HAL
open science

Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes polymères d'ultrafiltration au contact de l'hypochlorite de sodium

Romain Prulho

To cite this version:

Romain Prulho. Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes polymères d'ultrafiltration au contact de l'hypochlorite de sodium. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013. Français. NNT : 2013CLF22346 . tel-00866935

HAL Id: tel-00866935

https://theses.hal.science/tel-00866935

Submitted on 27 Sep 2013

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 : D.U. 2346

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 744

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie-Physique

Par **PRULHO Romain**

Master 2 « *catalyse et chimie-physique* »

Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes polymères d'ultrafiltration au contact de l'hypochlorite de sodium

Soutenue publiquement le 03/04/2013, devant la commission d'examen

Président :	**Jean-Luc Gardette**	Professeur des universités
Rapporteurs :	**Murielle Rabiller-Baudry**	Professeur des universités
	Bruno Fayolle	Maître de conférences
Examinateurs :	**Christel Causserand**	Professeur des universités
	Agnès Rivaton	Directeur de recherche CNRS
	Sandrine Thérias	Chargée de recherche CNRS
Invité :	**Emmanuelle Gaudichet**	Veolia Environnement

Ce travail de thèse est issu d'un projet ANR nommé MéDUSE qui a été réalisé au sein de l'équipe polymère de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF, UMR CNRS/UBP 6296). A ce titre je tiens à remercier l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR) qui a financé ce projet, ainsi que Claire Richard, directrice du laboratoire, pour m'avoir accueilli au début de ma thèse.

Je tiens à remercier Jean-Luc Gardette, professeur à l'Université Blaise Pascal, qui a présidé mon jury de thèse et a participé aux réunions de l'ANR en tant que responsable de la thématique dégradation et durabilité des polymères au laboratoire. Je tiens aussi à remercier Bruno Fayolle, maitre de conférence à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers ainsi que Murielle Rabiller-Baudry, professeur à l'Université Rennes 1, qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je souhaite également remercier mes encadrantes, qui ont eu la tâche de me suivre, de m'encadrer pendant cette thèse et de modérer mon pessimisme naturel, Agnès Rivaton, Directrice de Recherche au CNRS, et Sandrine Thérias, Chargée de Recherche au CNRS. Un grand merci à vous deux pour vos conseils, votre disponibilité et les connaissances que vous m'avez permis de développer.

Je remercie chaleureusement toutes les personnes qui ont travaillé avec moi sur cette ANR. Christel Causserand qui a coordonné les divers groupes ainsi que Bastien Pellegrin du LGC de Toulouse, Murielle Rabiller-Baudry, Anthony Szymczyk et Cindy Leperoux du SCR de Rennes et enfin Emmanuelle Gaudichet-Maurin et Jean Cantet de Veolia Environnement. Les nombreuses réunions et échanges scientifiques que nous avons eus ont permis de grandement avancer dans ce travail.

Merci à toutes les personnes avec qui j'ai pu faire des études communes au cours de ses trois années de recherche : Pascal Wong Wah Chung pour les expériences de Chromatographie Gazeuse (SPME) et d'analyse de surface (BET), Pierre-Olivier Bussière pour les analyses en Microscopie à Force Atomique (AFM) et en Analyse Mécanique Dynamique (DMTA) ainsi que Marcello Brigante et Mohamed Sarakha pour leur aide dans les expériences de production de radicaux hydroxyles.

Je remercie les membres du personnel technique de l'ICCF pour leur aide quotidienne au sein du laboratoire, en particulier Guillaume Voyard pour son accueil chaleureux à coup de bouteille d'azote dans le pied (!) et Claire Masson-Poncet pour son accueil moins violent.

Un grand merci à tous les membres de l'équipe polymère de l'ICCF qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette étude tant d'un point de vue scientifique qu'humain. Les différents collègues de bureau : Aurélie qui m'a supporté pendant deux longues années avant

qu'elle ne parte, usée par mon incroyable humour, Aurélien, Alias Tournebizator, l'homme contre qui la science ne peut résister et enfin Audrey, la doyenne, à qui j'en ai fait voir de toutes les couleurs. L'équipe étudiante de mes débuts : Julien, Jeff et Jaja, les rois (et reines !) de la pause clope, ainsi que Steeve, membre originel du groupe des cabillauds, Anne pour ses histoires plus incroyables les unes que les autres, Guilène qui a dû me supporter pendant plus de trois longues années, Harout le lyonnais africain venant de Syrie et enfin Mohamedou. La seconde vague d'arrivants : Alexis, le second cabillaud de la bande, Ludovic qui est parti faire prospérer d'étranges activités dans une ville du sud, Sébastien qui devrait dire non plus souvent, le petit et le grand Anthony, Justine (la seconde version !), Camille Rourou et son incroyable rire, Mélanie (les deux), la deuxième Audrey. Je remercie également le troisième étage, Aurélien qui manque de muscle, Cyril qui oublie toujours ses affaires, Joffrey, Marie, Shirin, Tiffany, Natacha et les deux Maxime. Enfin, un laboratoire est un lieu très cosmopolite et je remercie tous les étudiants étrangers que j'ai pu rencontrer car cela donne une meilleur vision du monde qui nous entoure: Krystina, Petr, Martina, Petra qui forment la grande communauté tchèque du laboratoire ainsi que Isa(bel) the spanish shy mushroom et Jenia the ukranian best traveller qui a beaucoup souffert à la course à pied le midi.

Enfin, je remercie mes amis et ma famille qui m'ont soutenu pendant toute ma thèse jusqu'au dernier moment en venant assister à ma soutenance.

Sommaire

Introduction générale 9
Chapitre 1 : Etude bibliographique 15
Introduction 16
1 Les industries laitières et l'eau potable 17
1.1 L'eau potable : une ressource précieuse et peu abondante 17
1.2 L'industrie Laitière 18
2 Caractéristiques des fluides à traiter 20
2.1 L'eau 20
2.2 Le lait 21
3 Techniques de filtration 23
3.1 La filtration de l'eau et du lait 23
3.1.1 Méthodes classiques de potabilisation de l'eau 23
3.1.2 Les procédés membranaires de potabilisation de l'eau 25
3.1.3 Les membranes dans l'industrie laitière 27
3.2 L'ultrafiltration 28
3.2.1 Généralités sur la filtration membranaire 28
3.2.2 Les modes de filtration 29
3.2.3 Caractéristiques de l'ultrafiltration 30
3.2.4 Les géométries des membranes 30
3.3 Les matériaux membranaires 35
3.4 Caractéristiques de matériaux de filtration membranaire 37
4 Colmatage et nettoyages chimiques 38
4.1 Colmatage réversible et irréversible 38
4.2 Les agents nettoyants 39
4.3 Le chlore dans la désinfection 40
4.3.1 Généralités 40
4.3.2 Les espèces chlorées dans l'eau de javel 41
5 Impact de différents nettoyants/désinfectants sur le vieillissement des matériaux polymères 44
5.1 Différents agents nettoyants chlorés et leur impact sur le vieillissement des matériaux polymères 45
5.2 Effet de l'hypochlorite de sodium sur les matériaux polymères 46
5.2.1 Effet sur les polymères utilisés dans les canalisations d'eaux: polyéthylène, polybutène et polyphenylènesulfide 46
5.2.2 Effets sur les polymères utilisés dans la fabrication des membranes 47

