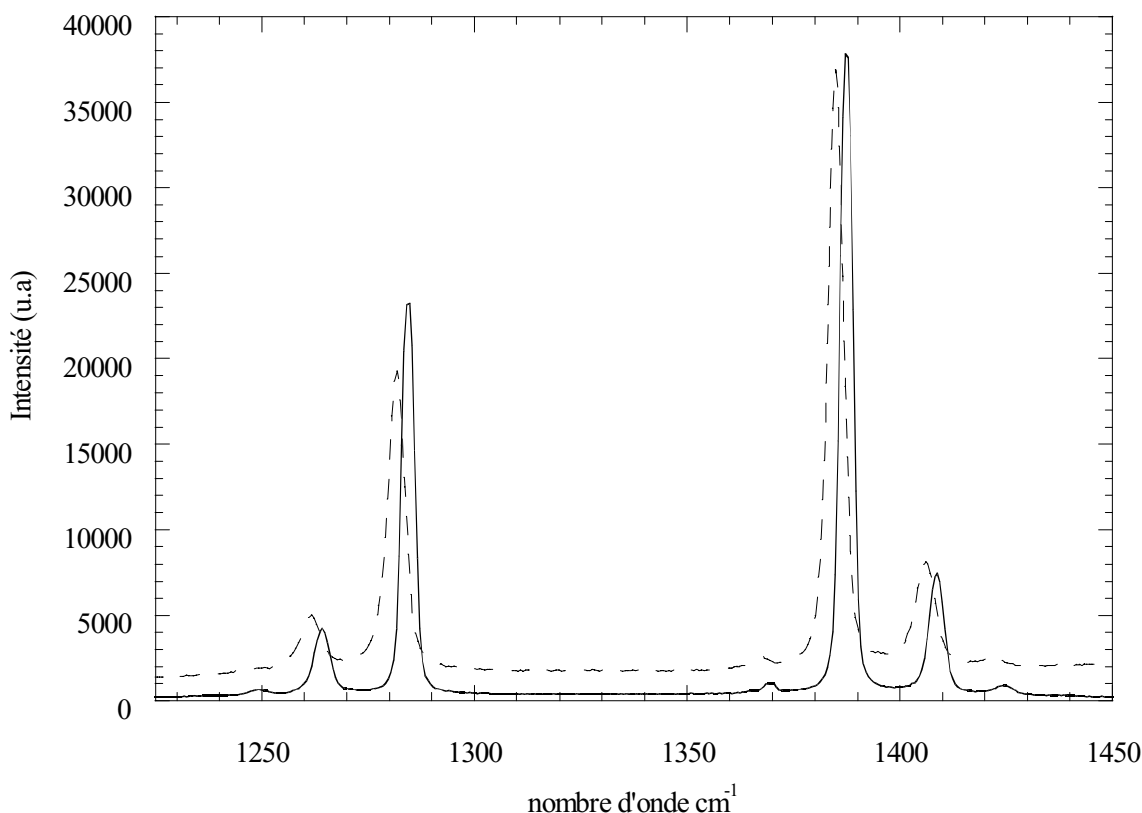


Figure 61 : Comparaison du spectre Raman du CO<sub>2</sub> dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol ((58/42), - -) avec celui du CO<sub>2</sub> pur (—), à 150°C et 20 MPa.

Nous observons sur cette figure que les bandes relatives au mélange sont déplacées vers les basses fréquences, par rapport à celles du CO<sub>2</sub> pur. Ce déplacement en fréquence est d'autant plus important que la concentration en éthanol est élevée et varie respectivement de 1 cm<sup>-1</sup> et 2,5 cm<sup>-1</sup> pour les mélanges (70/30) et (58/42). Ce résultat met en évidence la présence d'une interaction entre le CO<sub>2</sub> et l'éthanol.

#### b. Région spectrale des vibrations de valence OH

Le spectre associé à la vibration de valence de l'éthanol pur, à 150°C et 35 MPa, se compose d'une bande étroite attribuée aux molécules d'éthanol sous forme de monomères et à plus basse fréquence, d'un massif large correspondant aux agrégats de l'alcool. Par ailleurs, ce spectre n'est pas affecté par les variations de pression, dans le domaine de 10 à 35 MPa [114]. L'addition de CO<sub>2</sub> fait apparaître une modification de l'allure de ce spectre comme le montrent les résultats obtenus sur les mélanges (70/30) et (58/42) (figure 62). L'intensité du

massif caractéristique des agrégats diminue au détriment de la bande correspondant au monomère qui devient plus intense. Ces observations permettent de conclure que le taux d'agrégation de l'alcool est fonction de la composition du mélange et décroît lorsque la concentration en  $\text{CO}_2$  augmente. Par ailleurs, la bande relative à l'éthanol libre est déplacée vers les hautes fréquences ; ce déplacement est d'autant plus important que la quantité de  $\text{CO}_2$  dans le mélange est élevée. La position de la bande est observée respectivement à 3637, 3647 et 3650  $\text{cm}^{-1}$ , pour l'éthanol pur, les mélanges  $\text{CO}_2$ /éthanol (58/42) et (70/30). Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs menés à pression et température ambiantes sur des solutions de méthanol dans le  $\text{CCl}_4$  de différentes concentrations [120].

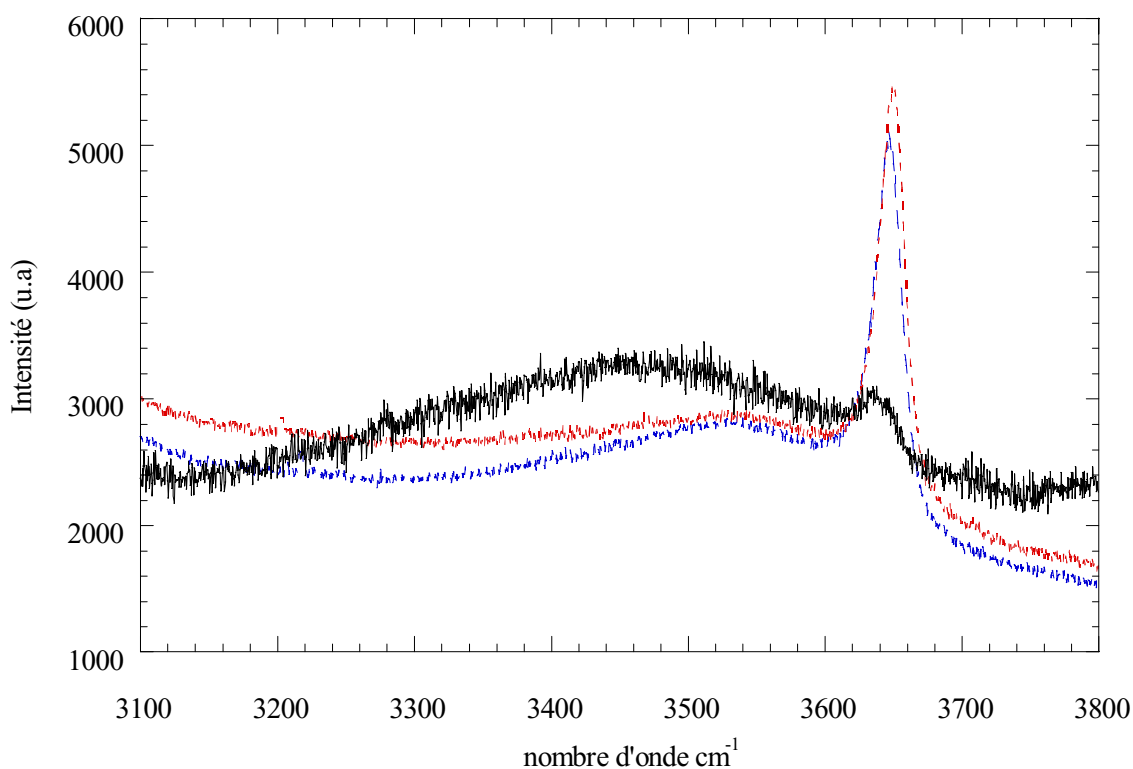


Figure 62 : Comparaison des spectres Raman de l'éthanol dans les mélanges  $\text{CO}_2$ /éthanol (70/30) (---) et (58/42) (- -) avec celui de l'éthanol pur (—), à 35 MPa et 150°C.

Pour un mélange de composition donnée, la pression dans le domaine allant de 20 à 35 MPa n'a pas d'effet notable sur le massif associé aux espèces agrégées. En revanche, la bande caractéristique des monomères est déplacée vers les hautes fréquences de 3  $\text{cm}^{-1}$  en passant de 35 à 20 MPa (figure 63). Ces expériences montrent donc que la proportion d'éthanol agrégé n'est pas sensible aux variations de pression, dans le domaine étudié.

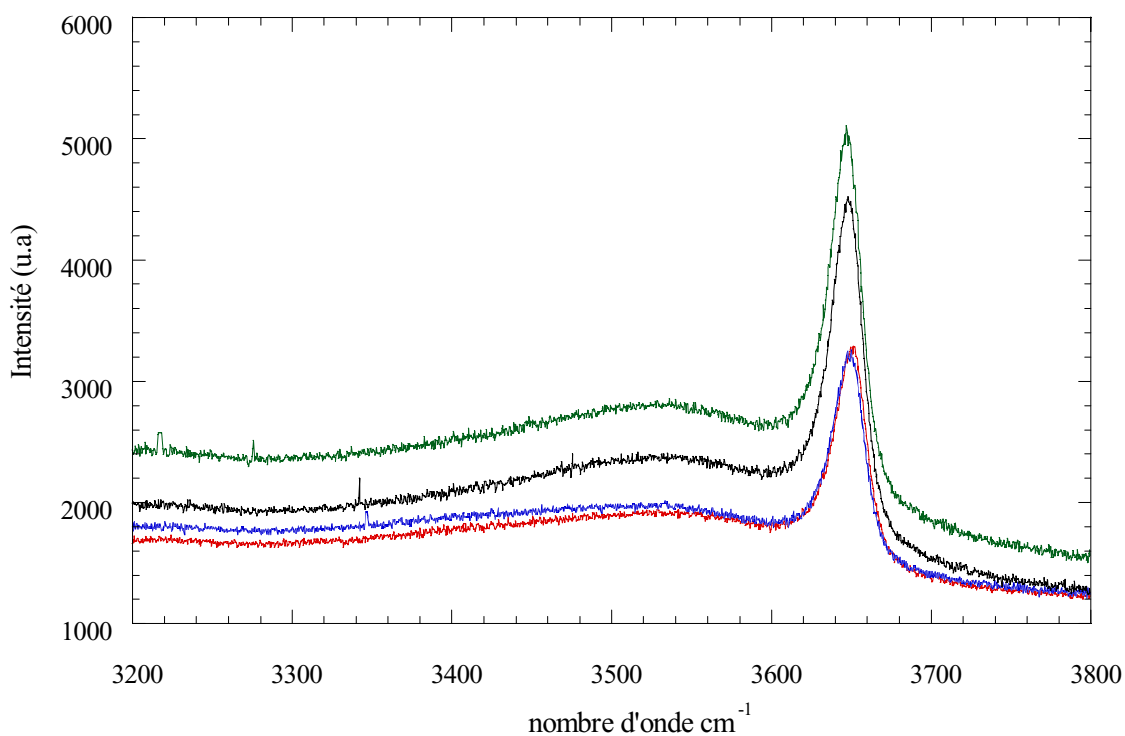


Figure 63 : Evolution des bandes de l'éthanol en fonction de la pression (20 —, 25 —, 30 — et 35 MPa —) pour le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42), à 150°C.

### ⊗ Le système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol SC

Après les travaux sur notre mélange de solvants en spectroscopie Raman, nous avons étudié les systèmes PS//CO<sub>2</sub>/éthanol ((70/30) et (58/42)), dans les mêmes conditions que précédemment. Les concentrations de PS dans les mélanges étant faibles (10<sup>-3</sup> mol de monomère/l), nous n'avons pas pu étudier les bandes relatives au polymère (1000 et 3055 cm<sup>-1</sup>). Ce résultat, en accord avec nos observations antérieures sur les solutions de PS dans des solvants à pression et température ambiantes, confirme que la spectroscopie Raman n'est pas assez sensible pour des études à ces concentrations. Enfin, soulignons aussi que la présence de polymère dans le milieu n'affecte nullement les bandes relatives au CO<sub>2</sub> ou à l'éthanol. Ce résultat n'est pas surprenant car la proportion de molécules de solvant participant au processus de solvation du polymère est trop faible par rapport à la quantité totale de solvant, pour être détectée.

### 2.3.2.3 Spectroscopie d'absorption IR

L'étude des mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30) ou (58/42), en spectroscopie IR, est soumise elle aussi à des contraintes expérimentales sévères. En effet, l'absorption du rayonnement dépend de la quantité de matière qui absorbe (loi de Beer-Lambert). Ainsi, lorsque les concentrations du soluté sont faibles dans la solution, il faut accroître le trajet optique de la cellule. En choisissant le trajet optique minimal (3 mm) adapté à l'observation du soluté, les spectres des deux solvants saturent. Il est alors impossible d'obtenir des informations, sur les bandes relatives aux vibrations fondamentales des solvants (500 à 4000 cm<sup>-1</sup>). En revanche, on peut par contre observer leurs harmoniques qui sont beaucoup moins intenses, dans la région spectrale allant de 4000 à 5000 cm<sup>-1</sup>. Nous avons donc directement travaillé sur le système ternaire PS//CO<sub>2</sub>/éthanol, afin d'étudier les bandes relatives aux vibrations du PS. L'absorption du CO<sub>2</sub> et de l'éthanol, entre 500 et 1000 cm<sup>-1</sup>, nous empêche d'observer la bande du PS, située à 699,9 cm<sup>-1</sup>. Enfin, entre 3000 et 3100 cm<sup>-1</sup> (région où se situent des bandes du PS), le fond d'absorption de l'éthanol est assez important ; nous avons donc utilisé de l'éthanol totalement deutéré (CD<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>OD). Les essais ont été réalisés à 150°C, entre 20 et 35 MPa, avec des compositions en éthanol deutéré variant de 30 à 42% en masse par rapport au CO<sub>2</sub>. A partir des spectres des solutions PS effectués dans des conditions de température et de pression ambiantes, nous avons pu déterminer le coefficient d'extinction molaire associé à la bande du PS située à 3026,4 cm<sup>-1</sup>. Celui-ci a été calculé à partir de l'intensité intégrée de la bande et est égal à 580 l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> (± 5%). Dans la limite des erreurs expérimentales, cette valeur est indépendante de la nature du solvant. Comme la solubilité du polymère dans le mélange dans ces conditions expérimentales est connue (chapitre 3), nous avons pu optimiser le trajet optique de la cellule IR qui a été fixé à 12 mm et effectuer ainsi des mesures avec des absorbances appréciables.

#### ① Interaction entre le CO<sub>2</sub> et l'éthanol

Deux régions spectrales sont étudiées : la première, où se situent les bandes de combinaison de l'éthanol, est comprise entre 4000 et 4600 cm<sup>-1</sup> ; la deuxième, caractéristique des bandes de combinaison du CO<sub>2</sub>, s'étend de 4700 à 5200 cm<sup>-1</sup>.

L'examen des bandes de combinaison de l'éthanol, dans la première région spectrale, ne fait pas apparaître de modifications sensibles des profils lorsque la pression ou la composition du milieu évolue.

En revanche, la deuxième région spectrale est beaucoup plus instructive. Pour un mélange CO<sub>2</sub>/éthanol de composition donnée, nous avons représenté sur la figure 64 les spectres des modes de combinaison du CO<sub>2</sub>, à 150°C, pour une pression variant de 20 à 35 MPa. Il apparaît que la pression n'a pas d'effet sensible sur les formes et les déplacements en fréquence de chaque bande du massif.

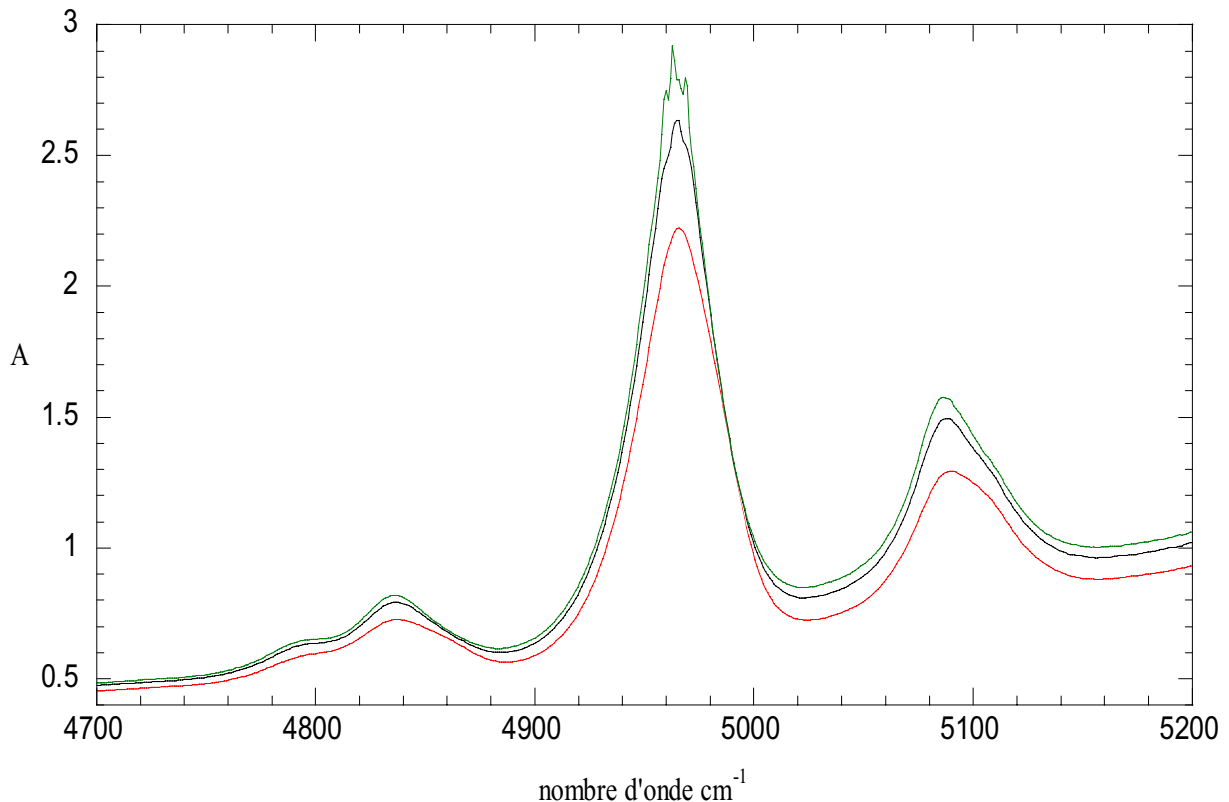


Figure 64 : Evolution des bandes de combinaison du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression (20 —, 25 —, 30 — et 35 MPa —) dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42), à 150°C.

Nous avons mené une étude similaire sur le CO<sub>2</sub> pur, dans les mêmes conditions de pression et de température. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 65 et montrent que la pression influence chacune des bandes du massif. En effet, on constate une variation notable de la forme des bandes, une augmentation de leur intensité mais par contre aucun déplacement en fréquence des centres de bande.

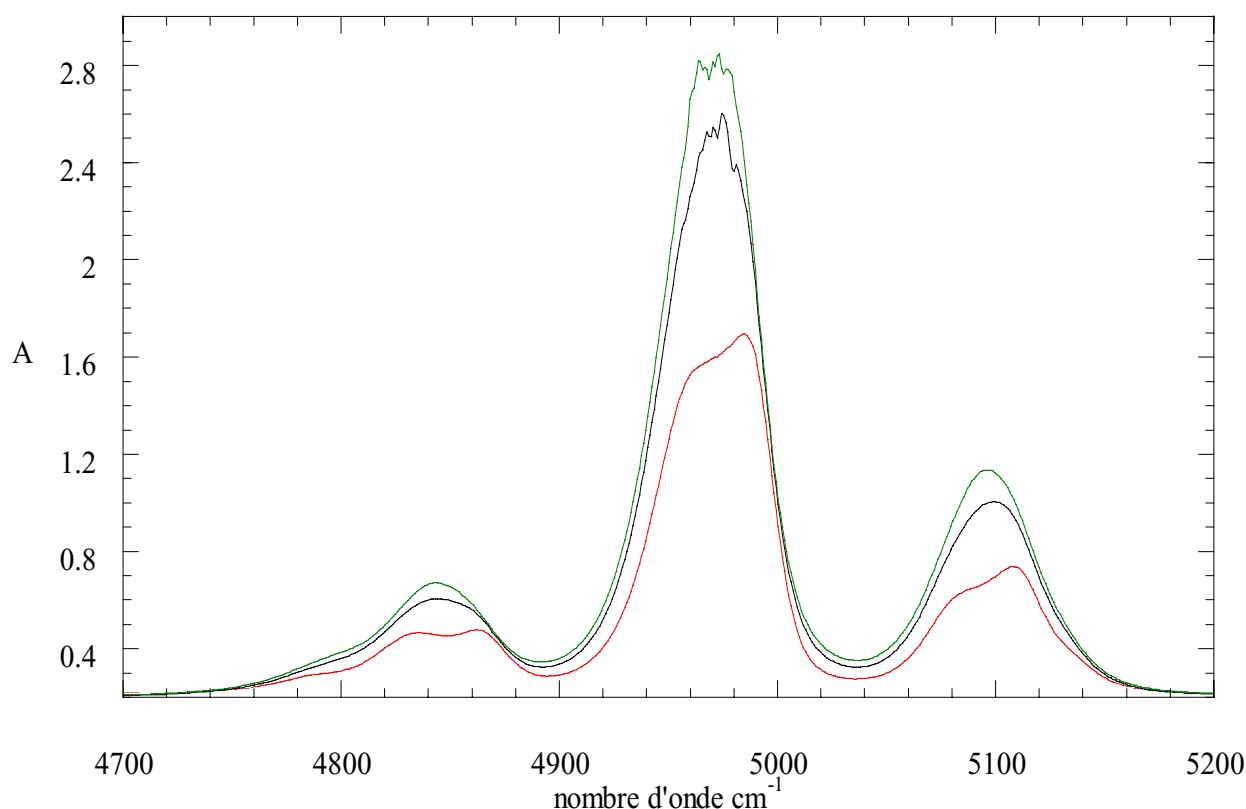


Figure 65 : Evolution des bandes de combinaison du CO<sub>2</sub> pur en fonction de la pression (20 —, 25 —, 30 — et 35 MPa —), à 150°C.

A basse pression, chacune de ces bandes a l'allure de l'enveloppe du profil de vibration-rotation de type P-R (figure 54), caractéristique d'une transition parallèle d'une molécule linéaire. Lorsque la pression est augmentée, les profils sont modifiés. La structure en doublet P-R disparaît pour donner lieu à des bandes uniques centrées aux fréquences moyennes des doublets. Ces modifications spectrales sont bien connues en spectroscopie de l'état gazeux. En effet, un accroissement de pression entraîne une augmentation des collisions moléculaires ce qui a pour effet de perturber la rotation des molécules de CO<sub>2</sub>. L'augmentation de l'intensité des bandes s'interprète simplement par un accroissement du nombre de molécules par unité de volume.

Enfin, pour juger de l'influence de l'éthanol, nous avons comparé les spectres du CO<sub>2</sub> dans les mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30) et (58/42) à ceux du CO<sub>2</sub> pur. Ceci est illustré sur la figure 66 où sont reportés les spectres du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42) et du CO<sub>2</sub> pur, à 150°C et 20 MPa. Il apparaît clairement que les trois bandes observées pour le mélange sont toujours déplacées vers les basses fréquences par rapport à celles du CO<sub>2</sub> pur. Ces déplacements en fréquence varient approximativement de 5 cm<sup>-1</sup> pour le milieu CO<sub>2</sub>/éthanol



(70/30) à environ  $9 \text{ cm}^{-1}$  pour le mélange (58/42). Le fait le plus marquant concerne la forme des profils. En effet, en comparant les deux spectres, on remarque que la structure en doublet des différentes bandes, observées dans le  $\text{CO}_2$  pur, disparaît en présence d'éthanol. La rotation du  $\text{CO}_2$  est perturbée par les molécules d'alcool. L'ensemble de ces observations permet de conclure à l'existence d'une interaction entre l'éthanol et le  $\text{CO}_2$ . Celle-ci a pour effet de perturber la rotation des molécules de  $\text{CO}_2$ .

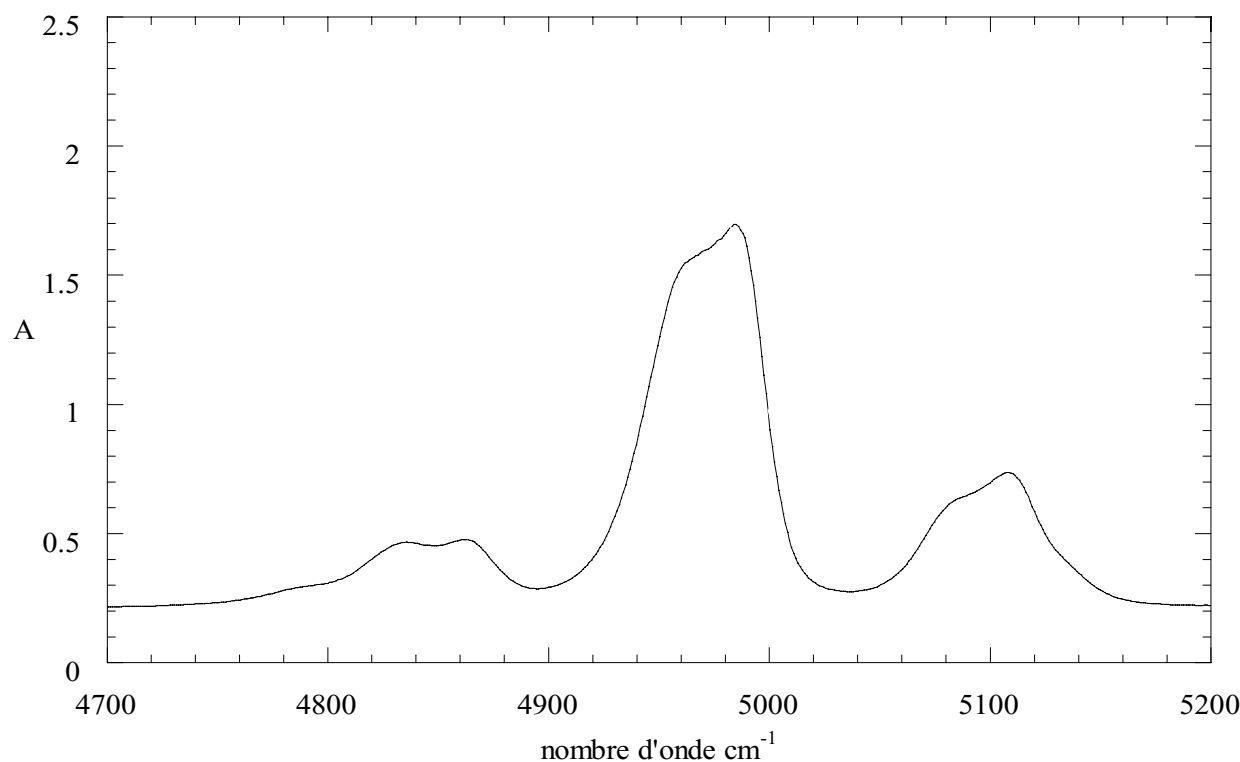


Figure 66 : Comparaison des bandes de combinaison du  $\text{CO}_2$  dans le mélange  $\text{CO}_2$ /éthanol (58/42) (---) avec celles du  $\text{CO}_2$  pur (—), à  $150^\circ\text{C}$  et  $20 \text{ MPa}$ .

### ② Interaction entre le PS et le mélange $\text{CO}_2$ /éthanol

Nous avons enfin examiné la région située entre  $3000$  et  $3100 \text{ cm}^{-1}$ , relative aux vibrations des liaisons CH du PS. Nous observons la bande, située à  $3026,4 \text{ cm}^{-1}$  (référence du PS solide). A  $150^\circ\text{C}$  et  $35 \text{ MPa}$ , par rapport au polymère à l'état de film, celle-ci est respectivement déplacée de  $4$  et  $5 \text{ cm}^{-1}$ , vers les hautes fréquences, dans les mélanges  $\text{CO}_2$ /éthanol (58/42) et (70/30). Ce déplacement en fréquence ne peut être attribué qu'à une interaction entre le PS et le mélange SC  $\text{CO}_2$ /éthanol puisque la pression, la température et la masse volumique du fluide dans les deux mélanges sont identiques (figure 67).

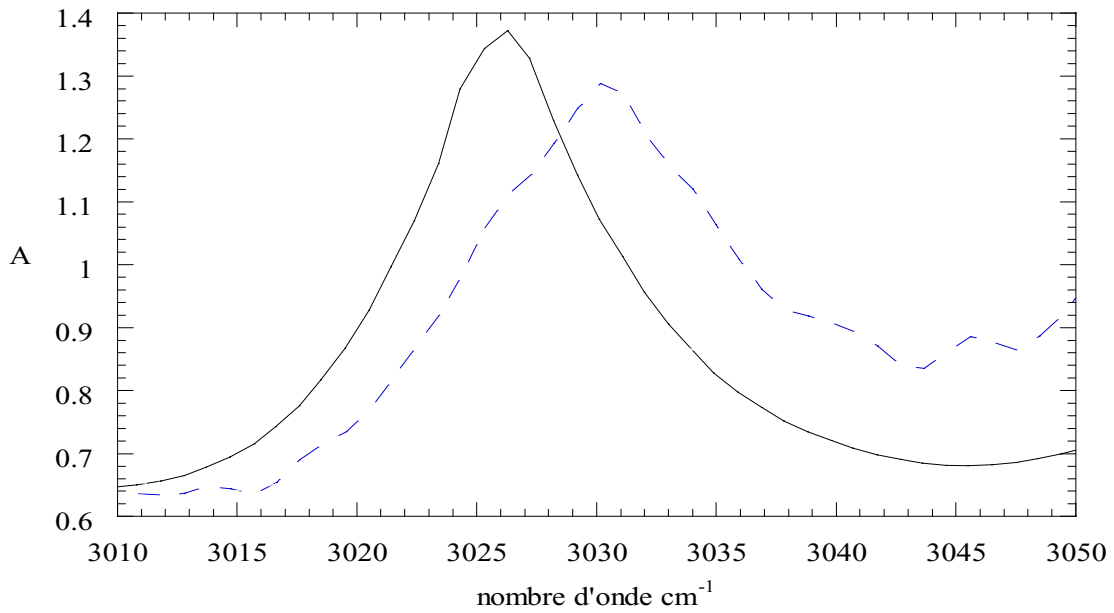


Figure 67 : Evolution du mode de vibration des liaisons CH du cycle benzénique du PS dans les mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol (70/30) (- - -) et (58/42) (- · -) à 150°C et 35 MPa. Le spectre IR du PS à l'état de film (—) est reporté pour comparaison.

Par ailleurs, ces spectres nous permettent de déterminer la concentration à saturation en PS dans le milieu pour diverses pressions (figure 68).