5.2.2.1 Membranes en polyamide 48
5.2.2.2 Membranes à matériaux mixtes : polymère/PVP 49
5.2.2.2.1 Membranes en polysulfone (PSU) 51
5.2.2.2.2 Membrane en polyéthersulfone 54
6 Les réactions radicalaires au sein des matrices polymères 57
Conclusion 60
Chapitre 2 : Techniques expérimentales 63
1 Matériaux et mise en œuvre 64
1.1 Les membranes 64
1.2 Membranes fibres creuses 64
1.3 Membranes spirales 64
2 Les matériaux membranaires 64
2.1 Polyéthersulfone 65
2.2 Polyvinylpyrrolidone 65
2.3 Mise en forme des polymères 65
3 Vieillissement des échantillons 67
3.1 Vieillissement chimique 67
3.1.1 Films denses et membranes 67
3.1.2 PVP en solution 68
3.2 Vieillissement thermique 68
3.3 Abrasion 68
4 Caractérisation des échantillons 69
4.1 Analyses spectroscopiques 69
4.1.1 Spectroscopie infrarouge en transmission 69
4.1.2 Spectroscopie infrarouge ATR (réflexion totale atténuée) 70
4.1.3 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) 70
4.2 Dérivations chimiques 71
4.2.1 Traitement à l'ammoniac (NH_3) 71
4.2.2 Traitement au tétrafluorure de soufre (SF_4) 73
5 Analyses microscopiques 74
5.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) 74
5.2 Microscopie à force atomique (AFM) 74
5.2.1 Nano indentation 75
5.2.2 Nano Tg 78

6 Analyses chromatographiques 79
6.1 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) 79
7 Analyses mécaniques 82
7.1 Analyse mécanique dynamique (DMA) 82
7.2 Mesures d'élongation à la rupture 84
8 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 84
9 Mesures de perméabilité des membranes 85
10 Conclusion 86
Chapitre 3 : Caractérisation et vieillissement de polymères modèles (PES/PVP) au contact de l'hypochlorite de sodium 89
1 Caractérisation des polymères modèles 90
1.1 Polyethersulfone 90
1.1.1 Analyse infrarouge 90
1.1.2 Analyse calorimétrique 92
1.1.3 Analyse par SEC 93
1.2 Polyvinylpyrrolidone 94
1.2.1 Analyse infrarouge 94
1.2.2 Analyse calorimétrique 95
1.2.3 Analyse par SEC 96
1.3 Mélange PES/PVP 97
1.3.1 Analyse infrarouge 97
1.3.2 Analyse calorimétrique 99
1.3.3 Analyse par SEC 100
2 Effet d'une immersion dans l'hypochlorite de sodium sur la structure chimique des polymères 102
2.1 Vieillissement de la polyvinylpyrrolidone 102
2.1.1 Vieillissement au contact de l'hypochlorite de sodium 102
2.1.2 Vieillissement provoqué par les radicaux hydroxyles 106
2.1.3 Vieillissement thermooxidatif 107
2.1.4 Mécanisme d'oxydation de la PVP sous l'impact des radicaux hydroxyles 110
2.2 Vieillissement de polyethersulfone et autres polymères hydrophobes 114
2.3 Vieillissement de mélanges physiques PES/PVP 116
2.3.1 Vieillissement de films PES/PVP au contact de l'hypochlorite de sodium 116
2.3.2 Vieillissement de films PES/PVP en thermooxydation 121
3 Conclusion 125

Chapitre 4 : Caractérisation et vieillissement de membranes polymères PES/PVP au contact de l'hypochlorite de sodium 127
1 Caractérisation initiale des membranes 128
1.1 Membranes planes 128
1.2 Membranes fibres creuses 134
2 Effet de l'hypochlorite de sodium sur la structure chimique des membranes 137
2.1 Image MEB 138
2.2 Analyse IR 139
2.2.1 Membranes planes 139
2.2.2 Fibres creuses 143
2.2.3 Conclusion 146
2.3 Analyses XPS 146
2.4 Analyse SEC 147
2.5 Analyse AFM Vita 150
3 Influence des espèces radicalaires 152
3.1 Thermooxydation 152
3.2 Effet d'un inhibiteur radicalaire 154
4 Effet de l'hypochlorite de sodium sur les propriétés mécaniques et sélectives des membranes 155
4.1 Effet de l'hypochlorite de sodium 155
4.2 Effet d'un inhibiteur radicalaire 159
5 Effet de la pression et/ou du rétrolavage sur les propriétés mécaniques des membranes ... 160
6 Conclusion 162
Chapitre 5 : Comparaison entre les vieillissements accélérés en laboratoire et les vieillissements sur site 165
1 Vieillissement sur site industriel 166
1.1 Membranes de filtration du lait 166
1.2 Membranes de filtration de l'eau 167
2 Caractérisation de surface des membranes 168
2.1 Membrane de filtration du lait 168
2.2 Membrane de filtration de l'eau 170
3 Caractérisation chimique des membranes 171
3.1.1 Membrane de filtration du lait 171
3.1.1.1 Analyse MEB-EDX 171
3.1.1.2 Analyse IR-ATR 172

3.1.2 Membrane de filtration de l'eau 174
3.1.2.1 Analyse MEB-EDX 174
3.1.2.2 Analyses XPS 175
3.1.2.3 IR-ATR 176
3.1.2.4 Analyse SEC 181
4 Caractérisation mécanique des membranes 182
5 Conclusion 183
Conclusion générale et perspectives 187
Références bibliographiques 195

Introduction générale

Les procédés de filtration sont des techniques anciennes mais leur usage à grande échelle n'a commencé que vers la fin du XIXème siècle. Les premiers procédés utilisaient le sable et se faisaient en une étape, puis progressivement la filtration a évoluée pour devenir un système complexe multi-étapes faisant intervenir des processus aussi bien physiques que chimiques. Ces méthodes de filtration sont utilisées aussi bien dans l'industrie agroalimentaire, avec la production de lait, que dans le traitement des eaux pour fournir de l'eau potable.

De nos jours, les membranes de filtrations en polymère sont utilisées pour le traitement de différents fluides à l'échelle industrielle. Les techniques de filtration sont diverses et variées, et les membranes ont des structures qui varient fortement en fonction du type de filtration. Il existe la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Chacune de ces techniques de filtration a pour objectif de séparer différentes espèces chimiques dans un fluide, comme par exemple la rétention de micro-organismes, virus, protéines ou bien des sels.

Les membranes polymères étudiées dans le cadre de ce travail sont utilisées dans le procédé d'ultrafiltration, procédé utilisé pour la filtration du lait ou la production d'eau potable et qui peut retenir protéines, virus, bactéries et pigments.