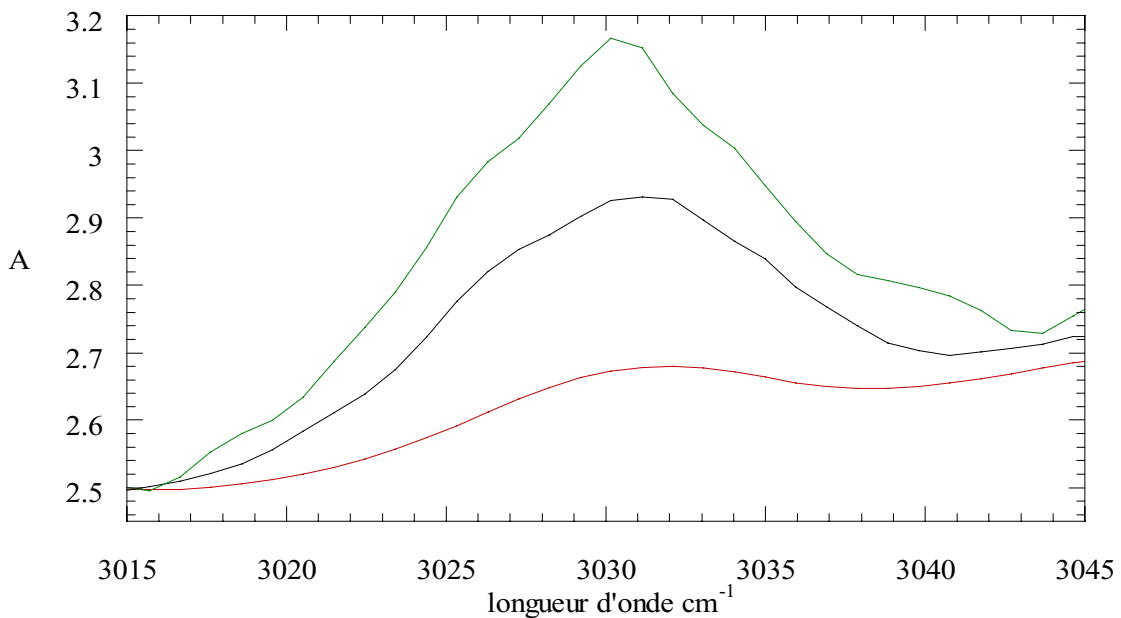


Figure 68 : Evolution du mode de vibration des liaisons CH du cycle benzénique du PS dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42) en fonction de la pression (20 —, 25 —, 30 — et 35 MPa —), à 150°C.

A partir des spectres présentés sur la figure 68, nous avons pu mesurer les concentrations de PS dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42), à 150°C et pour plusieurs pressions. Nous avons utilisé le coefficient d’extinction molaire déterminé auparavant à température et pression ambiantes. En effet, cette grandeur reste pratiquement constante dans les gammes de pression et de température mises en jeu au cours de cette étude [121]. En outre, les bandes situées avant 3000 cm<sup>-1</sup> (modes de vibration des liaisons CH aliphatiques) ne s’élargissent pas et ne viennent pas recouvrir la bande étudiée. La reproductibilité des mesures est de 10%. Pour être dans des conditions d’équilibre thermodynamique, le mélange est agité en permanence et nous attendons que la valeur de l’absorbance soit stabilisée. Les résultats obtenus sont résumés et comparés à ceux trouvés par spectroscopie UV, dans le tableau 21.

P (MPa)	20	25	30	35
C <sub>t</sub> <sup>s</sup> (g monomère/g) IR	2,1.10 <sup>-4</sup> ± 4.10 <sup>-5</sup>	4,5.10 <sup>-4</sup> ± 8.10 <sup>-5</sup>	8,3.10 <sup>-4</sup> ± 9.10 <sup>-5</sup>	1,4.10 <sup>-3</sup> ± 3.10 <sup>-4</sup>
C <sub>t</sub> <sup>s</sup> (g monomère/g) UV	4,2.10 <sup>-4</sup> ± 8.10 <sup>-5</sup>	6,1.10 <sup>-4</sup> ± 8.10 <sup>-5</sup>	8,0.10 <sup>-4</sup> ± 8.10 <sup>-5</sup> (28,8 MPa)	-

Tableau 21 : Concentrations de PS dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42), à 150°C.

Les valeurs déterminées par IR sont relativement proches de celles obtenues par UV. L’écart entre les données est probablement une conséquence de la différence des méthodes expérimentales de détermination du coefficient d’extinction molaire de la bande PS.

#### 2.3.2.4 Conclusion et interprétation des résultats

Les travaux, réalisés en diffusion Raman et absorption IR, confirment l’existence d’une interaction entre le CO<sub>2</sub> et l’éthanol. En présence d’éthanol, le doublet de Fermi du CO<sub>2</sub>, actif en Raman est légèrement déplacé en fréquence. Ce déplacement, identique pour chaque bande, augmente avec la quantité d’éthanol présente dans le milieu (1,5 et 4 cm<sup>-1</sup> pour 30 et 42% d’éthanol). Les variations en fréquence de ces bandes sont assez faibles et prouvent ainsi que l’interaction n’affecte pas considérablement les vibrations d’élongation et de déformation du CO<sub>2</sub>. Les bandes Raman, caractéristiques de l’éthanol sous forme de monomère, sont déplacées vers les hautes fréquences lorsqu’on ajoute du CO<sub>2</sub>. Enfin, les expériences en spectrométrie IR, ont montré que la forme des bandes de combinaison du CO<sub>2</sub> dans le

mélange est différente de celle du CO<sub>2</sub> pur. Cet ensemble de résultats ainsi que les travaux expérimentaux approfondis de Fulton [108] suggèrent l'existence d'une interaction spécifique entre le CO<sub>2</sub> et l'éthanol. La nature de cette interaction pourrait être de type acide-base de Lewis (où les atomes de carbone du CO<sub>2</sub> et d'oxygène de l'éthanol jouent respectivement les rôles d'accepteur et de donneur d'électrons) comme le montrent des études théoriques par les méthodes *ab initio* sur les systèmes H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> et les résultats obtenus sur l'imprégnation de polymères par du CO<sub>2</sub> [109,119]. Le système SC PS//CO<sub>2</sub>/éthanol est donc composé de plusieurs espèces, des chaînes PS, des molécules d'éthanol monomères en interaction avec le CO<sub>2</sub>, des molécules d'alcool agrégées et enfin des molécules de CO<sub>2</sub>. L'éthanol dans le milieu est en grand excès par rapport au polymère. Les estimations montrent qu'il y a environ entre 1000 et 4000 molécules d'éthanol par unité styène, dans les mélanges SC (70/30) et (58/42). Même si une partie de ces molécules est agrégée, il reste néanmoins une quantité d'éthanol monomère suffisamment importante pour participer à la solvation des chaînes PS.

Si l'on considère maintenant le PS, nous avons montré qu'il peut interagir localement avec le milieu solvant. Ceci se traduit par le déplacement en fréquence de la bande du PS, relative aux vibrations des liaisons CH benzéniques. Le cycle benzénique paraît donc directement concerné par le processus de solvation. Par ailleurs, nos travaux (chapitres 2 et 3) prouvent de plus que l'éthanol est seul responsable de la solubilisation du PS dans le mélange SC CO<sub>2</sub>/éthanol. Le processus de solubilisation peut donc être expliqué par une interaction spécifique, entre les cycles benzéniques des chaînes PS et les molécules d'éthanol monomères. En effet, rappelons qu'à température et pression ambiantes, l'éthanol fortement associé ne solvate pas ce polymère. L'existence de l'interaction spécifique peut être justifiée au niveau microscopique sur la base de travaux portant sur l'étude du système méthanol/benzène, à l'ambiante [122]. Des expériences réalisées sur des solutions d'eau diluées dans le benzène, à l'ambiante et dans des conditions supercritiques, ont aussi révélé l'existence d'une interaction faible, de type liaison hydrogène entre les molécules d'eau et le cycle benzénique (énergie de liaison de 2 kcal/mol) [123]. Nos résultats expérimentaux suggèrent aussi que l'interaction PS-éthanol doit être plus forte que celle entre l'éthanol et le CO<sub>2</sub>.

### 3 Modélisation thermodynamique du système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol

Le système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol supercritique mieux compris, nous avons débuté une nouvelle étude visant à modéliser les équilibres thermodynamiques du mélange, entre la phase riche en solvant et la phase riche en polymère.

#### 3.1 Choix du modèle

Plusieurs modèles thermodynamiques permettent de prédire les diagrammes de phases de composés macromoléculaires dans les fluides supercritiques (chapitre 1&3.3), les plus utilisés étant celui de Sanchez-Lacombe [53] et la méthode SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) [55]. La théorie de Sanchez-Lacombe, plus ancienne, a montré quelques dysfonctionnements et a conduit ainsi au développement et à la mise au point de nouvelles méthodes dont SAFT. Les deux approches ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Par ailleurs, le modèle SAFT a été validé sur divers systèmes polymère//solvant [55,56,58,59,124]. Il tient compte de plusieurs contributions telles que la masse molaire, l'architecture, l'indice de polymolécularité, les interactions de type liaison hydrogène. Il semble ainsi mieux adapté pour modéliser notre système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol, sous pression et température.

#### 3.2 Description du modèle SAFT

L'équation d'état SAFT est dérivée de la modélisation microscopique de l'énergie libre d'Helmholtz,  $A$ . En mécanique statistique, l'énergie d'un ensemble de molécules est représentée par une fonction de partition  $Q$ .  $Q$  tient compte du nombre de molécules en contact (fonction de distribution radiale  $g_{ij}$ ) et de la force d'interaction (fonction potentiel). Ainsi, pour définir l'énergie d'un ensemble de molécules, le modèle SAFT utilise une fonction de distribution radiale de type sphère dure et une simple fonction potentiel (à puit carré). L'énergie libre d'Helmholtz est donc décrite par la relation suivante :

$$A = -kT \ln(Q) \quad (34)$$

où  $k$  est la constante de Boltzman et  $T$  la température (K).

Si on dérive  $A$  par le nombre de mole,  $n$ , et par le volume,  $V$ , on obtient respectivement l'expression du potentiel chimique et de la pression :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \quad (35)$$

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n_i} \quad (36)$$

Enfin les équilibres de phases sont caractérisés par :

$$\mu_i^{\text{phase 1}} = \mu_i^{\text{phase 2}} \quad (13)$$

Plus précisément,  $A$  est définie comme la somme d'un terme de référence ( $a^{\text{idéal}}$ ) et d'un terme de perturbation ( $a^{\text{résiduel}}$ ) :

$$A = a^{\text{idéal}} + a^{\text{résiduel}} \quad (19)$$

où

$$a^{\text{résiduel}} = a^{\text{sphère dure}} + a^{\text{dispersion}} + a^{\text{chaîne}} + a^{\text{association}} \quad (20)$$

Le mélange de molécules est assimilé, dans un premier temps, à un gaz idéal caractérisé par l'absence de toute interaction. Le terme résiduel apporte une correction faisant intervenir différentes contributions :

La partie  $a^{\text{sphère dure}}$  prend en compte les interactions répulsives, entre molécules :

$$a^{\text{sphère dure}} = RT.m(4\eta - 3\eta^2)/(1 - \eta^2) \quad (37)$$

où  $m$  est le nombre de segments,  $R$  la constante des gaz parfaits (J/mol.K) et  $\eta$  la densité réduite ( $\eta = f(v^{00}, u^0, T)$ ).  $v^{00}$  est le volume d'un segment ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) et  $u^0$  l'énergie d'interaction entre deux segments (K).

Les interactions attractives de Van der Waals (forces électrostatiques, forces de dispersion) sont introduites dans le terme  $a^{\text{dispersion}}$  (38), constitué d'une série de 24 éléments. Cette série est une approximation de la partie dispersive de la fonction de partition,  $Q$ .

$$a^{\text{dispersion}} = RT.m \sum^i \sum^j D_{ij} [u^0/kT]^i . [\eta/\tau]^j \quad (38)$$

Les coefficients  $D_{ij}$  sont constants quelle que soit la molécule étudiée.  $\tau$  est une constante.

Les contributions précédentes (volume molaire, potentiel d'interaction) étaient déjà prises en compte dans l'équation d'état de Van der Waals. Deux termes supplémentaires,  $a^{\text{chaîne}}$  et  $a^{\text{association}}$ , sont ajoutés dans la théorie SAFT.

Les effets dus aux interactions de type liaison hydrogène sont introduits dans la partie  $a^{\text{association}}$  (39). Les autres interactions (complexe à transfert de charge...) ne sont pas considérées dans le modèle.

$$a^{\text{association}} = RT.m \sum^A [\ln(X^A) - X^A/2] + 0,5n \quad (39)$$

$n$  est le nombre de sites d'association, dans une molécule.  $X^A$  représente la fraction molaire de molécules non-associées au site A. Une fonction potentiel ainsi qu'une fonction de distribution radiale, pour les composés associés, est contenue dans ce paramètre.

Ainsi, pour les composés pouvant former des liaisons hydrogène, on trouve dans l'équation d'état SAFT, deux potentiels, un dans le terme  $a^{\text{dispersion}}$  et l'autre pour dans le terme  $a^{\text{association}}$ . Dans le cas de systèmes polymère//solvant non-associés, la partie  $a^{\text{association}}$  n'est pas considérée.

Enfin, le terme  $a^{\text{chaîne}}$  prend en compte les liaisons covalentes entre molécules (40). L'équation d'état SAFT est ainsi adaptée aux solutions polymères.

$$a^{\text{chaîne}} = RT.(1 - m) \ln((1 - 0,5\eta)/(1 - \eta)^3) \quad (40)$$

Pour chaque composant, cinq paramètres sont donc nécessaires au calcul des différents termes :  $v^0$  ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) le volume d'un segment (expression du volume de sphère dure),  $u^0$  (K) l'énergie d'interaction entre deux segments (profondeur du puit de potentiel),  $m$  le nombre de segments dans une molécule,  $\epsilon^{AA}/k$  (K) l'énergie d'association entre les sites d'une molécule

(profondeur du puit) et  $\kappa^{AA}$  le volume d'association (largeur du puit).  $\varepsilon^{AA}/k$  et  $\kappa^{AA}$  sont différents de zéro seulement si le système présente des liaisons hydrogène. Les composés associés sont donc décrits par cinq paramètres alors que seulement trois suffisent pour les systèmes non-associés. L'extension aux mélanges est réalisée en appliquant une règle de mélange à un paramètre, en général  $u^0$ , et induit un paramètre de mélange  $k_{ij}$ . Les paramètres sont déterminés à partir des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur et PVT.

Donc dans un système polymère//solvant, si deux phases sont à l'équilibre, on a les relations suivantes :

$$A^I = (a^{\text{idéal I}} + a^{\text{résiduel I}})_{\text{solvant dans le mélange}} + (a^{\text{idéal I}} + a^{\text{résiduel I}})_{\text{polymère dans le mélange}} \quad (41)$$

et

$$A^{II} = (a^{\text{idéal II}} + a^{\text{résiduel II}})_{\text{solvant dans le mélange}} + (a^{\text{idéal II}} + a^{\text{résiduel II}})_{\text{polymère dans le mélange}} \quad (42)$$

Ainsi, en dérivant  $A^I$  et  $A^{II}$  par  $n_{\text{solvant}}$  et  $n_{\text{polymère}}$ , on obtient :

$$\mu_{\text{solvant}}^I = \mu_{\text{solvant}}^{II} \text{ et } \mu_{\text{polymère}}^I = \mu_{\text{polymère}}^{II} \quad (43)$$

Pour prendre en considération la polymolécularité de l'échantillon polymère, un concept mathématique a été adopté. Il s'agit du principe de pseudocomposants, déjà décrit dans le chapitre 3&2.1. Le polymère est décomposé en un certain nombre de fractions. Seules les masses molaires et donc  $m$  varient en fonction du pseudocomposant ; les paramètres  $u$  et  $v^{00}$  restent par contre identiques.