Au cours de leur utilisation sur site, les membranes doivent fréquemment subir des traitements physiques et chimiques afin d'éviter le développement bactérien dans les installations et d'éliminer le colmatage qui découle de la filtration. Les solutions de nettoyage/désinfections employées sont alors choisies pour leurs propriétés oxydantes, acido-basiques ou encore bactéricides comme cela peut être le cas avec l'hypochlorite de sodium largement employé dans l'industrie de l'eau et l'industrie laitière. Ces nettoyages chimiques sont responsables du vieillissement des matériaux membranaires et peuvent conduire à la rupture d'une ou plusieurs membranes dans un module. Si l'on sait traiter le problème a posteriori (remplacement de module, réparation de membranes), on ne sait cependant pas le prévenir. Les membranes de filtration ont la particularité d'avoir des structures poreuses et asymétriques qui font que les caractérisations macroscopiques classiquement réalisées se traduisent par la variation d'un paramètre global qui ne renseigne ni sur la localisation ni sur la nature de la dégradation. On rencontre alors de grandes difficultés d'analyse et de compréhension sur les liens existant entre évolution des propriétés observables à l'échelle

macroscopique et à l'échelle où se déroule la dégradation du matériau (moléculaire, macroscopique).

Ce travail a été réalisé en partenariat avec le LGC (Laboratoire du Génie Chimique, UMR 5503), le ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226), l'équipe photochimie de l'ICCF (Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, UMR 6296) et Veolia Environnement qui se sont regroupés au sein de l'ANR MéDUSE. Le LGC et le ISCR dont une partie de l'activité de recherche est respectivement centrée sur les fibres creuses (filtration de l'eau) et les membranes spirales (filtration du lait) ont dans des travaux précédents, réalisés des études portant sur la dégradation de ces membranes/fibres au contact de l'hypochlorite de sodium (eau de javel). Veolia environnement, en tant que partenaire industriel, est à même de fournir les fibres neuves et usagées provenant de sites industriels et enfin l'équipe photochimie apporte sa compétence sur l'élucidation des mécanismes de vieillissement des matériaux polymères.

Nous avons étudié des membranes planes et fibres creuses faites d'un mélange de polyéthersulfone (PES) à 95 % et de polyvinylpyrrolidone (PVP) à 5 %.

Dans le cadre du projet MéDUSE, l'approche adoptée est une démarche fondamentale pluridisciplinaire qui vise à :

- Comprendre le mécanisme de dégradation à l'échelle macromoléculaire des membranes en condition d'usage
- Définir en laboratoire des protocoles de vieillissement accéléré pertinents reproduisant les dommages causés au polymère au niveau moléculaire sur site
- Identifier le ou les paramètres macroscopiques les plus pertinents pour suivre et révéler cette dégradation grâce à une analyse multi-échelle reliant l'évolution des fonctions chimiques aux propriétés macroscopiques.
- Proposer une stratégie permettant d'augmenter la durée de vie des membranes et de savoir anticiper leur vieillissement et leur durée de vie opérationnelle.

Mes travaux de recherche seront donc injectés dans les quatre items, le cœur de mon travail étant le premier.

Le premier chapitre de ce manuscrit aborde dans un premier temps les enjeux économiques et sanitaires de la filtration membranaire avant de détailler les principes des différentes

techniques de filtration existantes. Une analyse plus détaillée sera consacrée aux membranes d'ultrafiltration et aux problèmes rencontrés par ce type de procédé. Enfin, ce chapitre détaillera l'état actuel de la littérature sur l'étude des matériaux polymères mis au contact de l'hypochlorite de sodium.

Le second chapitre sera consacré à la partie expérimentale avec la description des matériaux utilisés, les techniques de vieillissement accéléré et enfin les méthodes de caractérisation chimique et/ou mécanique qui doivent permettre de relier les évolutions moléculaires et macroscopiques entre elles.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de l'impact de l'hypochlorite de sodium sur les polymères constituant des membranes : polyéthersulfone (PES) et la polyvinylpyrrolidone (PVP) dans un premier temps. Dans un second temps, on s'intéressera à l'impact de l'hypochlorite de sodium sur les mélanges PES/PVP pour mettre en évidence d'éventuelles interactions. Nous analyserons aussi l'effet des radicaux hydroxyles sur ces deux polymères puisqu'il a été proposé que ces radicaux soient responsables de la dégradation des membranes [1]. Cette étude sera complétée par l'analyse de polymères modèles. L'ensemble de ces résultats doit permettre de proposer le mécanisme de vieillissement des mélanges PES/PVP.

Le quatrième chapitre correspondra à l'étude des membranes PES/PVP au contact de l'hypochlorite de sodium et mettra en évidence l'effet de la nanostructure sur le vieillissement. L'objectif sera de confirmer ou d'infirmer le mécanisme proposé dans le chapitre 3 et de proposer des indicateurs moléculaires de vieillissement. En collaboration avec les partenaires de MéDUSE nous corrélerons ce vieillissement chimique à l'évolution des propriétés macroscopiques pour établir un lien entre les deux évolutions.

Enfin, le cinquième chapitre portera sur l'étude de membranes PES/PVP vieillies provenant de sites industriels. L'objectif sera de déterminer si les vieillissements accélérés réalisés en laboratoire sont représentatifs du vieillissement ou non en condition d'usage des fibres et membranes.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Introduction

Les membranes de filtration en polymère destinées à la filtration de l'eau et du lait sont aujourd'hui utilisées à l'échelle industrielle. Le droit d'accès à l'eau potable pour les habitants de la Terre et les normes sanitaires, de plus en plus drastiques, appliquées à l'eau et au lait, rendent les traitements de ces fluides très importants.

Par rapport à un traitement classique mettant en jeu des produits chimiques et des filtrations sur charbon ou sable (pour la filtration de l'eau), les procédés membranaires ont l'avantage de limiter le nombre d'étapes de traitement et de réduire les coûts tout en permettant une production plus importante sur un même site. La limitation de l'utilisation de produits chimiques est également un point important d'un point de vue écologique. Cependant, comme tout procédé, il y a des limitations et, dans le cas des membranes, le facteur limitant est le colmatage de ces dernières. En effet, les fluides filtrés contiennent toutes sortes de macromolécules et composés minéraux qui peuvent à terme boucher les pores des membranes. Il faut alors effectuer des nettoyages chimiques et des décolmatages physiques pour retrouver de bonnes propriétés de filtration de la membrane et reprendre une production dans des conditions acceptables. Les lavages chimiques sont, du moins en grande partie, à l'origine de la dégradation des propriétés physiques des membranes [2-4] qui doivent alors être changées lors d'une maintenance nécessitant l'arrêt total de l'installation productrice entrainant alors des pertes financières. Il est donc important de comprendre les mécanismes responsables du vieillissement des membranes, du niveau moléculaire jusqu'aux propriétés physiques, pour rationaliser les étapes de maintenance.

Ce chapitre bibliographique fera le point sur l'importance des facteurs économiques mis en jeu avant d'aborder les protocoles d'utilisation des membranes de filtration pour la production d'eau potable ou de lait. Ensuite nous étudierons l'impact des nettoyages chimiques et plus précisément de l'utilisation d'eau de javel sur différents polymères. Puis nous restreindrons cette étude aux membranes à base de polyéthersulfone/polyvinylpyrrolidone (PES/PVP) qui ont été étudiées dans le cadre de ce travail de thèse.

1 Les industries laitières et l'eau potable

1.1 L'eau potable : une ressource précieuse et peu abondante

L'eau est présente en grande quantité sur notre planète mais la grande majorité de cet « or bleu », comme certains la nomme, est composée d'eau de mer impropre à la consommation. En effet, sur les 1400 millions de km^3 d'eau présentes sur terre, l'eau salée représente 97,5 % de ce volume soit environ 1365 millions de km^3. Les 3 % restants, soit 35 millions de km^3, sont constitués d'eau douce. Cependant ces 3 % ne sont pas directement disponibles à l'utilisation car 24 millions de km^3 (soit environ 70 %) sont représentés par les glaces et neiges permanentes des régions montagneuses ainsi que l'arctique et l'antarctique. Les 30 % restants sont composés d'eau stockée dans les sous-sols, formant ainsi les nappes phréatiques et enfin on estime à 0,3 % la quantité totale d'eau douce formant lacs et rivières exploitables par l'homme (soit 105 000 km^3). Au final, seulement 0,3 % de l'eau présente à la surface de notre planète est exploitable directement par l'homme [5].

La répartition mondiale de la consommation d'eau en fonction des activités est la suivante : 70 % pour l'irrigation, 22 % pour l'industrie et 8 % pour l'usage domestique. Les consommations d'eau sont très variables en fonction des pays et se répartissent de façon très hétérogène comme on peut le voir sur la figure I-1.

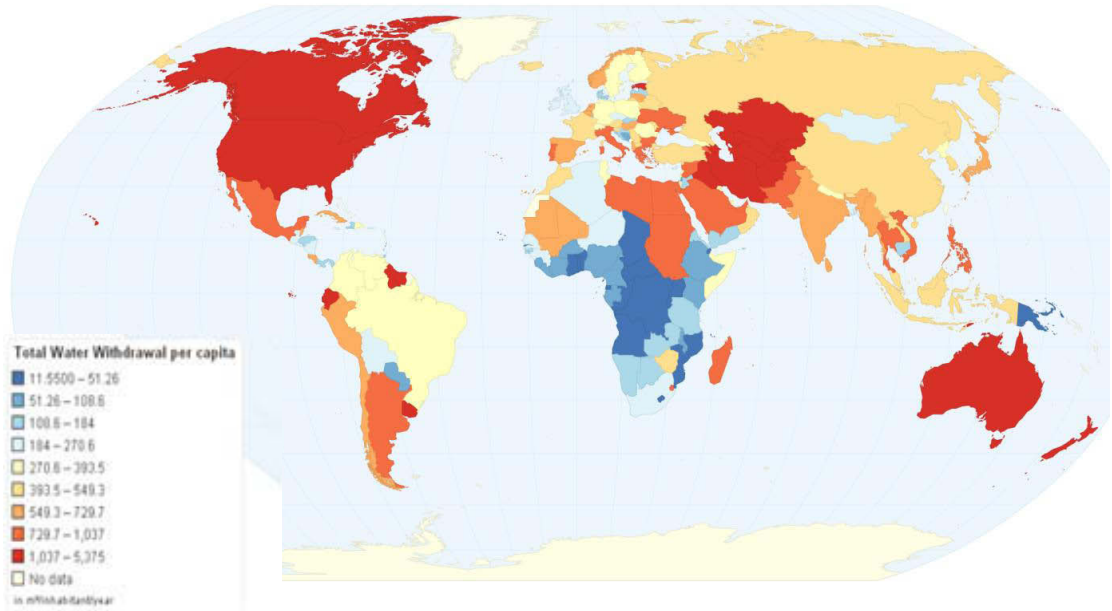


Figure I-1 : Carte de la consommation d'eau douce dans le monde en m^3/habitant/an en 2007 [6]

La France a la chance de disposer d'un réseau hydrographique conséquent avec 550 000 km de cours d'eau de plus d'un mètre de largeur, et 7000 km de voies navigables. Les réserves d'eau douce française sont évaluées à 3200 m^3 par an et par habitant ce qui est important par rapport à la limite admise pour le « stress hydrique » (1000 m^3 par an et par habitant). Cependant la répartition des réserves d'eau n'est pas égale en fonction des régions. Ainsi, par exemple, la Bretagne a des capacités de stockage souterraines limitées à cause de son socle granitique et ce malgré sa bonne pluviométrie. L'Ile-de-France a du mal à concilier ses grands besoins en eau et la pollution excessive avec les capacités hydrauliques de la Seine. Quant à la région méditerranéenne, beaucoup plus chaude, elle est plus souvent exposée que tout autre région à des problèmes d'approvisionnement en eau en cas de sécheresse.

En dehors de ces aspects, la potabilisation de l'eau est une entreprise demandant d'importants moyens financiers et entrainants donc d'importants contrats pour les entreprises qui en sont chargées. A titre d'exemple, en 2011, les opérateurs privés ont réalisé un chiffre d'affaire de 5,1 milliard d'euros dans le secteur de l'eau en France [7], le total des contrats publiques et privés étant évalués à environ 11 milliard d'euros.

1.2 L'industrie Laitière

Le lait est utilisé pour fabriquer toutes sortes de produits dans le monde (beurre, fromage, yaourt, etc.) et sa production est depuis longtemps industrialisée.

La production mondiale de lait en 2010 s'élevait à 720 millions de tonnes dont 24 millions en France répartit entre les différentes espèces (vache, brebis, chèvre, bufflonne, chamelle, etc.) [8]. La production est très dispersée dans le monde comme on peut le voir sur la figure I-2. Cependant des quotas sont appliqués en Europe du fait d'une forte tendance à la surproduction dans ce secteur industriel.

Figure I-2 : Carte de la production mondiale de lait en 2010

Les caractéristiques phytosanitaires du lait font qu'il voyage très mal et qu'il est donc consommé dans le pays dans lequel il est produit. Seulement 6 % du lait est échangé sur le marché mondial [9] ce qui fait de l'industrie laitière une industrie essentiellement tournée vers la transformation.

Les enjeux financiers sont également très importants car l'industrie laitière est la deuxième industrie agroalimentaire en France, juste derrière la viande pour le chiffre d'affaire. Nestlé, qui est le plus grand groupe laitier en terme de ventes mondiales, atteint un chiffre d'affaire d'environ 16 milliards de Francs Suisse rien qu'avec ses produits laitiers (sur un total d'environ 84 milliards de Francs Suisse de chiffre d'affaire total) [10].

2 Caractéristiques des fluides à traiter

2.1 L'eau

Une eau potable est une eau délivrée aux consommateurs saine et utilisable pour des usages domestiques tels que boire, cuisiner et laver.