Les calculs sont réalisés à l'aide d'un programme, nommé POLYMIX. Plusieurs données sont nécessaires pour effectuer la modélisation, la température, la pression, les paramètres de l'équation d'état SAFT et la distribution en masses molaires de l'échantillon polymère. Le programme donne ensuite des grandeurs telles que la concentration des composés dans les deux phases ainsi que la distribution en masses molaires des deux phases.



### 3.3 Application de l'équation d'état SAFT au système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol

Nous avons donc utilisé cette approche, pour modéliser le mélange PS//CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42), à 150°C entre 15 et 30 MPa. Les paramètres nécessaires à la simulation numérique sont reportés ci-dessous.

#### 3.3.1 Nombre de paramètres

Le nombre de sites d'association est pris en compte dans l'équation d'état et constitue un paramètre supplémentaire. Il faut donc six paramètres pour caractériser un composé agrégé comme l'éthanol. Si celui-ci interagit de plus avec un autre, ici le PS, le nombre de paramètres augmente. Comme les interactions éthanol-éthanol et éthanol-PS n'ont pas la même force, il faut considérer un nouveau potentiel décrit par deux autres facteurs ainsi que le nombre de sites du PS. L'interaction entre le CO<sub>2</sub> et l'éthanol n'est pas de type liaison hydrogène ; elle n'est pas prise en compte, dans le terme  $a^{\text{association}}$ . Le nombre de paramètres, pour le système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol, s'élève donc à 18.

Pour le PS (composé 1) :  $u^0_1, v^{00}_1, m_1, \epsilon^{12}, \kappa^{12}, n^{12}$

Pour l'éthanol (composé 2) :  $u^0_2, v^{00}_2, m_2, \epsilon^{22}, \kappa^{22}, n^{22}$

Pour le CO<sub>2</sub> (composé 3) :  $u^0_3, v^{00}_3, m_3$

Facteurs de mélange :  $k_{12}, k_{13}, k_{23}$

#### 3.3.2 Nombre de sites d'association

Le nombre de sites d'association est défini pour chaque molécule pouvant créer des liaisons hydrogène. Ainsi l'éthanol qui s'agrège, possède deux sites d'association, l'atome d'oxygène et l'atome d'hydrogène. D'après l'étude spectroscopique réalisée précédemment, le cycle benzénique du PS semble également interagir avec l'éthanol, par liaison hydrogène. Chaque noyau aromatique peut donc être considéré comme site d'association. Il faut cependant noter que tous les sites de la macromolécule ne peuvent pas interagir en même temps. Enfin le temps de modélisation augmente exponentiellement avec le nombre de sites considérés. Le calcul d'un point d'équilibre, pour un polymère ayant 25 sites d'association, dure 30 minutes (UNIX-pentium II,400 MHz). Il est ainsi préférable de diminuer le nombre

de sites de la chaîne polymère et de regarder si des solutions similaires pour les équilibres de phases ne peuvent pas être obtenues avec un paramètre réduit.

### 3.3.3 Détermination des paramètres

#### 3.3.3.1 Paramètres des composés purs

Les paramètres des composés purs (CO<sub>2</sub>, éthanol et PS) sont issus de précédents travaux [124]. Ils sont reportés dans le tableau 22.

composé	M/m (g/mol)	v <sup>00</sup> (cm <sup>3</sup> /mol)	u <sup>0</sup> /k (K)	ε <sup>ii</sup> /k (K)	κ <sup>ii</sup>	n <sup>ii</sup>	Auto-association
PS	21,969	12,000	226,50	-	-	-	non
CO <sub>2</sub>	31,058	13,578	216,08	-	-	-	non
éthanol	18,750	12,000	213,48	2759,0	0,029	2	oui

Tableau 22 : Paramètres des composés purs.

#### 3.3.3.2 Paramètres de mélange des systèmes CO<sub>2</sub>/éthanol et PS//CO<sub>2</sub> : k<sub>23</sub> et k<sub>13</sub>

L'équipe de Jennings [125] a calculé le paramètre k<sub>ij</sub> de l'éthanol et du CO<sub>2</sub>, à partir des équilibres de phases du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol, déterminés à 50 et 70°C par Suzuki [126]. La moyenne des deux valeurs trouvées est égale à 0,05. En considérant une fonction linéaire de la température, entre les deux points, on obtient également la relation :

$$k_{\text{éthanol-CO}_2} = 0,00017621.T - 0,0074185 \quad (44)$$

A 50 et 70°C, en utilisant le paramètre k<sub>éthanol-CO<sub>2</sub></sub> égal à 0,05, les diagrammes de phases CO<sub>2</sub>-éthanol expérimentaux sont en bon accord avec ceux modélisés (figure 69).

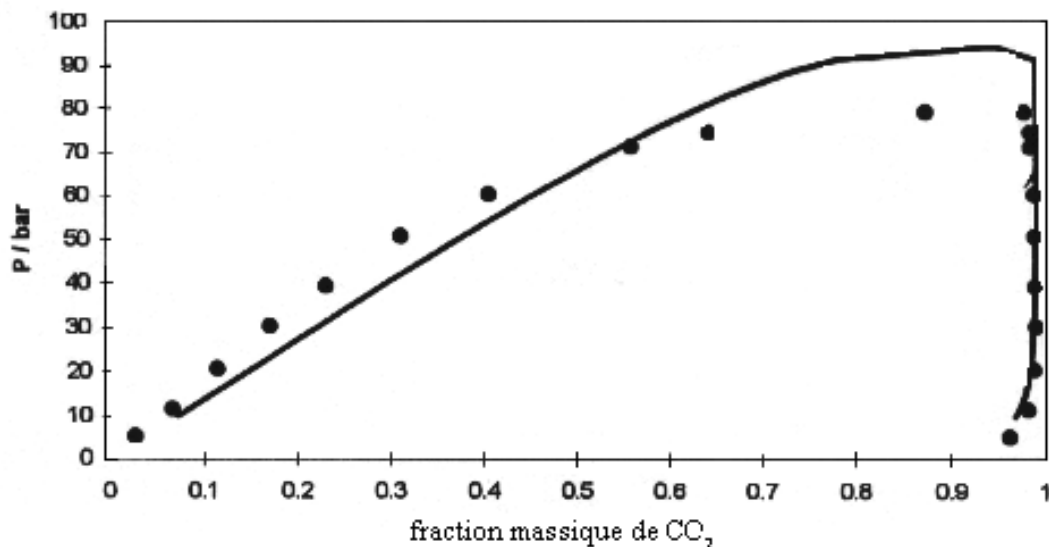


Figure 69 : Diagrammes de phases expérimental (●) et théorique (—) du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol, à 50°C.

Nous avons ensuite extrapolé le diagramme de phases du même mélange, à 150°C, en utilisant deux paramètres différents, celui moyenné (0,05) et celui dépendant de la température (à 150°C,  $k_{\text{éthanol-CO}_2} = 0,067$ ). Les résultats de la modélisation sont reportés sur la figure 70.

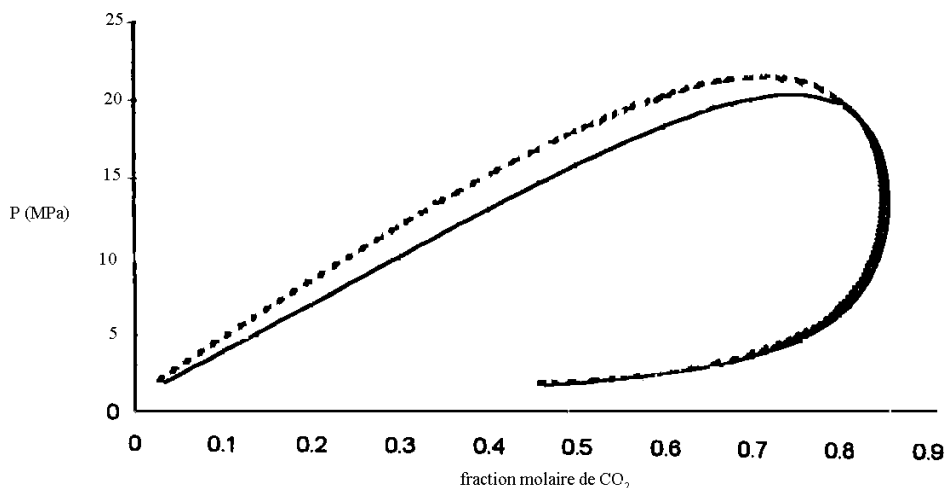


Figure 70 : Diagrammes de phases du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol, à 150°C, calculés avec  $k_{\text{éthanol-CO}_2} = 0,05$  (- - -) et  $k_{\text{éthanol-CO}_2} = 0,067$  (—).

Ils dénotent une très légère influence du paramètre  $k_{\text{éthanol-CO}_2}$ . Les courbes de démixtion diffèrent seulement de 1 à 2 MPa, pour des fractions massiques de CO<sub>2</sub> comprises entre 0,1 et

0,7. Nous avons donc décidé d'utiliser pour la suite des travaux le paramètre  $k_{\text{éthanol-CO}_2}$  égal à 0,05.

Enfin, nous avons comparé les courbes  $P = f(\rho)$  modélisées à celles obtenues expérimentalement par Poehler [95], pour des mélanges  $\text{CO}_2$ /éthanol de différentes compositions (de 0 à 100% d'éthanol), entre 50 et 150°C et jusqu'à 70 MPa (figure 71). Nous avons réalisé la simulation à partir du paramètre  $k_{\text{éthanol-CO}_2}$  indépendant de la température (0,05). Les points calculés concordent parfaitement avec les valeurs expérimentales, à l'exception du mélange (50/50) où une légère déviation est observée. Le paramètre  $k_{\text{CO}_2/\text{éthanol}}$  choisi semble donc correct.

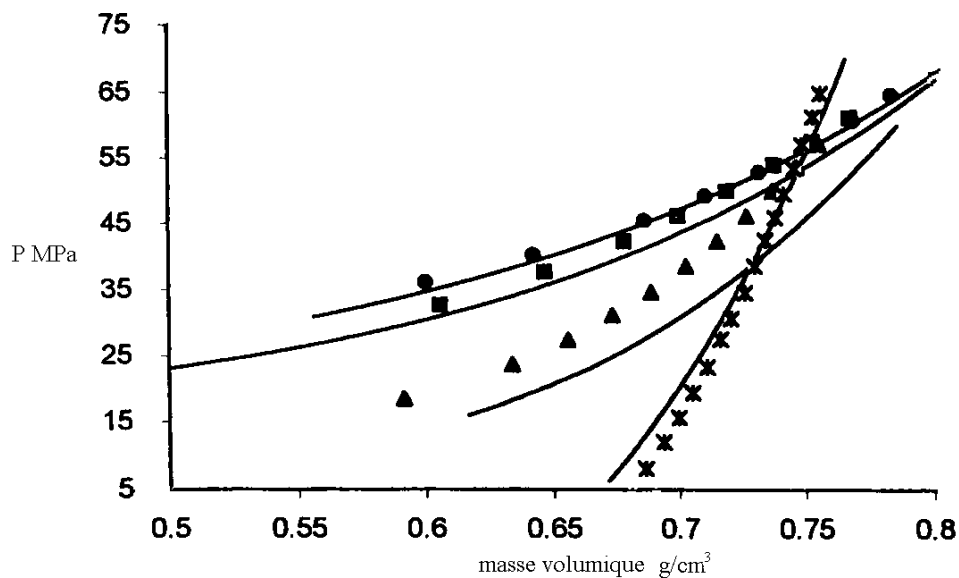


Figure 71 : Courbes expérimentales  $P = f(\rho)$  pour différents mélanges  $\text{CO}_2$ /éthanol, ● 90%, ■ 80%, ▲ 50% et \* 0% (% massique de  $\text{CO}_2$ ) et courbes théoriques (—), à 150°C.

Le facteur de mélange, entre le PS et le  $\text{CO}_2$ , a été déterminé au cours de travaux antérieurs [124]. Il est égal à 0,2211.

On a donc  $k_{23} = 0,05$  et  $k_{13} = 0,2211$ .

### 3.3.3.3 Paramètres de mélange du système PS//éthanol : $\epsilon^{12}$ , $\kappa^{12}$ , $n^{12}$ et $k_{12}$

Aucune modélisation numérique n'a été effectuée sur le système PS//éthanol, à 150°C et sous pression. Les paramètres de mélange de ce système ne sont donc pas connus. Une

expérience supplémentaire a donc été nécessaire pour évaluer le facteur  $k_{12}$ . Nous avons déterminé la fraction massique de PS (échantillon polymère identique à celui utilisé dans les chapitres précédents) dans la phase riche en polymère, à 150°C et 15 MPa. Pour notre échantillon PS, celle-ci s'élève à 0,617.

Nous avons ensuite débuté une analyse de sensibilité, sur les paramètres  $\epsilon^{12}$ ,  $\kappa^{12}$ ,  $n^{12}$ . Ceux-ci ont été fixés arbitrairement dans un premier temps, puis progressivement modifiés. Le facteur  $k_{12}$  a été calculé à partir du point expérimental et pour différentes valeurs de  $\epsilon^{12}$ ,  $\kappa^{12}$ ,  $n^{12}$ . Les résultats sont reportés dans le tableau 23.

essais	$\kappa^{12}$	$\epsilon^{12}$	$n^{12}$	$k_{12}$
1	0,00029	270	1	0,01699
2	0,0029	270	1	0,01699
3	0,029	270	1	0,01699
4	0,29	270	1	0,01703
5	0,5	270	1	0,01706
6	0,7	270	1	0,01709
7	0,0029	27	1	0,01699
8	0,0029	270	1	0,01699
9	0,0029	2700	1	0,01724
10	0,0029	5700	1	0,01878
11	0,0029	270	10	0,01699
12	0,0029	270	30	0,01700
13	0,7	3000	1	0,01876
14	0,7	3000	3	0,02266
15	0,7	3000	30	0,13711
16	0,07	3000	30	0,10207
17	0,0029	3000	30	0,03133
18	0,00029	3000	30	0,01873

Tableau 23 : Analyse de sensibilité sur les différents paramètres.

Les résultats montrent l'influence de l'énergie d'association,  $\epsilon^{12}$ , sur les calculs. Pour des valeurs de  $\epsilon^{12}$  inférieures à 2500, la sensibilité des autres paramètres est pratiquement

nulle et par conséquent le facteur  $k_{12}$  reste constant (essais de 1 à 7 : sensibilité de  $\kappa^{12}$  et essais 7, 11 et 12 : sensibilité de  $n^{12}$ ). Si  $\epsilon^{12}$  excède 2500, les autres paramètres ont par contre un plus grand effet, sur la valeur de  $k_{12}$ .

Nous avons donc choisi d'utiliser une valeur de l'énergie d'association,  $\epsilon^{12}$ , égale à 270. Comme la durée de simulation évolue exponentiellement avec le nombre de sites d'association  $n^{12}$ , celui-ci a été minimisé à 1. Enfin nous avons fixé la valeur du volume d'association  $\kappa^{12}$ , à 0,0029. Dans ces conditions, le facteur  $k_{12}$  est égal à 0,01699.

### 3.4 Résultats

Les calculs numériques ont permis de prédire le diagramme de phases du système ternaire PS//CO<sub>2</sub>/éthanol, à 150°C et 30 MPa. Celui-ci est représenté sur la figure 72.