Les français consomment en moyenne 150 L $jour^{-1}$ $habitant^{-1}$ d'eau potable, et il est indispensable d'en contrôler la qualité. Cette dernière obéit à des normes très strictes définies par la directive européenne 98/83/CE et transposée en droit français dans le code de la santé publique, articles R1321-1 à R1321-66 [11]. Les eaux directement pompées correspondent très rarement à ces critères drastiques, il faut, dans la majorité des cas, la débarrasser des différents organismes pathogènes, matières en suspension et matières solubles impropres à la consommation et c'est dans ce but que sont utilisées les techniques de filtration.

Les matières en suspension (MES) peuvent être d'origine minérale (limons, argile, minéraux, …) ou organique (débris végétaux, phytoplancton, etc.)

Ces composés sont éliminés au cours d'une étape dite de clarification. Il est à noter que les matières en suspension, permettant l'adsorption des acides humiques dans certaines conditions, ont un pouvoir complexant très fort vis-à-vis des métaux lourds (fer, plomb, cuivre, etc.). Le chlore, souvent utilisé pour la désinfection, peut alors réagir avec les acides humiques pour former des organo-chlorés qui rendent l'eau impropre à la consommation.

Les principaux agents pathogènes que l'on trouve dans l'eau sont :

- Les bactéries telles que salmonellae (fièvre typhoïde, salmonellose), vibrio cholerae (choléra), shigeilae (dysenteries), brucella (brucellose), bascillus anthrcis (anthrax)
- Les virus comme ceux de la poliomyélite et de l'hépatite
- Les parasites souvent originaires des milieux tropicaux comme les vers

L'élimination de ces agents pathogènes implique une étape dite de désinfection (Chlore, eau oxygénée, etc.)

Enfin, les matières en solution comprennent les sels dissous qui ne sont dangereux qu'en cas d'excès. Leurs limites sont fixées par les réglementations citées ci-dessus.

Les membranes étudiées dans le cadre de cette étude ont filtré des eaux de types karstiques. Ce type d'eau est particulier car très chargé en dioxyde de carbone (CO_2) et acide du fait de la présence de ce dernier. La définition officielle en fait une eau à écoulement naturel, pérenne ou intermittent, superficiel ou souterrain traversant des terrains fissurés, en général calcaire, et pouvant subir des pertes ou bénéficier d'apports dus à des résurgences [12].

2.2 Le lait

Le lait est un milieu complexe qui est synthétisé par les glandes mammaires des femelles de mammifères. La composition du lait dépend de l'espèce qui le produit et les membranes étudiées dans ce travail de thèse ont servi à la filtration de lait de vache.

D'un point de vue physique, il s'agit d'une émulsion grasse (globules gras) dans une phase aqueuse continue de glucides, sels et protéines solubles avec une suspension colloïdale essentiellement protéique (micelles de caséine).

Le pH naturel du lait varie entre 6,6 et 6,8 et sa densité entre 1,030 et 1,034. La composition du lait avec ses principaux constituants est reportée dans le tableau I-1 ci-dessous:

Tableau I-1 : Nature et composition du lait de vache et l'état d'association des différents composants [13]

Constituant	**Concentration ($g\ kg^{-1}$ de lait)**	**Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)** ***monomères***	**Etat d'association**
Eau	863	18	Solvant
Matière grasse	40	300-800	Phase séparée
Lactose	46	342	Solution vraie
Sels minéraux	6	20-60	Solution vraie
Acides organiques	2	100-200	Solution vraie
Caséines	26	24 000*	Agrégats (micelles)
Protéines solubles	6	14 000-18 000*	Mono/oligomère
Immunoglobulines	1	60 000-600 000*	Mono/oligomère

Comme expliqué précédemment, ces compositions peuvent varier en fonction de la nature du lait. Différents facteurs entrent en compte comme la race, le stade de lactation, la saison, l'alimentation, etc.

Il faut revenir plus en détail sur les matières grasses, le lactose et les protéines pour comprendre la richesse de ce milieu.

La matière grasse est composée à 98 % de triglycérides et environ 2 % de phospholipides, stérols, etc. Ces triglycérides sont composés d'un glycérol et de trois acides gras liés de façon covalente par une liaison ester. Les acides gras sont de longueur variable (C_3 à C_{18}) et sont aux deux tiers des acides gras saturés. La matière grasse, qui est moins dense que l'eau, est extraite du lait entier par centrifugation (écrémage) et permet l'obtention de lait écrémé. La crème peut ensuite être remise dans le lait pour faire du lait demi-écrémé ou entier, ou bien être vendue séparément comme crème liquide ou crème épaisse après fermentation lactique pour fabriquer le beurre par exemple. La filtration membranaire intervient à différents niveaux et permet de réaliser de l'épuration bactérienne (microfiltration), la standardisation du lait en protéines (ultrafiltration), l'extraction de lactose, etc.

Le lactose quant à lui [Figure I-3] représente 99 % de la composition en glucides du lait. Il s'agit d'un disaccharide ($C_{12}H_{22}O_{11}$) à base de glucose et de galactose qui peut être hydrolysé en ses deux monomères constitutifs.

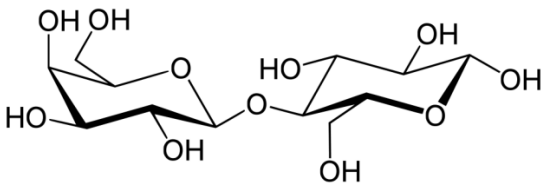


Figure I-3 : Une molécule de lactose, en conformation chaise, composée de galactose (partie gauche) et de glucose (partie droite)

Enfin les protéines (des enchainements d'acides aminés) sont classées en deux catégories principales suivant la nature hydrophile ou hydrophobe de leur chaine latérale. Les protéines du lait sont classées en deux autres catégories suivant qu'elles soient solubles ou en suspension (micelles de caséines). Ces dernières jouent un rôle important dans l'alimentation des nouveaux nés en apportant les acides aminés essentiels et les sels minéraux. Les protéines solubles englobent quant à elles de nombreuses espèces avec les β-lactoglobuline, α-lactalbumine, immunoglobulines, sérum-albumine (BSA) et de nombreuses enzymes.

3 Techniques de filtration

Par définition, la filtration est un procédé de séparation se faisant par le passage d'un fluide à travers un matériau poreux. Les procédés de filtration sont nombreux et leurs domaines d'utilisations sont très variés.

L'abbé Nollet, en 1770, s'était rendu compte des propriétés sélectives des membranes en étudiant le remplissage d'un bocal d'esprit de vin bouché par une vessie mouillée (membrane) et immergé dans l'eau. Il a alors constaté une augmentation du volume de liquide dans le bocal après plusieurs heures du fait de la perméabilité à l'eau de la vessie. Du fait de l'imperméabilité à l'alcool de cette dernière, il a aussi mis en avant la sélectivité de la membrane qui a permis le rétablissement des potentiels chimiques de part et d'autre.
Puis, les premières techniques de filtration lente ont été employées à Londres à partir de 1829 pour filtrer l'eau de la Tamise à l'aide de sable.

En France, les premiers traitements de l'eau voient le jour sous l'impulsion du préfet Poubelle qui, le 20 Janvier 1894, signe une convention demandant à la Compagnie Générale des Eaux de se mettre en mesure de distribuer 70 000 m^3 $jour^{-1}$ d'eau épurée et filtrée [14].