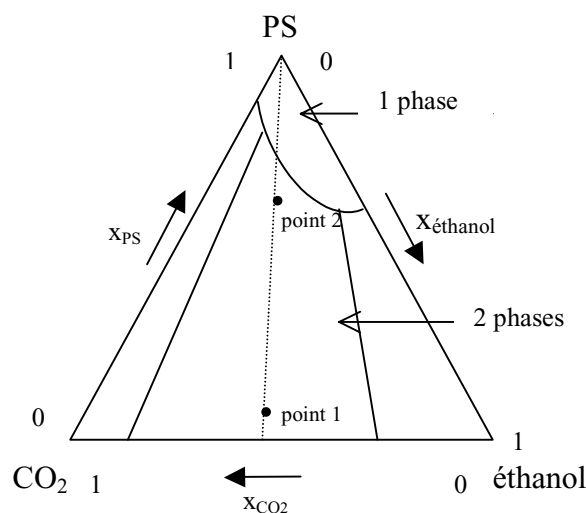


Figure 72 : Diagramme de phases du système ternaire PS//CO<sub>2</sub>/éthanol, à 150°C et 30 MPa.

Le diagramme obtenu est cohérent d'un point de vue thermodynamique. Nous observons ainsi une zone de miscibilité (solvant totalement soluble dans le polymère : cas d'imprégnation du PS) et une zone de non miscibilité (équilibre entre une phase riche en polymère et une phase riche en solvant).

Enfin les simulations numériques ont été effectuées à partir de deux points situés sur la ligne pointillée du diagramme de phases du système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol. Celle-ci relie une phase constituée de 58% de CO<sub>2</sub> et de 42% d'éthanol à une phase contenant 100% de PS. Les points

1 et 2 correspondent respectivement à des mélanges constitués de 10% de PS, 52% de CO<sub>2</sub>, 38% d'éthanol et 70% de PS, 17% de CO<sub>2</sub>, 13% d'éthanol (les % sont massiques). Pour chaque point, la fraction massique de polymère dans chaque phase, celle riche en solvant et celle riche en polymère, a été calculée.

Les résultats trouvés, pour une température de 150°C et plusieurs pressions, sont reportés dans le tableau 24.

		point 1		point 2	
		Phase riche en polymère	Phase riche en solvant	Phase riche en polymère	Phase riche en solvant
20 MPa	% de PS	80,77	<b>0,0063</b>	80,67	<b>0,0075</b>
	% de CO <sub>2</sub>	11,05	57,79	11,10	56,80
	% d'éthanol	8,19	42,21	8,23	43,20
30 MPa	% de PS	80,58	<b>0,015</b>	79,58	<b>0,020</b>
	% de CO <sub>2</sub>	12,21	57,64	12,40	51,49
	% d'éthanol	7,20	42,36	8,01	48,51
40 MPa	% de PS	80,39	<b>0,018</b>	78,88	<b>0,019</b>
	% de CO <sub>2</sub>	12,89	57,56	13,06	48,86
	% d'éthanol	6,17	42,44	8,05	51,14

Tableau 24 : Compositions des phases, à 150°C et pour différentes pressions.

Les proportions de CO<sub>2</sub> et d'éthanol dans la phase riche en solvant sont parfaitement respectées pour le point 1 contrairement au point 2, où la quantité de CO<sub>2</sub> est sous-estimée. Les solubilités de PS dans la phase CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42) sont pratiquement du même ordre de grandeur que celles déterminées expérimentalement ( $\sim 10^{-4}$  g/g). Elles n'augmentent pas par contre de façon significative avec la pression, comme cela a été observé dans le chapitre 3&4.1. On remarque également que la quantité de CO<sub>2</sub> dans la phase riche en PS croît avec la pression. Les masses molaires caractéristiques des fractions polymères, solubilisées dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (58/42), sont identiques quel que soit le point utilisé pour effectuer le calcul. Nous n'observons par contre aucune évolution de celles-ci lorsque la pression est augmentée, comme cela a été démontré expérimentalement dans le chapitre 2.

## 4 Conclusion

La spectrométrie de vibration nous a permis de comprendre partiellement l'organisation microscopique du système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol supercritique en mettant en évidence la coexistence de plusieurs espèces telles que l'éthanol agrégé et l'éthanol monomère. En outre, nous avons montré l'existence d'interactions entre le CO<sub>2</sub> et l'éthanol et l'éthanol et le PS. Nos conclusions sont en parfait accord avec l'état des recherches actuelles [108]. Cet ensemble de résultats apporte des éléments nouveaux sur les interactions du PS en milieu fluide et devrait permettre, à plus long terme, une modélisation au niveau microscopique. Dans ce contexte, des études exhaustives sur les composés purs (éthanol, CO<sub>2</sub>) et le mélange binaire, dans une large gamme de température et de pression, sont importantes et actuellement en cours.

Par ailleurs, il nous paraît pertinent d'étendre ces travaux suivant deux approches spectroscopiques différentes. La première, basée sur la diffusion de neutrons aux petits angles, permettra d'apporter des informations à caractère structural portant sur la taille des macromolécules en solution (rayon de giration). Ces données mésoscopiques compléteront celles obtenues sur des échelles plus locales, sondées par les méthodes de spectroscopie de vibration. La seconde approche mettra en œuvre la spectrométrie de réflexion IR (techniques ATR) sur des films de PS imprégnés du milieu SC CO<sub>2</sub>/éthanol. Bien que différentes de l'étude en solution, ces analyses apporteront elles aussi des informations complémentaires sur l'interaction polymère-fluide. Cette méthode est prometteuse puisqu'elle constitue une solution originale pour contourner le problème de saturation des spectres qui comme nous l'avons souligné est une contrainte en solution

La modélisation thermodynamique des équilibres de phases du système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol supercritique, par la méthode SAFT, a été initiée. Le diagramme de phases du système ternaire, à 150°C et 30 MPa, est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude. Les concentrations de PS calculées et expérimentales, dans la phase riche en solvant, sont du même ordre. Les grandeurs modélisées (concentration de PS dans la phase solvant et masses molaires moyennes de la fraction solubilisée) restent par contre insensibles à l'augmentation de pression contrairement aux données expérimentales. Plusieurs observations peuvent expliquer ces résultats. L'équation d'état SAFT n'a pas été utilisée pour modéliser des mélanges où sont présentes des espèces associées comme l'éthanol. Seul Radosz a travaillé sur des polymères contenant un nombre défini de fonctions



hydroxyle [58] ; les autres études concernent généralement des systèmes apolaires comme le PS//CO<sub>2</sub>/cyclohexane [124]. Aussi, il n'a pas été possible de prendre en compte les différentes formes de l'éthanol (monomère et agrégé) ; nous avons seulement considéré, dans les calculs, l'interaction PS-éthanol et l'éthanol totalement agrégé. Il n'existe également aucune étude thermodynamique, sur le système PS//éthanol. Les paramètres de mélange entre l'éthanol et le PS ont donc été fixés arbitrairement. Enfin, le nombre de sites d'association du PS a été minimisé à 1, pour éviter des temps de simulation trop importants.

L'équation d'état SAFT permet de reproduire les équilibres de phases présents dans le système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol supercritique. Pour améliorer la modélisation, il est désormais nécessaire de réaliser des mesures thermodynamiques et des études spectroscopiques supplémentaires sur les systèmes PS//éthanol, afin de déterminer de façon plus précise les paramètres de mélange  $\epsilon^{12}$ ,  $\kappa^{12}$ ,  $n^{12}$  et  $k_{12}$ . Il est également primordial de quantifier et de prendre en compte dans l'équation d'état, les proportions d'éthanol agrégé et monomère.

## **Conclusion générale**

L'objectif de ce travail était d'une part d'évaluer tant qualitativement que quantitativement la capacité des mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/solvant à fractionner des polymères en fonction de leurs compositions chimiques et leurs architectures. D'autre part, notre étude devait permettre une meilleure compréhension du comportement microscopique de nos systèmes polymère//FSC et enfin initier une modélisation thermodynamique des équilibres de phases de ces milieux complexes.

Les travaux réalisés dans le deuxième chapitre confirment la possibilité de fractionner des polymères de différentes architectures en fonction de leurs masses molaires, avec des mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/solvant. Les rendements en temps et en masse sont meilleurs comparés à ceux d'autres procédés de séparation comme la dialyse. L'utilisation d'un mélange supercritique binaire confère un degré de liberté supplémentaire au procédé. Ainsi, la solubilité du polymère et la sélectivité du milieu peuvent être ajustées continûment en jouant sur les paramètres, pression, température et composition du mélange supercritique. Nous avons montré aussi que le mélange supercritique CO<sub>2</sub>/éthanol utilisé dans diverses proportions solubilise des polymères chimiquement différents comme le poly(oxyde d'éthylène) qui est polaire et le polystyrène qui est apolaire. Le mélange supercritique CO<sub>2</sub>/éthanol, considéré comme universel, peut donc être employé pour fractionner n'importe quel polymère, dans une gamme définie de masses molaires, si la composition en alcool est correctement ajustée. Il faut noter que si la solubilité du poly(oxyde d'éthylène) dans ces mélanges était prévisible, celle du polystyrène reste tout de même assez inattendue. En effet, l'éthanol, fortement auto-associé par un réseau de liaisons hydrogène dans des conditions de température et de pression ambiantes, est un non-solvant du polystyrène. Enfin, la purification de copolymères à blocs, comportant une partie soluble et une autre insoluble, dans le mélange supercritique met en évidence une organisation microscopique complexe de type micelle ; les blocs insolubles se confinent au centre de la micelle pour former un noyau compact et les blocs solubles se répartissent autour, sous forme d'enveloppe.

Dans le troisième chapitre, nous avons quantifié la solubilité du polystyrène et du poly(oxyde d'éthylène) dans les mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/éthanol ainsi que la sélectivité de ces milieux. La solubilité des deux polymères a été mesurée par spectroscopie UV. Nos travaux ont montré que le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol offrait la possibilité de trouver un bon compromis entre solubilité du polymère et sélectivité du milieu, en modifiant des paramètres tels que la pression, la température, la quantité ou la nature de solvant. En affinant ces conditions expérimentales, il est désormais possible d'optimiser l'extraction sélective de ces

deux polymères. Enfin, cette étude a confirmé le rôle de l'éthanol dans la solubilisation du polystyrène, sous pression et température.

Dans le quatrième chapitre, l'étude spectroscopique a permis d'appréhender l'organisation du système supercritique PS//CO<sub>2</sub>/éthanol, en mettant en évidence d'une part l'existence de plusieurs espèces telles que l'éthanol monomère et l'éthanol agrégé. D'autre part, la présence d'interactions CO<sub>2</sub>-éthanol et PS-éthanol a été caractérisée de manière qualitative permettant ainsi une meilleure approche microscopique de ces systèmes. Parallèlement, la simulation numérique des équilibres de phases du système PS//CO<sub>2</sub>/éthanol supercritique, par la méthode SAFT, a été réalisée. Le modèle développé reproduit le diagramme de phases du système ternaire, à 150°C et 30 MPa. Les concentrations et les masses molaires de PS dans la phase riche en solvant calculées sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales. Cependant, le modèle proposé est insensible aux fluctuations de pression contrairement aux résultats expérimentaux.

L'ensemble de ces résultats originaux conduit tout naturellement à de nouvelles recherches visant à approfondir la compréhension microscopique et la modélisation thermodynamique de ces systèmes. Enfin, le développement industriel de ce type de procédé de purification nécessite la mise au point d'un outil de simulation du transfert de matière entre la phase riche en polymère et la phase riche en solvant, en considérant l'hydrodynamique du réacteur (géométrie de l'échangeur de matière).

## **Références bibliographiques**

- [1]. Noyori, R.  
Supercritical Fluids  
*Chem.Rev.*, 99, **1995**.
- [2]. Cansell, F., Rey, S. and Beslin, P.  
Thermodynamic Aspects of Supercritical Fluids Processing : Applications to Polymers and Wastes Treatment.  
*Revue de l'Institut Français du Pétrole.*, 53, 71-97, **1998**.
- [3]. Akgerman, A. and Madras, G.  
Fundamentals of Solids Extraction by Supercritical Fluids.  
*Supercritical Fluids : Fundamentals for application*, edited by Kiran, E. and Levelt Sengers, J.M.H. Kluwer Academic, 669-695, **1994**.
- [4]. Perrut, M.  
L'extraction par Fluide Supercritique  
*Informations Chimie*, 272, 129-136, **1986**.
- [5]. McHugh, M.A. and Krukonis, V.J.  
Oligomer Extraction from Polymers - Polymer Fractionation.  
*Supercritical fluid extraction: principles and practice*, 146-170, **1993**.
- [6]. Cansell, F., Botella, P., Six, J-L., Garrabos, Y., Tufeu, R. and Gnanou, Y.  
Fractionation of Poly(ethylene oxide) Star Samples by Supercritical Fluids.  
*Polym.J.*, 29, 910-913, **1997**.
- [7]. McHugh, M.A. and Krukonis, V.J.  
*Supercritical Fluid Extraction : Principles and Practice*, Butterworth-Heinemann, **1994**.
- [8]. Kiran, E.  
Polymer Formation, Modifications and Processing in or with Supercritical Fluids.  
*Supercritical Fluids : Fundamentals for Application*, edited by Kiran, E. and Levelt Sengers, J.M.H. Kluwer Academic, 541-588, **1994**.
- [9]. Savage, P.E., Gopalan, S., Mizan, T.I., Martino, C.J. and Brock, E.E.  
Reactions at Supercritical Conditions : Applications and Fundamentals.  
*AIChE.J.*, 41, 1723-1778, **1995**.
- [10]. Cansell, F., Beslin, P. and Berdeu, B.  
Hydrothermal Oxidation of Model Molecules and Industrial Wastes.  
*Environmental Progress*, 17, 240-245, **1998**.
- [11]. Tom, J.W. and Debenedetti, P.G.  
Particulate formation with supercritical fluids-a review.  
*J.Aerosol Sci.*, 22 (5), 555-584, **1991**.

- [12]. Lentz, H. and Mormann, W.  
Chemical Recycling of Polyurethanes and Separation of the Components by Supercritical Ammonia.  
*Makromol.Chem.,Macromol.Symp.*, 57, 305-310, **1992**.
- [13]. Matson, D.W., Petersen, R.C. and Smith, R.D.  
Production of Fine Powders by the Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions.  
*Adv.in Ceram.*, 21, 109-120, **1987**.
- [14]. McHugh, M.A. and Krukonis, V.J.  
Supercritical Fluids.  
*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 368-397, **1989**.
- [15]. Rey, S. and Cansell, F.  
Universal Supercritical Binary Mixture for Polymer Fractionation.  
*Polymer.J.*, 30, 863-867, **1998**.
- [16]. Krase, N.W.  
Process of Separating Ethylene Polymers.  
*US Patent 2,388,160.*, **1945**.
- [17]. Hunter, E. and Richards, R.B.  
Fractionation of Polymeric Ethylene.  
*US Patent 2,457,238.*, **1948**.
- [18]. Vargaftik, N.B.  
*Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases*, London:Hemisphere Publishing Corporation, **1975**.
- [19]. Schmidt, E.  
*Properties of Water and Steam in SI-Units*, New-York:Springer-Verlag, **1982**.
- [20]. Sassiati, P.R., Mourier, P., Caude, M.H. and Rosset, R.H.  
Measurement of Diffusion Coefficients in Supercritical Carbon Dioxide and Correlation with the Equation of Wilke and Chang.  
*Anal.Chem.*, 59, 1164-1170, **1987**.
- [21]. Chrastil, J.  
Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases.  
*J.Phys.Chem.*, 86, 3016-3021, **1982**.
- [22]. Rosset, R., Mourier, P. and Caude, M.  
La chromatographie en phase dioxyde de carbone supercritique : Mécanismes de rétention et efficacité.  
*L'actualité chimique*, septembre, 17-34, **1986**.

- [23]. Li, S., Varadarajan, G. S. and Hartland, S.  
Solubilities of Theobromine and Caffeine in Supercritical Carbon Dioxide: Correlation with Density-based Models.  
*Fluid Phase Equilibria*, 68, 263-280, **1991**.
- [24]. Walsh, J.M., Ikonomou, G.D. and Donohue, M.D.  
Supercritical Phase Behavior: The Entrainer Effect.  
*Fluid Phase Equilibria*, 33, 295-314, **1987**.
- [25]. Gurdial, G.S., Macnaughton, S.J., Tomasko, D.L. and Foster, N.R.  
Influence of Chemical Modifiers on the Solubility of o- and m-Hydroxybenzoic Acid in Supercritical CO<sub>2</sub>.  
*Ind.Eng.Chem.Res.*, 32, 1488-1497, **1993**.
- [26]. Ekart, M.P., Bennett, K.L., Ekart, S.M., Gurdial, G.S., Liotta, C.L. and Eckert, C.A.  
Cosolvent Interactions in Supercritical Fluid Solutions.  
*AIChE.J.*, 39, 235-248, **1993**.
- [27]. McHugh, M.A.  
Copolymer Solution Behavior in Supercritical Fluids.  
*In supercritical fluids fundamentals for applications*, edited by Kiran, E. and Sengers, J.M.H.L.  
Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 599-617, **1994**.
- [28]. Flory, P.J.  
Phase Equilibria in Polymer Systems.  
*Principles of Polymer Chemistry*, edited by Cornell University Press, Cornell University Press, 541-594, **1953**.
- [29]. Shine, A.D.  
Polymers and Supercritical Fluids.  
*Physical Properties of Polymers Handbook*, 249-256, **1996**.
- [30]. Albrecht, K.L., Stein, F.P., Han, S.J., Gregg, C.J. and Radosz, M.  
Phase Equilibria of Saturated and Unsaturated Polyisoprene in Sub- and Supercritical Ethane, Ethylene, Propane, Propylene, and Dimethyl Ether.  
*Fluid Phase Equilibria*, 117, 84-91, **1996**.
- [31]. Saraf, V.P. and Kiran, E.  
Supercritical Fluid-Polymer Interactions: Phase Equilibrium Data for Solutions of Polystyrenes in n-Butane and n-Pentane.  
*Polymer*, 29, 2061-2065, **1988**.



- [32]. Kiran, E., Xiong, Y. and Zhuang, W.  
Effect of Polydispersity on the Demixing Pressures of Polyethylene in Near- or Supercritical Alkanes.  
*J.Supercritical.Fluids*, 7, 283-287, **1994**.
- [33]. Kiran, E. and Zhuang, W. Solubility of Polyethylene in n-Pentane at High Pressures.  
*Polymer*, 33, 5259-5263, **1992**.
- [34]. McHugh, M.A., Rindfleisch, F., Kuntz, P.T., Schmaltz, C. and Buback, M.  
Cosolvent Effect of Alkyl Acrylates on the Phase Behavior of Poly(alkyl acrylates)-Supercritical CO<sub>2</sub> Mixtures.  
*Polymer*, 39, 6049-6052, **1998**.
- [35]. Kiran, E., Zhuang, W. and Sen, Y.L.  
Solubility and Demixing of Polyethylene in Supercritical Binary Fluid Mixtures: Carbon Dioxide-Cyclohexane, Carbon Dioxide-Toluene, Carbon Dioxide-Pentane.  
*J.Appl.Polym.Sci.*, 47, 895-909, **1993**.
- [36]. Lepilleur, C., Beckman, E.J., Schonemann, H. and Krukoniš, V.J.  
Effect of Molecular Architecture on the Phase Behavior of Fluoroether-functional Graft Copolymers in Supercritical CO<sub>2</sub>.  
*Fluid Phase Equilibria*, 134, 285-305, **1997**.
- [37]. Lee, S.H. and McHugh, M.A.  
Phase Behavior Studies with Poly(ethylene-co-methacrylic acid) at High Pressures.  
*Polymer*, 38, 1317-1322, **1997**.
- [38]. Hasch, B.M., Meilchen, M.A., Lee, S.H. and McHugh, M.A.  
High-Pressure Phase Behavior of Mixtures of Poly(ethylene-co-methyl acrylate) with Low-Molecular Weight Hydrocarbons.  
*J.Poly.Sci.*, 30, 1365-1373, **1992**.
- [39]. Rindfleisch, F., DiNoia, T. and McHugh, M.A.  
Solubility of Polymers and Copolymers in Supercritical CO<sub>2</sub>.  
*J.Phys.Chem.*, 100, 15581-15587, **1996**.
- [40]. Daneshvar, M. and Gulari, E.  
Partition Coefficients of Poly(ethylene glycol)s in Supercritical Carbon Dioxide.  
*Supercritical Fluid Science and Technology*, American Chemical Society, 72-85, **1989**.
- [41]. Kumar, S.K., Chhabria, S.P., Reid, R.C. and Suter, U.W.  
Solubility of Polystyrene in Supercritical Fluids.  
*Macromolecules*, 20, 2550-2557, **1987**.

- [42]. Hamedi, M.  
Approche Expérimentale et Modélisation Thermodynamique du Fractionnement du Polystyrène par le 1-Chloro-1,1-difluoroéthane Supercritique.  
*Thèse (LIMHP, Université Paris XIII), 1997.*
- [43]. Kumar, S.K., Suter, U.W. and Reid, R.C.  
Fractionation of Polymers with Supercritical Fluids.  
*Fluid Phase Equilibria*, 29, 373-382, **1986.**
- [44]. Hamedi, M., Desmarest, F., Cansell, F. and Tufeu, R.  
Partition Coefficients of Polystyrene in Liquid and Supercritical 1.1.1-Chlorodifluoroethane.  
*Polymer*, 39, 347-353, **1998.**
- [45]. Dimitrov, K., Boyadzhiev, L., Tufeu, R., Cansell, F. and Barth, D.  
Solubility of Poly(ethylene glycol)nonylphenyl ether in Supercritical Carbon Dioxide.  
*J.Supercritical.Fluids*, 14, 41-47, **1998.**
- [46]. Flory, P.J.  
Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions.  
*Principles of Polymer Chemistry*, edited by Cornell University Press, Cornell University Press, 495-540, **1953.**
- [47]. Flory, P.J., Orwoll, R.A. and Vrij, A.  
Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquid. I. An Equation of State for Normal Paraffin Hydrocarbons.  
*Macromolecules*, 86, 3507-3514, **1964.**
- [48]. Simha, R. and Somcynsky, T.  
On the Statistical Thermodynamics of Spherical and Chain Molecule Fluids.  
*Macromolecules*, 2, 342-350, **1969.**
- [49]. Dee, G.T. and Walsh, D.J.  
Equations of State for Polymer Liquids.  
*Macromolecules*, 21, 811-815, **1988.**
- [50]. Beckman, E.J., Porter, R.S. and Koningsveld, R.  
Description of the Phase Behavior of Polymer-Supercritical Gas Mixtures Using a Mean Field Lattice-Gas Model.  
*Polym.Prep.*, 31, 683-684, **1990.**
- [51]. Beckman, E.J., Koningsveld, R. and Porter, R.S.  
Mean-Field Lattice Equations of State. 3. Modeling the Phase Behavior of Supercritical Gas-Polymer Mixtures.  
*Macromolecules*, 23, 2321-2329, **1990.**

- [52]. Kleintjens, L.A. and Koningsveld, R.  
Liquid-liquid Phase Separation in Multicomponent Polymer Systems XIX. Mean-field Lattice-gas Treatment of the System n-alkane/linear-polyethylene.  
*Colloid&Polymer Science*, 258, 711-718, **1980**.
- [53]. Sanchez, I.C. and Lacombe, R.H.  
Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions.  
*Macromolecules*, 11, 1145-1156, **1978**.
- [54]. Kiran, E., Xiong, Y. and Zhuang, W.  
Modeling Polyethylene Solutions in Near and Supercritical Fluids Using the Sanchez-Lacombe Model.  
*J.Supercritical.Fluids*, 6, 193-203, **1993**.
- [55]. Folie, B., Luft, G. and Radosz, M.  
Phase Equilibria of Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Copolymers in Subcritical and Supercritical Ethylene-vinyl Acetate.  
*Fluid Phase Equilibria*, 120, 11-37, **1996**.
- [56]. Stein, F.P. and Radosz, M.  
Phase Behavior of Binary Ethylene-propylene Copolymer Solutions in Sub- and Supercritical Ethylene and Propylene.  
*Fluid Phase Equilibria*, 83, 375-382, **1993**.
- [57]. Chen, S.J., Economou, I.G. and Radosz, M.  
Phase Behavior of LCST and UCST Solutions of Branchy Copolymers : Experiment and SAFT Modelling.  
*Fluid Phase Equilibria*, 83, 391-398, **1993**.
- [58]. Gregg, C.J., Stein, F.P. and Radosz, M.  
Phase Behavior of Telechelic Polyisobutylene in Subcritical and Supercritical Fluids. 3. Three-arm-star PIB (4K) as a Model Trimer for Monohydroxy and Dihydroxy PIB (1K) in Ethane, Propane, Dimethyl ether, Carbon Dioxide, and Chlorodifluoromethane.  
*J.Phys.Chem.*, 98, 10634-10639, **1994**.
- [59]. Banaszak, M., Chen, C.K. and Radosz, M.  
Copolymer SAFT Equation of State. Thermodynamic Perturbation Theory Extended to Heterobonded Chains.  
*Macromolecules*, 29, 6481-6486, **1996**.
- [60]. Rempp, P. and Franta, E.  
Synthèse de Polymères à Architecture Contrôlée.  
*Nouvelles Tendances en Chimie des Polymères*, edited by GFP, 365-389, **1996**.

- [61]. De Brabader-Van Den Berg, E. and De Haan, A.  
Process for the preparation of Dendrimers  
*Word Patent 96/02588*, **1996**.
- [62]. Pasch, H., Deffieux, A., Henze, I., Schappasher, M. and Rique-Lurbert, L.  
Analysis of Macrocyclic Polystyrenes. 1. Liquid Chromatographic Investigations.  
*Macromolecules*, 29, 8776-8782, **1996**.
- [63]. Kim, S., Kim, Y.S. and Lee, S.B.  
Phase Behaviors and Fractionation of Polymer Solutions in Supercritical Carbon Dioxide.  
*J.Supercritical.Fluids*, 13, 99-106, **1998**.
- [64]. Bungert, B., Sadowski, G. and Arlt, W.  
Supercritical Antisolvent Fractionation: Measurements in the Systems Monodisperse and Bidisperse Polystyrene-Cyclohexane-Carbon Dioxide.  
*Fluid Phase Equilibria*, 139, 349-359, **1997**.
- [65]. Weinmann, K., Wolf, B.A., Rätzsch, M.T. and Tschersich, L.  
Theory-Based Improvements of Continuous Polymer Fractionation Demonstrated for Poly(carbonate).  
*J.Appl.Polym.Sci.*, 45, 1265-1279, **1992**.
- [66]. Jentoft, R.E. and Gouw, T.H.  
Supercritical Fluid Chromatography of a "Monodisperse" Polystyrene.  
*J.Poly.Sci.*, 7, 811-813, **1969**.
- [67]. Schmitz, F. P. and Klesper, E.  
Separation of Oligomers and Polymers by Supercritical Fluid Chromatography.  
*J.Supercritical.Fluids*, 3, 29-48, **1990**.
- [68]. Hatada, K.  
Stereoregular Uniform Polymers.  
*J.Poly.Sci.Part A.*, 37, 245-260, **1999**.
- [69]. Gallagher, P.M., Coffey, M.P. and Krukonis, V.J.  
Supercritical Fluid Processing of Polymers.  
*Polym.Prep.*, 31, 668-670, **1990**.
- [70]. Clifford, A.A., Bartle, K.D., Gelebart, I. and Zhu, S.  
Fractionation of Polymers Using Supercritical Fluid Extraction.  
*Journal of Chromatography A*, 785, 395-401, **1997**.
- [71]. Yilgör, I. and McGrath, J.E.  
Novel Supercritical Fluid Techniques for Polymer Fractionation and Purification.  
*Polym.Bull.*, 12, 491-497, **1984**.

- [72]. Yilgör, I. and McGrath, J.E.  
Novel Supercritical Fluid Techniques for Polymer Fractionation and Purification. 2. Fractionation and Characterization of Functional Siloxane Oligomers.  
*Polym.Bull.*, 12, 499-506, **1984**.
- [73]. Scholsky, K.M. and Morgan, C.K.  
Fractionation of Synthetic Polymers Using Supercritical Nitrous Oxide.  
*J.Poly.Sci.*, 26, 181-184, **1988**.
- [74]. Elsbernd, C.S., Mohanty, D.K., McGrath, J.E., Gallagher, P.M. and Krukoni, V.J.  
Synthesis and Supercritical Fluid Extraction Studies on Aminopropyl-Terminated Polysiloxanes.  
*Polym.Prep.*, 28, 399-400, **1987**.
- [75]. Scholsky, K.M.  
Process Polymers with Supercritical Fluids.  
*Chemtech*, 17, 750-757, **1987**.
- [76]. Scholsky, K.M., O'connor, K.M. and Weiss, C.S.  
Characterization of Copolymers Fractionated Using Supercritical Fluids.  
*J.Appl.Polym.Sci.*, 33, 2925-2934, **1987**.
- [77]. Meilchen, M.A., Kulikowski, K.J. and McHugh, M.A.  
Supercritical Fluid Fractionation-Extraction Studies of Polypropylene.  
*Polym.Prep.*, 31, 671-672, **1990**.
- [78]. Watkins, J.J., Krukoni, V.J., Condo, P.D., Pradhan, D. and Ehrlich, P.  
Fractionation of High Density Polyethylene in Propane by Isothermal Pressure Profiling and Isobaric Temperature Profiling.  
*J.Supercritical.Fluids*, 4, 24-31, **1991**.
- [79]. Smith, S.D., Satowski, M.M., Ehrlich, P. and Watkins, J.J.  
Characterization of the Heterogeneity of Linear Low Density Polyethylene: Temperature Rising Supercritical Fluid Fractionation.  
*Polym.Prep.*, 32, 291-292, **1991**.
- [80]. Britto, L.J.D., Soares, J.B.P., Penlidis, A. and Krukoni, V.J.  
High-Density Polyethylene Fractionation with Supercritical Propane.  
*J.Poly.Sci.*, 37, 553-560, **1999**.
- [81]. Pratt, J.A. and McHugh, M.A.  
Supercritical-Fluid Fractionation of Poly(ethylene-co-acrylic acid).  
*J.Supercritical.Fluids*, 9, 61-66, **1996**.