3.1 La filtration de l'eau et du lait

3.1.1 *Méthodes classiques de potabilisation de l'eau*

Les techniques de filtration sur membranes ne sont pas les seules employées pour rendre l'eau potable. De nombreuses installations fonctionnent encore de nos jours de façon « classique », c'est à dire avec une étape de tamisage après pompage, suivie d'une floculation/décantation puis d'une filtration sur sable et enfin d'une désinfection en utilisant un oxydant.

Ces différentes étapes auront plus ou moins d'importance suivant l'eau à traiter. Par exemple l'eau souterraine est souvent pauvre en MES et nécessite peu de filtration ce qui est le contraire des eaux dites superficielles.

Selon le schéma général, une installation classique de traitement de l'eau pourrait être représentée comme sur la figure I-4.

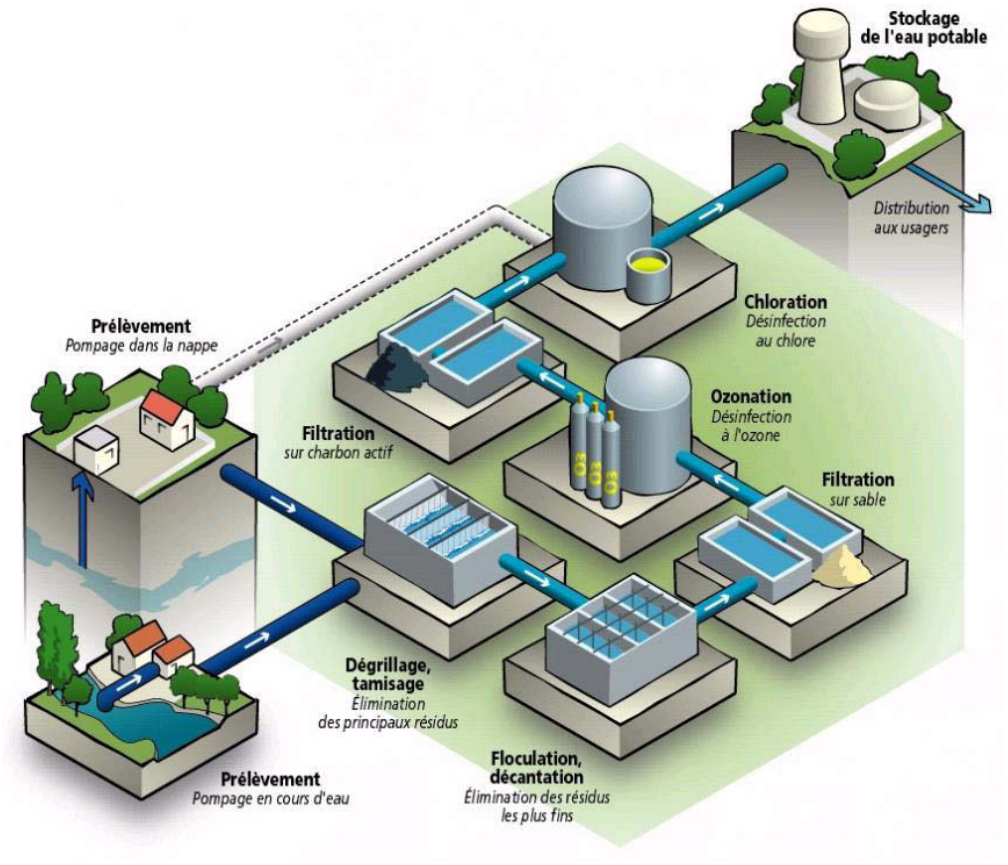


Figure I-4 : Schéma général d'une installation de production d'eau potable

Ce type d'installation allie plusieurs opérations physiques (séparation), chimiques (oxydation, désinfection) ou biologique. Après l'étape de filtration/floculation, l'eau est lentement filtrée sur du sable et cet ensemble d'étapes permet d'éliminer les germes, organismes pathogènes et substances organiques dissoutes. Une désinfection est ensuite pratiquée pour détruire toute forme de microorganisme dans l'eau traitée. Enfin l'eau est chlorée puis envoyée dans le circuit de distribution d'eau, le chlore servant à empêcher la formation de microorganismes dans le circuit de distribution.

D'autres techniques peuvent venir en complément de celles précédemment citées en fonction de l'eau à traiter. Par exemple il peut être utile d'ajouter une filtration sur charbon actif après la filtration sur sable pour supprimer des gouts et odeurs désagréables. Egalement, il peut être utile de réaliser une oxydation préalable à la filtration pour éliminer de fortes colorations dues à d'importantes concentrations en matières organique, fer ou manganèse.

Chaque étape est spécifique et possède une utilité propre dans le processus de potabilisation :

- La préoxydation est effectuée en amont par un oxydant gazeux tel que le dioxyde de chlore ou l'ozone. Cette opération permet de libérer et oxyder les métaux chelatés qui précipitent sous forme d'oxydes. Elle permet également d'oxyder les matières organiques pour réduire l'odeur et la coloration qu'elles provoquent. Cette étape favorise également la floculation.
- La clarification, qui comprend 3 étapes : la coagulation et floculation/décantation, effectuée à l'aide de sels ferriques ou d'aluminium, et la filtration sur sable. La filtration sur sable est une étape lente car elle est le plus souvent effectuée uniquement par gravité. On parle alors de filtre gravitaire.
- La désinfection dont le rôle est de détruire les microorganismes et d'empêcher leur réapparition à l'aide de traitements chimiques ou UV. Les traitements chimiques seront traités dans un chapitre spécifique.

3.1.2 *Les procédés membranaires de potabilisation de l'eau*

Le type d'installation décrit précédemment n'utilise pas de membrane de filtration. Pour améliorer le système, ces dernières ont été ajoutées en 1988 par la société Aquasource qui a lancé la première unité de production d'eau potable à Amoncourt (France). Les membranes ont l'avantage de limiter fortement le nombre d'étapes dans le procédé de traitement de l'eau. Elles participent ainsi à la réduction des coûts. En effet elles permettent de supprimer l'utilisation de coagulant/floculant (et donc l'étape correspondante), et celle d'oxydants. Elles ne suppriment pas l'étape de chloration qui sert à empêcher la formation de microorganismes dans le réseau de distribution [Figure I-4]. Cette étape est également essentielle d'un point de vu législatif pour fournir de l'eau potable. Le dernier avantage de la filtration membranaire est qu'elle n'est pas aussi dépendante du fluide à traiter que les procédés classiques. Toutes ces raisons font que les membranes sont très utilisées pour obtenir l'eau potable aux Etats-Unis et en Europe [15].

Un autre élément à prendre en compte est l'évolution constante des réglementations européennes sur la qualité de l'eau. Ces réglementations étant de plus en plus sévères, les procédés membranaires sont favorisés par rapport aux procédés classiques.

Une membrane se définit de façon générale comme étant une barrière sélective séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'une espèce par rapport à d'autres sous l'effet d'une force de transfert, ici une différence de pression de part et d'autre de la membrane.