- [82]. McHugh, M.A. and Pratt, J.A.  
Supercritical Fractionation of Polymers and Copolymers.  
*Trends.Polym.Sci.*, 2, 301-307, **1994**.
- [83]. Pratt, J.A., Lee, S.H. and McHugh, M.A.  
Supercritical Fluid Fractionation of Copolymers Based on Chemical Composition and Molecular Weight.  
*J.Appl.Polym.Sci.*, 49, 953-966, **1993**.
- [84]. Via, J.C., Braue, C.L. and Taylor, L.T.  
Supercritical Fluid Fractionation of a Low Molecular Weight, High-Density Polyethylene Wax Using Carbon Dioxide, Propane, and Propane-Modified Carbon Dioxide.  
*Anal.Chem.*, 66, 603-609, **1994**.
- [85]. De Simone, J.M., Hellstern, A.M., Siochi, E.J., Smith, S.D., Ward, T.C., Gallagher, P.M., Krukoni, V.J. and McGrath, J.E.  
Homogeneous and Multiphase Poly(methyl methacrylate) Graft Polymers via the Macromonomer Method.  
*Makromol.Chem.,Macromol.Symp.*, 32, 21-45, **1990**.
- [86]. De Simone, J.M., Hellstern, A.M., Ward, T.C., McGrath, J.E., Smith, S.D., Gallagher, P.M., Krukoni, V.J., Stejskal, J., Strakova, D. and Kratochvil, P.  
Synthesis, Characterization, and Chemical Composition Distribution Investigations of Graft Copolymers Prepared by the Macromonomer Technique.  
*Polym.Sci.*, 6, 227-241, **1989**.
- [87]. De Simone, J.M., Smith, S.D., Hellstern, A.M., Ward, T.C., McGrath, J.E. and Krukoni, V.J.  
Molecular Weight Distribution and Chemical Composition Distribution Studies of Poly(methyl methacrylate)-g-poly(dimethylsiloxane) Copolymers.  
*Polym.Prep.*, 29, 361-362, **1988**.
- [88]. Dobbs, J.M., Wong, J.M. and Johnston, K.P.  
Nonpolar Co-Solvents for Solubility Enhancement in Supercritical Fluid Carbon Dioxide.  
*J.Chem.Eng.Data*, 31, 303-308, **1986**.
- [89]. Kurnik, R.T. and Reid, R.C.  
Solubility of Solide Mixtures in Supercritical Fluids.  
*Fluid Phase Equilibria*, 8, 93-105, **1982**.
- [90]. Dobbs, J.M., Wong, J.M., Lahiere, R.J. and Johnston, K.P.  
Modification of Supercritical Fluid Phase Behavior Using Polar Cosolvents.  
*Ind.Eng.Chem.Res.*, 26, 56-65, **1987**.

- [91]. Gnanou, Y., Lutz, P. and Rempp, P.  
Synthesis of Star-Shaped Poly(ethylene oxide).  
*Makromol.Chem.*, 189, 2885-2892, **1988**.
- [92]. Rique-Lurber, L., Schappacher, M. and Deffieux, A.  
A New Strategy for the Synthesis of Cyclic Polystyrenes: Principle and Application.  
*Macromolecules*, 27, 6318-6324, **1994**.
- [93]. Shieh, Y.T., Su, J.H., Manivannan, G., Lee, P.H.C., Sawan, S.P. and Spall, W.D.  
Interaction of Supercritical Carbon Dioxide with Polymers. I. Crystalline Polymers.  
*J.Appl.Polym.Sci.*, 59, 695-705, **1996**.
- [94]. Brandrup, J. and Immergut, E.H.  
*Polymer Handbook* Ed. 3, **1989**.
- [95]. Pöhler, H. and Kiran, E.  
Volumetric Properties of Carbon Dioxide + Acetone at High Pressures.  
*J.Chem.Eng.Data*, 42, 379-394, **1997**.
- [96]. Shaw, R.W., Brill, T.B., Clifford, A.A., Eckert, C.A. and Franck, E.U.  
Supercritical Water : a Medium for Chemistry.  
*Chem.Eng.News*, 69, 26-39, **1991**.
- [97]. Hoffmann, M.M. and Conradi, M.S.  
Are There Hydrogen Bonds in Supercritical Methanol and Ethanol?  
*J.Phys.Chem.B*, 102, 263-271, **1998**.
- [98]. Shieh, Y.T., Su, J.H., Manivannan, G., Lee, P.H.C., Sawan, S.P. and Spall, W.D.  
Interaction of Supercritical Carbon Dioxide with Polymers. II. Amorphous Polymers.  
*J.Appl.Polym.Sci.*, 59, 707-717, **1996**.
- [99]. McClain, J.B., Betts, D.E., Canelas, D.A., Samulski, E.T., De Simone, J.M., Londono, J.D., Cochran, H.D., Wignall, G.D., Chillura-Martino, D. and Triolo, R.  
Design of Nonionic Surfactants for Supercritical Carbon Dioxide.  
*Science*, 274, 2049-2052, **1996**.
- [100]. Londono, J.D., Dharmapurikar, R., Cochran, H.D., Wignall, H.D., McClain, J.B., Betts, D.E., Canelas, D.A., DeSimone, J.M., Samulski, E.T., Chillura-Martino, D. and Triolo, R.  
The Morphology of Block Copolymer Micelles in Supercritical Carbon Dioxide by Small-Angle Neutron and X-Ray Scattering.  
*J.Appl.Cryst.*, 30, 690-695, **1997**.
- [101]. Smakula, A.  
Zur Bestimmung der Molekulargewichte von Polystyrolen.  
*Angew.Chemie.*, 47, 777-788, **1934**.

- [102]. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E.  
Pressure-Volume-Temperature Relations of Pure Gases and Liquids.  
*The Properties of Gases and Liquids*, edited by Mc Graw-Hill, 29-73, **1988**.
- [103]. Rao, C.N.R.  
Aromatic Molecules.  
*Ultra-Violet and Visible Spectroscopy*, edited by Butterworths, Butterworths, 39-95, **1999**.
- [104]. Maiwald, M. and Schneider, G.M.  
Solvatochromism in Supercritical Fluids.  
*Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, 102, 960-964, **1998**.
- [105]. Kauffman, J.F.  
Spectroscopy of Solvent Clustering.  
*Anal.Chem.*, 68, A248-A253, **1996**.
- [106]. Poliakoff, M., Howdle, S.M. and Kazarian, S.G.  
Vibrational Spectroscopy in Supercritical Fluids: From Analysis and Hydrogen Bonding to Polymers and Synthesis.  
*Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 34, 1275-1295, **1995**.
- [107]. Bowman, L.E. and Fulton, J.L.  
Raman Spectroscopic Studies in Supercritical Water.  
*Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids : Thermodynamics and Physical-Chemical Properties*, edited by I.S.A.S.F., I.S.A.S.F, 197-202, **1994**.
- [108]. Fulton, J.L., Yee, G.G. and Smith, R.D.  
Hydrogen Bonding of Methyl Alcohol-d in Supercritical Carbon Dioxide.  
*J.Am.Chem.Soc.*, 113, 8327-8334, **1991**.
- [109]. Kazarian, S.G., Vincent, M.F., Bright, F.V., Liotta, C.L. and Eckert, C.A.  
Specific Intermolecular Interaction of Carbon Dioxide with Polymers.  
*J.Am.Chem.Soc.*, 118, 1729-1736, **1996**.
- [110]. Herzberg, G.  
*Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Lancaster Press Inc., 273-277, 1956.
- [111]. Perchard, J.P. and Josien, M.L.  
I.-Etude des Spectres Vibrationnels de Douze Espèces Isotopiques d'Ethanols Monomères.  
*J.Chim.Phys:Physicochim.Biol.*, 65, 1834-1855, **1968**.
- [112]. Perchard, J.P. and Josien, M.L.  
II. Etude des Spectres Vibrationnels de Douze Espèces Isotopiques d'Ethanols Autoassociés.  
*J.Chim.Phys:Physicochim.Biol.*, 65, 1856-1875, **1968**.



- [113]. Lalanne, P.  
Etude spectroscopique des solutions CO<sub>2</sub>/éthanol/polymères  
*Thèse (LPCM, Université Bordeaux I), en cours.*
- [114]. Kato, T., Hyodo, S. and Fujiyama, T.  
Study of Local Structures Formed in Ethanol Solutions. Determination of Equilibrium Constants by Light Scattering and Infrared Spectra.  
*J.Phys.Chem.*, 82, 1010-1015, **1978**.
- [115]. George, W.O., Has, T., Hossain, M.F., Jones, B.F. and Lewis, R.  
Hydrogen-bonded Forms of Ethanol-IR Spectra and ab initio Computations.  
*J.Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, 2701-2708, **1998**.
- [116]. Bower, D.I. and Maddams, W.F.  
*The Vibrational Spectroscopy of Polymers*, Cambridge University Press, 194-201, **1989**.
- [117]. Schulte, R.D. and Kauffman, J.F.  
Solvation in Mixed Supercritical Fluids : TICT Spectra of Bis(4,4'-aminophenyl)sulfone in Ethanol/CO<sub>2</sub>.  
*J.Phys.Chem.*, 98, 8793-8800, **1994**.
- [118]. Reilly, J.T., Bokis, C.P. and Donohue, M.D.  
An Experimental Investigation of Lewis Acid-Base Interactions of Liquid Carbon Dioxide Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy.  
*Thermodynamics and Physical-Chemical Properties*, edited by I.S.A.S.F, 209-222, 1994.
- [119]. Cox, A.J., Ford, T.A. and Glasser, L.  
Ab Initio Molecular Orbital Calculations of the Infrared Spectra of Interacting Water Molecules. Part 4. Interaction energies and Band Intensities of the Complexes of Water with Carbon Dioxide and Nitrous Oxide.  
*Journal of Molecular Structure*, 312, 101-108, **1994**.
- [120]. Luck, W.A.P.  
Infrared Fundamental Region.  
*Structure of Water and Aqueous Solutions*, edited by Luck, W.A.P. Hans Richarz Publikationservice, 221-245, **1974**.
- [121]. Graybeal, J.D.  
*Molecular Spectroscopy*, Mc Graw-Hill International Eds, **1988**.
- [122]. Gorce, J.P.  
Etude par spectrométrie d'absorption infrarouge lointain des solutions de méthanol dans des solvants apolaires  
*Stage DEA (LPCM, Université Bordeaux I), 1995*.

[123]. Tassaing, T., Danten, Y., Besnard, M., Zoidis, E., Yarwood, J., Guissani, Y. and Guillot, B.

A Far Infrared Study of Water Diluted in Hydrophobic solvents.

*Molecular Physics*, 84, 769-785, **1995**.

[124]. Behme, S., Sadowski, G. and Arlt, W.

Modeling of the Separation of Polydisperse Polymer Systems by Compressed Gases: Experimental Results and Correlation.

*Sous presse*, **1999**.

[125]. Jennings, D.W., Gude, M.T. and Teja, A.S.

High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria in Carbon Dioxide and 1-Alkanol Mixtures.

*Supercritical Fluid Engineering Science*, edited by Kiran, E. and Brennecke, J.F. Washington: American Chemical Society, 10-33, **1993**.

[126]. Suzuki, K., Sue, H., Itou, M., Smith, R.L., Inomata, H., Arai, K. and Saito, S.

Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems at High Pressures : Carbon Dioxide-Methanol, Carbon Dioxide-Ethanol, Carbon Dioxide-1-Propanol, Methane-Ethanol, Methane-1-Propanol, Ethane-Ethanol, and Ethane-1-Propanol, Ethane-1-Propanol Systems.

*J.Chem.Eng.Data*, 35, 63-66, **1990**.

[127]. Fetters, L.J., Hadjichristidis, N., Lindner, J.S. and Mays, J.W.

Molecular Weight Dependence of Hydrodynamic and Thermodynamic Properties for Well-Defined Linear Polymers in Solution.

*J.Phys.Chem.*, 23, 619-640, **1994**.

[128]. Devanand, K. and Selser, J.C.

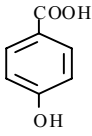

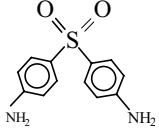

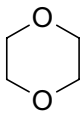
Asymptotic Behavior and Long-Range Interactions in Aqueous Solutions of Poly(ethylene oxide).

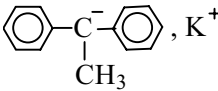
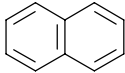

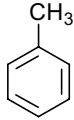
*Macromolecules*, 24, 5943-5947, **1991**.

# **Annexes**

## Annexe 1 : Formules chimiques



### ↪ Solvants

Noms	Formules
Acétone	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
Acétate de vinyle	$\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$
Acide salicylique	
Ammoniaque	$\text{NH}_3$
Azobisisobutyronitrile	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2$
Benzène	
Bis(4,4'-aminophényl)sulfone	
n-Butane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$
1-Butène	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
1-Chloro-1,1-difluoroéthane	$\text{ClCF}_2\text{CH}_3$
Chlorodifluorométhane	$\text{ClCHF}_2$
Chloroforme	$\text{HCCl}_3$
Cyclohexane	
Diméthyléther	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$
1,4-Dioxane	
Dioxyde d'azote	$\text{NO}_2$

Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>
Diphénylméthyl potassium	
Disulfure de carbone	CS <sub>2</sub>
Eau	H <sub>2</sub> O
Ethane	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>
Ethanol	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH
Ethylène	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>
n-Hexane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>
n-Hexanol	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -OH
Méthanol	CH <sub>3</sub> -OH
Naphtalène	
n-Pentane	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>
Propane	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
Propylène	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>
Tétrachlorure de carbone	CCl <sub>4</sub>
Tétrahydrofurane	
Toluène	

## ↪ Polymères

Noms	Formules chimiques
Poly(acrylate de n-butyle)	-[CH <sub>2</sub> -CH(COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> )] <sub>n</sub> -
Poly(diméthylsiloxane)	-[O-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> -
ω-aminopropyl polydiméthylsiloxane	-[O-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>
Polyéthylène	-[CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> -
Polyéthylèncarbonate	-[OCOOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> -

Poly(éthylène-co-acétate de vinyle)	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-[CH}_2\text{-CH(OOCH)}\text{]}_m\text{-}$
Poly(éthylène-co-acide acrylique)	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-[CH}_2\text{-CH(COOH)}\text{]}_m\text{-}$
Poly(éthylène-co-acide méthacrylique)	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(COOH)}\text{]}_m\text{-}$
Poly(éthylène-co-acrylate de méthyle)	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-[CH}_2\text{-CH(COOCH}_3\text{)}\text{]}_m\text{-}$
Poly(éthylène-co-butène)	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-[CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)}\text{]}_m\text{-}$
Poly(éthylène-co-méthacrylate de méthyle)	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(COOCH}_3\text{)}\text{]}_m\text{-}$
Poly(éthylène-co-propylène)	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}\text{]}_m\text{-}$
$\alpha$ -hydroxy polyisobutène	$\text{HO-[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{]}_n\text{-}$
$\alpha$ - $\omega$ -hydroxy polyisobutène	$\text{HO-[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{]}_n\text{-OH}$
Poly(méthacrylate de méthyle)	$-\text{[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(COOCH}_3\text{)}\text{]}_n\text{-}$
Poly(méthacrylate de méthyle)-g-poly(diméthylsiloxane)	$-\text{[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(COOCH}_3\text{)}\text{]}_n\text{-g-[O-Si(CH}_3\text{)}_2\text{]}_m\text{-}$
Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate d'hydroxyéthyle-g-poly(perfluoroxyde de propylène))	$-\text{[C(CH}_3\text{)(COOCH}_3\text{)-CH}_2\text{]}_n\text{-}$ $\text{[C(CH}_3\text{)(COO-(CH}_2\text{)}_2\text{-OCO-CF}_2\text{-}$ $\text{[O-CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{]}_p\text{-F)-CH}_2\text{]}_m\text{-}$
Poly(oxyde d'éthylène)	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_n\text{-}$
Polypropylène	$-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}\text{]}_n\text{-}$
Polystyrène	$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n\text{-}$ 
$\alpha$ -acétal $\omega$ -styrényl polystyrène-b-poly(oxyde d'éthylène)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-[CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)}\text{]}_n\text{-b-}$ $\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_m\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH}_2$
$\alpha$ -butyl $\omega$ -hydroxy polystyrène-b-poly(oxyde d'éthylène)	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-[CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)}\text{]}_n\text{-b-}$ $\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_m\text{-OH}$
Poly(vinylpyrrolidone)	$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n\text{-}$ 

## *Annexe 2 : Polymères : notions de masses molaires*

Les macromolécules résultent de l'enchaînement covalent de molécules, les monomères, qui constituent l'unité répétitive de la chaîne. Chacune est caractérisée par une longueur et une masse molaire, fonction du nombre d'unités répétitives.

Un échantillon polymère contient plusieurs macromolécules. Les méthodes de synthèse impliquent, la plupart du temps, un arrêt aléatoire de la croissance des chaînes. Celles-ci ont donc des longueurs et par conséquent des masses molaires différentes. Pour traduire cette hétérogénéité, on parle de polymolécularité.

On a ainsi toujours un mélange de plusieurs masses molaires. Il convient donc de définir des masses molaires moyennes,  $M$  (g/mol), et des degrés de polymérisation moyens,  $\langle n \rangle = M/M_{\text{monomère}} = n$ . En comparant ces valeurs, on peut mesurer le degré d'hétérogénéité de l'échantillon.

$M_n$ ,  $M_w$  et  $I$  représentent respectivement la masse molaire moyenne en nombre, la masse molaire moyenne en masse et l'indice de polymolécularité de l'échantillon. Ces termes sont définis par les relations suivantes :

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (45)$$

$$M_n \leq M_w$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (46)$$

$$I = M_w/M_n \geq 1 \quad (47)$$

Théoriquement, dans le cas d'un échantillon de macromolécules isomoléculaires où toutes les chaînes ont la même longueur et la même masse, l'indice de polymolécularité est égal à 1. Lorsque la distribution en masses molaires s'élargit, la différence entre  $M_n$  et  $M_w$  augmente tout comme  $I$ .

Dans la pratique, on caractérise un échantillon polymère par l'indication des valeurs,  $M_n$  et  $M_w$  ou  $M_n$  et  $I$ . Il est en effet nécessaire de connaître à la fois la valeur de la masse molaire moyenne, mais aussi la distribution en masses molaires des chaînes. Ces grandeurs sont généralement déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) (méthode couramment utilisée).

Cette technique est fondée sur l'élution sélective des molécules de soluté dans les pores d'une phase stationnaire. Cette élution dépend du volume hydrodynamique du soluté et non des interactions physico-chimiques entre soluté et phase stationnaire. Les grosses molécules ont des volumes hydrodynamiques élevés et par conséquent migrent plus rapidement que les petites qui peuvent pénétrer dans les pores plus facilement. Ainsi, les macromolécules les plus grosses sont éluées en premier.

L'appareillage, décrit sur la figure 73, est constitué principalement d'une pompe et d'un injecteur, de colonnes (phase stationnaire) et d'un détecteur.

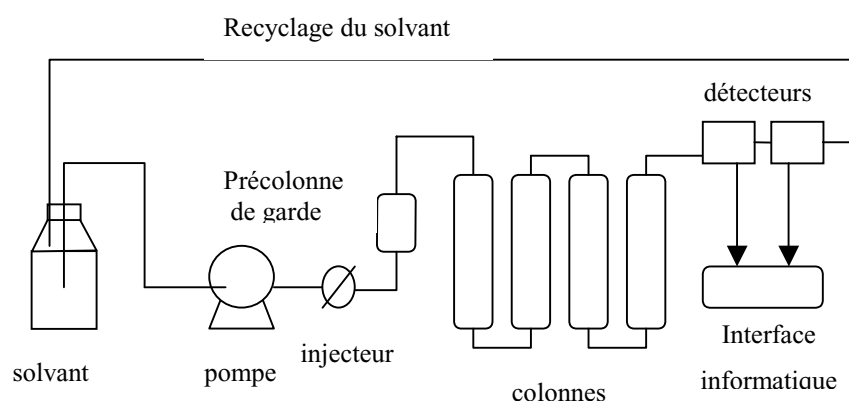


Figure 73 : Appareillage de la chromatographie d'exclusion stérique.

Les phases stationnaires des colonnes sont généralement des gels de poly(styrène-co-divinylbenzène), pour des CES en milieu organique, ou des gels de polyéthers hydroxylés, en milieu aqueux. On peut utiliser comme détecteurs un réfractomètre différentiel, un spectromètre UV ou IR, un viscosimètre... L'informatique permet de traiter le chromatogramme et de calculer les masses molaires moyennes,  $M_n$  et  $M_w$ , et la distribution des masses molaires,  $I$ . Il faut noter que l'exploitation du chromatogramme passe par l'étalonnage du système par des échantillons, de masses molaires parfaitement déterminées (polymères standards : PS en milieu organique et POE en milieu aqueux).



### *Annexe 3 : Copolymères : calculs théoriques*

Suite aux expériences de purification, effectuées sur les copolymères à blocs PS-b-POE (chapitre 2&4.3), nous avons réalisé quelques calculs, afin de justifier les résultats obtenus.

Nous avons montré au cours du chapitre 2 que le mélange supercritique CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9) pouvait dissoudre un copolymère PS-b-POE ( $M_{n \text{ bloc PS}} = 12500 \text{ g/mol}$  et  $M_{n \text{ bloc POE}} = 5500 \text{ g/mol}$ ,  $\text{unités}_{\text{PS}}/\text{unités}_{\text{POE}} = 0,96$ ), à 60°C et 35 MPa. Ce résultat est expliqué par la formation d'agrégats de type micellaire. Les micelles ont une structure sphérique ; les blocs PS (insolubles dans le mélange) constituent le cœur de l'agrégat et les blocs de POE (solubles) l'enveloppe.

Les calculs suivants donnent une estimation de l'épaisseur de l'enveloppe et du rayon de l'agrégat en fonction du nombre d'agrégation.

Nous avons évalué les rayons de giration ( $R_g$ ) d'une chaîne de PS ( $M_n = 12500 \text{ g/mol}$ ) et de POE ( $M_n = 5500 \text{ g/mol}$ ) dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9), à partir de formules données dans la littérature [94,127, 128].

$$\text{Pour le PS, on a : } R_g^0 \cdot 10^4 = 300 \cdot M^{0,5} \text{ et } R_g = \alpha \cdot R_g^0 \quad (48)$$

$\alpha$  est le coefficient d'expansion du polymère. Il dépend de l'affinité entre le polymère et le solvant. On considère ici  $\alpha = 0,7$  car le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9) n'est pas un bon solvant du PS. Le volume de la chaîne de PS ainsi calculé doit être surestimé compte tenu du fait que dans la structure micellaire le PS serait sous forme précipitée. Cependant l'intérêt de ce calcul est de nous fournir une valeur approchée des objets dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol.

Le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9) est un bon solvant du POE. On reprend la même formule utilisée pour estimer le rayon de giration du POE dans l'eau [128]. On a ainsi :

$$R_g = 0,215 \cdot M^{0,583} \quad (49)$$

En utilisant ces relations, on trouve respectivement  $R_g$  égal à 2,34 nm pour le bloc de PS et 3,3 nm pour le POE.

Les chaînes polymères en solution s'organisent en pelotes sphériques. Il est facile de déterminer le volume de chaque bloc :

$$V = 4/3 \cdot \pi \cdot R_g^3 \quad (50)$$

Les volumes d'une chaîne PS ( $M_n = 12500$  g/mol) et d'une chaîne POE ( $M_n = 5500$  g/mol), dans le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9), sont donc respectivement égaux à 53,2 et 150,5 nm<sup>3</sup>. Une chaîne de copolymère a ainsi un volume total,  $V_{total}$  ( $V_{total} = V_{PS} + V_{POE}$ ), de 203,7 nm<sup>3</sup>. Si on considère l'organisation du copolymère dans le milieu (sphère avec un cœur PS et une enveloppe de POE), on trouve un rayon total,  $R_{total}$ , de 3,65 nm. Les résultats sont résumés dans le tableau 25.

	Rg (nm)	V (nm <sup>3</sup> )
Chaîne PS ( $M_n = 12500$ g/mol)	2,34	53,2
Chaîne POE ( $M_n = 5500$ g/mol)	3,3	150,5
Chaîne de copolymère PS-b-POE ( $M_{n \text{ bloc PS}}=12500$ g/mol et $M_{n \text{ bloc POE}}=5500$ g/mol)	3,65	203,7

Tableau 25 : Grandeurs calculées.

Pour n chaînes de copolymères agrégées, on a :

$$V_{n \text{ PS}} = n \cdot V_{\text{PS}} \text{ et } V_{n \text{ POE}} = n \cdot V_{\text{POE}} \quad (51)$$

$$\text{d'où } V_{n \text{ total}} = V_{n \text{ PS}} + V_{n \text{ POE}} \quad (52)$$

On peut déduire de ces grandeurs,  $R_{n \text{ PS}}$ ,  $R_{n \text{ total}}$  ainsi que l'épaisseur de l'enveloppe de POE, e ( $e = R_{n \text{ total}} - R_{n \text{ PS}}$ ).

Nous avons réalisé des calculs pour des nombres d'agrégation compris entre 2 et 20. Les valeurs obtenues pour n = 6 et n = 20 sont reportées dans le tableau 26.

Nombre d'agrégation	$R_{\text{total}}$ (nm)	rayon du cœur PS $R_{\text{n PS}}$ (nm)	épaisseur de l'enveloppe POE e (nm)
1	3,65	2,34	1,28
6	6,63	4,25	2,38
20	9,91	6,33	3,58

Tableau 26 : Grandeurs calculées.

On peut constater que l'enveloppe devient plus épaisse lorsque le nombre d'agrégats augmente. Les interactions défavorables, entre le cœur PS et le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol (91/9), sont alors diminuées et la solubilité du copolymère, favorisée. Cette organisation micellaire permet d'expliquer les résultats observés.

## ***Annexe 4 : Etalonnage des solutions polymères***

Nous avons choisi d'utiliser la spectroscopie UV pour déterminer la solubilité des polymères, PS et POE, dans les mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol, sous pression et température. Nous avons donc au préalable réalisé les étalonnages des solutions PS et POE. Pour chaque polymère, plusieurs solutions étalons de différentes concentrations sont préparées et injectées dans des conditions de température et de pression ambiantes et dans les conditions des expériences de fractionnement (150°C-20 MPa pour le PS et 60°C-20 MPa pour le POE). Lorsque le système est chauffé et pressurisé, sa masse volumique diminue (le système se dilate). Dans une enceinte à volume fixe, ceci se traduit par une diminution de la concentration des solutions. Il convient donc de corriger les concentrations, en tenant compte de la variation de masse volumique.

### **↳ Solutions de PS**

Cinq solutions de PS dans du THF ( $10^{-3}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $7 \cdot 10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-2}$  mol monomère/l) ont été préparées. La masse molaire du THF est égale à 72 g/mol.

A 25°C et 0,1 MPa, on a  $\rho_{\text{THF}} = 0,88 \text{ g/cm}^3$  soit 12,2 mol/l.

A 150°C et 20 MPa, on a  $\rho_{\text{THF}} = 0,70 \text{ g/cm}^3$  soit 9,7 mol/l.

On trouve un écart,  $\Delta n_{\text{THF}}$ , égal à 20%. En considérant la variation de moles de PS équivalente, on peut recalculer les concentrations (tableau 27).

concentrations (mol monomère/l) 25°C et 0,1 MPa	concentrations corrigées (mol monomère/l) 150°C et 20 MPa
$10^{-3}$	$8.10^{-4}$
$3.10^{-3}$	$2,4.10^{-3}$
$5.10^{-3}$	$4.10^{-3}$
$7.10^{-3}$	$5,6.10^{-3}$
$2.10^{-2}$	$1,6.10^{-2}$

Tableau 27 : Concentrations des solutions PS à 25°C et 0,1 MPa et à 150°C et 20 MPa.

### ↳ Solutions de POE

Cinq solutions de POE dans de l'éthanol ( $9,38.10^{-5}$ ,  $1,56.10^{-4}$ ,  $2,5.10^{-4}$ ,  $3,13.10^{-4}$ ,  $6,25.10^{-4}$  et  $1,25.10^{-3}$  mol groupe absorbant/l) ont été préparées. La masse molaire de l'éthanol est égale à 46 g/mol.

A 25°C et 0,1 MPa, on a  $\rho_{\text{éthanol}} = 0,80 \text{ g/cm}^3$  soit 17,4 mol/l.

A 60°C et 20 MPa, on a  $\rho_{\text{éthanol}} = 0,79 \text{ g/cm}^3$  soit 17,2 mol/l.

On trouve un écart,  $\Delta n_{\text{éthanol}}$ , égal à 2%. En considérant la variation de moles de POE équivalente, on peut recalculer les concentrations (tableau 28).

concentrations (mol groupe absorbant/l) 25°C et 0,1 MPa	concentrations corrigées (mol groupe absorbant/l) 60°C et 20 MPa
$9,38.10^{-5}$	$9,2.10^{-5}$
$1,56.10^{-4}$	$1,5.10^{-4}$
$2,5.10^{-4}$	$2,5.10^{-4}$
$3,13.10^{-4}$	$3,1.10^{-4}$
$6,25.10^{-4}$	$6,1.10^{-4}$
$1,25.10^{-3}$	$1,2.10^{-3}$

Tableau 28 : Concentrations des solutions POE à 25°C et 0,1 MPa et à 60°C et 20 MPa.

## *Annexe 5 : Calculs d'incertitudes sur $C_t$*

Grâce à la loi de Beer-Lambert (31), nous avons déterminé les concentrations de polymère (mole de monomères par litre de solvant), dans la phase riche en solvant.

$$C' = A/\epsilon.l \quad (31)$$

Les incertitudes sur l'absorbance lue A, le trajet optique l et le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  ont été évaluées comme suit :

$$\Delta A = 0.05$$

$$\Delta l = 0,01 \text{ cm}$$

$$\Delta \epsilon = 10 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

A partir de ces valeurs et des données expérimentales, on peut remonter à  $\Delta C'$  :

$$\Delta C' = C'.(\Delta A/A + \Delta l/l + \Delta \epsilon/\epsilon) \quad (53)$$

$C'$  est exprimée en mol monomère/l. Cette grandeur est ensuite convertie en g monomère/g solvant :

$$C = C'.M_{\text{monomère}}.10^{-3}/\rho \quad (32)$$

$\rho$ , la masse volumique du solvant, est exprimée en  $\text{g/cm}^3$ .

$$\text{d'où } \Delta C = C.(\Delta C'/C' + \Delta M/M + \Delta \rho/\rho) \quad (54)$$

On considère  $\Delta M/M$  négligeable et  $\Delta \rho = 0,01 \text{ g/cm}^3$ .

$$\text{On a donc } \Delta C = C.(\Delta C'/C' + \Delta \rho/\rho) \quad (55)$$

## RESUME

Deux polymères modèles de natures chimiques opposées, le poly(oxyde d'éthylène) et le polystyrène, ont été fractionnés par un mélange supercritique CO<sub>2</sub>/solvant (solvant : éthanol, acétone, tétrahydrofurane), en fonction de leurs masses molaires, à température constante et à pression variable. Les expériences de fractionnement ont été réalisées sur des échantillons linéaires et sur des polymères à architecture ou de structure chimique plus complexes (polymères en étoile, dendrimères, macrocycles, copolymères à blocs). La solubilité de ces polymères dans les mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/solvant ainsi que la sélectivité de ces milieux ont été évaluées. L'influence des paramètres, pression, température, nature chimique et quantité de solvant a été étudiée. Enfin, nous avons mené une étude spectroscopique afin de mieux comprendre l'organisation microscopique des systèmes polystyrène//CO<sub>2</sub>/éthanol. Parallèlement, une modélisation thermodynamique des équilibres de phases, par la méthode SAFT, a été initiée.

## MOTS CLES

Fractionnement

Polymère

Ffluide supercritique

Coefficient de partage

Absorption UV

Absorption IR

Diffusion Raman

SAFT