Plusieurs types de filtrations membranaires existent : La microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Chacun de ces procédés permet de filtrer jusqu'à une taille de particule donnée. [Figure I-5]

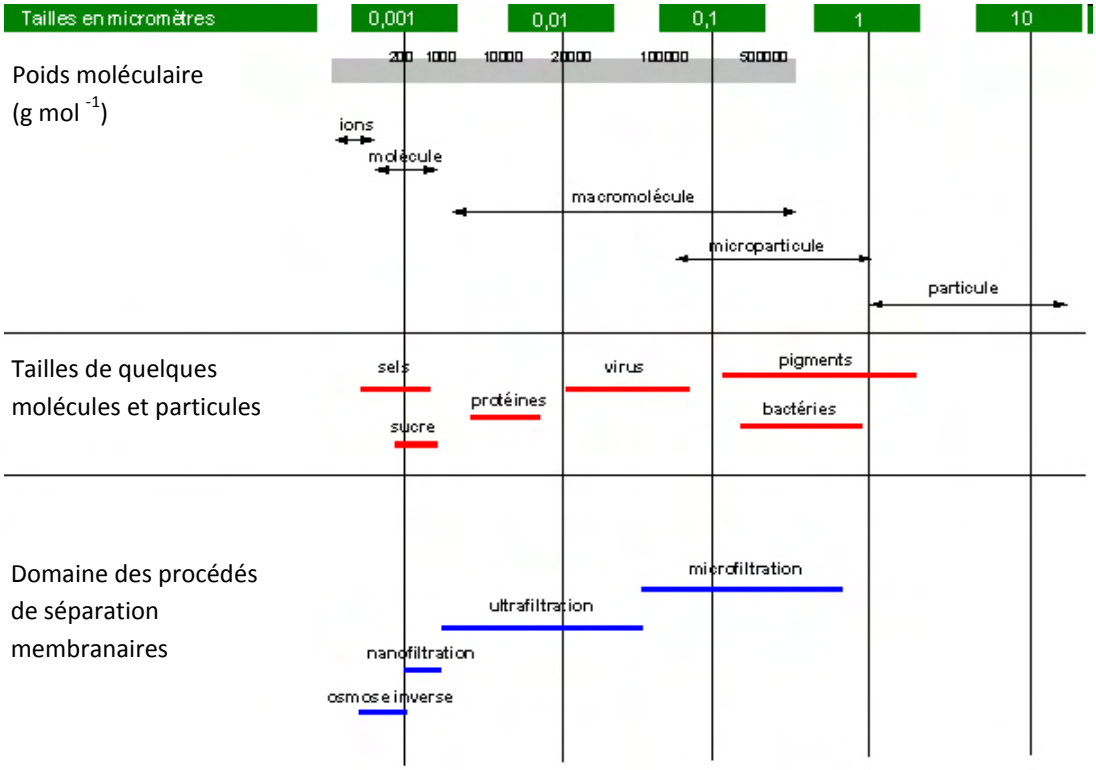


Figure I-5 : Classification des procédés membranaire en fonction de la taille des particules filtrées

Cependant il faut noter que plus les molécules à retenir sont de petites tailles, plus le procédé consomme d'énergie [Figure I-6].

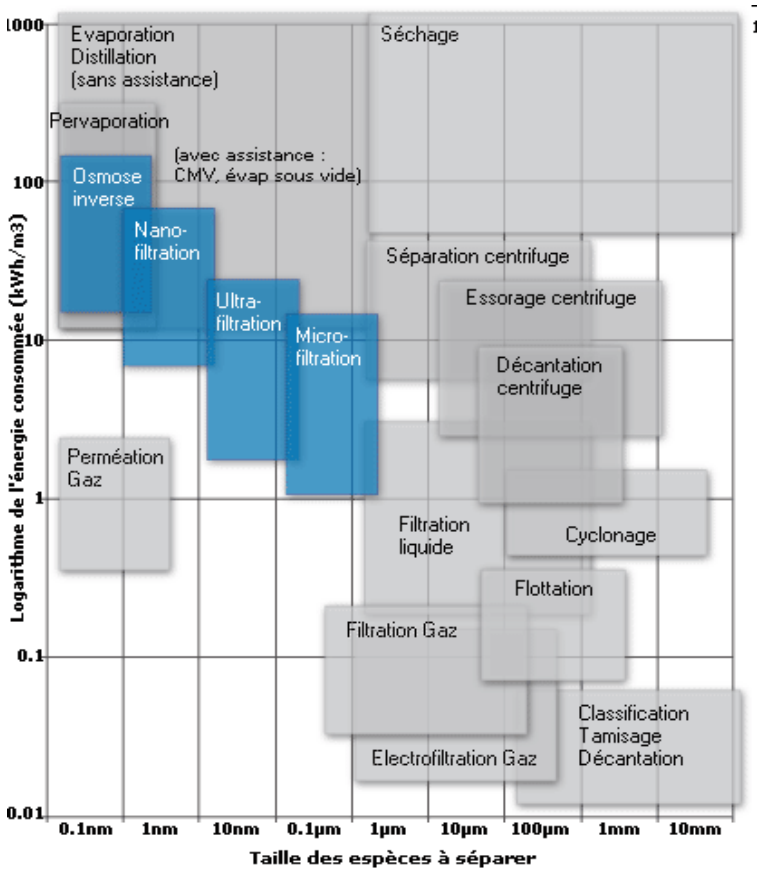


Figure I-6 : Estimation de l'énergie à fournir pour produire 1m^3 de liquide en fonction de la taille des espèces à séparer.

Il faut donc faire attention au type de filtration utilisé car le coût de production augmente de façon exponentielle avec la taille des particules à séparer. De plus, une eau trop pure est impropre à la consommation et il faut alors la reminéraliser ce qui augmente encore les coûts.
Le procédé de séparation membranaire qui nous intéresse plus particulièrement est l'ultrafiltration (UF) qui est très utilisée pour produire l'eau potable à partir d'eaux souterraines ou superficielles avec un seuil de coupure d'environ 150 kg mol^{-1} (l'osmose inverse étant surtout utilisée pour dessaler l'eau de mer et les eaux saumâtre).

3.1.3 *Les membranes dans l'industrie laitière*

L'industrie laitière utilise la filtration sur membrane depuis environ 35 ans. Tous les types de filtration membranaire sont utilisés (MF, UF, NF, OI) mais pour différentes raisons. La microfiltration sert à l'épuration bactérienne et permet de réduire le traitement thermique du lait de consommation. L'ultrafiltration est utilisée en fabrication fromagère pour la standardisation du lait en protéines [16], et la fabrication de concentrés de protéines du

lactosérum. La nanofiltration et l'osmose inverse servent aussi à la fabrication de concentré du lactosérum et à l'extraction de lactose [13].

Comme pour l'eau, les membranes permettent d'optimiser les procédés et de limiter le nombre d'étapes de traitement du lait. De plus, les membranes permettent la mise en valeur de sous-produits comme le lactosérum, qui est utilisé depuis pour la fabrication de boissons protéinées ou en remplacement du lait dans la chocolaterie par exemple.

Le procédé d'ultrafiltration qui intéresse cette thèse est l'ultrafiltration de standardisation du lait écrémé par des membranes (seuil de coupure : 5-10 kg mol^{-1}).

3.2 L'ultrafiltration

3.2.1 *Généralités sur la filtration membranaire*

L'ultrafiltration n'est qu'un des procédés de filtration utilisant un gradient de pression comme force motrice (procédé baro-membranaire). La filtration se fait sur des critères principalement stériques en faisant passer un flux à travers la membrane. Le rétentat (ou concentrat), composé de molécules/particules de taille supérieure aux pores de la membrane va être retenu par la membrane tandis que le perméat la traverse. Cette filtration peut avoir deux buts, séparer des espèces ou bien les concentrer [Figure I-7].

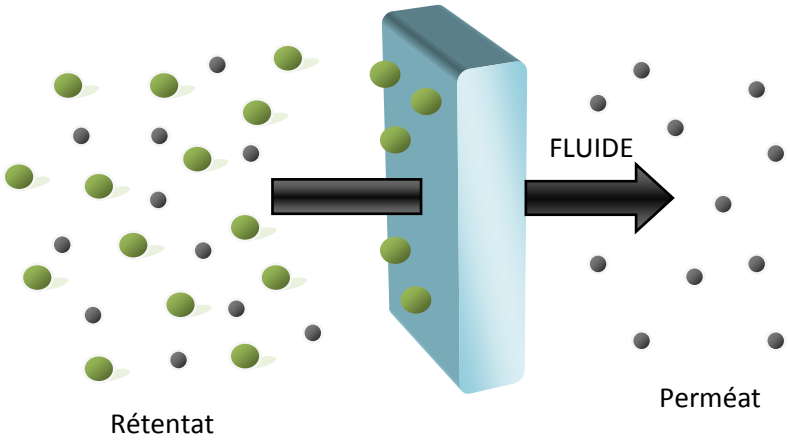


Figure I-7 : Schéma de principe de filtration avec membrane

Pour effectuer la filtration il y a deux paramètres à prendre en compte : tout d'abord la différence de potentiel chimique entre les espèces contenues dans les fluides de part et d'autre

de la membrane, et également l'aptitude de cette dernière à bloquer les particules plus grandes que son diamètre de pores.

La force motrice agissant sur la membrane peut être une différence de pression (MF, UF, NF, OI), de concentration (dialyse) ou de potentiel électrique (électrodialyse).

3.2.2 *Les modes de filtration*

La circulation du fluide peut être exercée de deux façons : frontale ou tangentielle [Figure I-8].

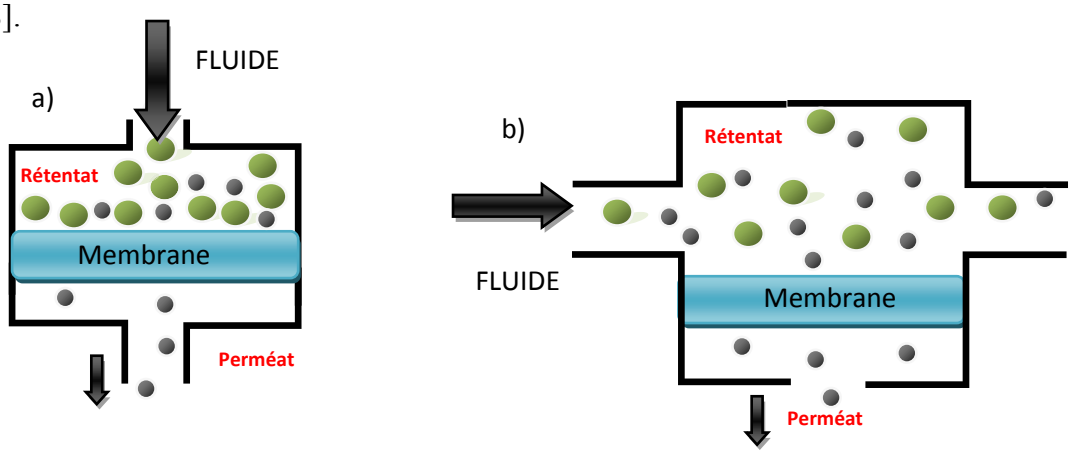


Figure I-8 : Filtration frontale (a) et tangentielle (b) d'un liquide à travers une membrane

Dans le cas de la filtration frontale, le fluide passe frontalement sur la membrane et les particules sont filtrées par cette dernière. Au fur et à mesure que le fluide passe, les particules se déposent sur la membrane, formant ce qu'on appelle le gâteau. Ce dernier augmente progressivement et colmate la membrane ce qui entraine une diminution du flux de perméat jusqu'à ce qu'il soit nécessaire de faire un rétrolavage, c'est à dire une inversion du flux qui va décoller le gâteau, comme c'est le cas pour l'ultrafiltration de l'eau.

Pour la filtration tangentielle, le flux circule tangentiellement par rapport à la membrane. Là encore les particules filtrées se déposent sur la membrane, mais ici l'accumulation est plus limitée. En effet, en maintenant une vitesse d'écoulement élevée, on parvient à créer une force de cisaillement qui parvient à minimiser la taille de gâteau. Cependant ce procédé est plus cher à la mise en place car il nécessite une pompe plus puissante pour faire circuler le rétentat. C'est le cas de l'ultrafiltration de lait écrémé.

3.2.3 *Caractéristiques de l'ultrafiltration*

L'ultrafiltration permet de retenir des espèces dont la taille est comprise entre 2 et 100 nm (peptides, protéines, virus, etc.) Les procédés d'ultrafiltration utilisent des pressions de fonctionnement transmembranaires entre 1 et 5 bar ce qui correspond à la force nécessaire pour permettre au fluide de traverser la membrane avec un débit jugé acceptable selon les spécifications de l'utilisateur.

3.2.4 *Les géométries des membranes*

Les membranes peuvent se présenter sous plusieurs formes : plane, tubulaire, spirale, fibre creuse. Elles peuvent être des composites (plusieurs couches de matériaux différents) ou bien des membranes dites asymétriques (même matériaux). Ces dernières sont composées d'une sous-couche poreuse formant le « support » rigide, qui confère à la membrane ses propriétés mécaniques, d'un polymère poreux et d'une « peau active » très fine à la surface du polymère. Cette peau active forme la zone sélective de la membrane car elle est directement en contact avec le fluide à filtrer.

Dans le cadre de ce projet nous nous intéresserons plus particulièrement aux fibres creuses (filtration de l'eau) et aux géométries spirales (filtration du lait) qui sont des membranes planes enroulées.

Les fibres creuses sont des membranes tubulaires particulières dont le diamètre interne du tube est inférieur à 1 mm. Elles ne possèdent pas de support mécanique à proprement parler et sont assez fragiles d'un point de vue mécanique. Elles sont constituées d'un polymère très majoritaire (> 95 %) ainsi que d'une peau active très fine mélangeant le polymère de base et un autre polymère [Figure I-9]. C'est cette peau active de quelques microns qui crée la sélectivité de la fibre creuse.

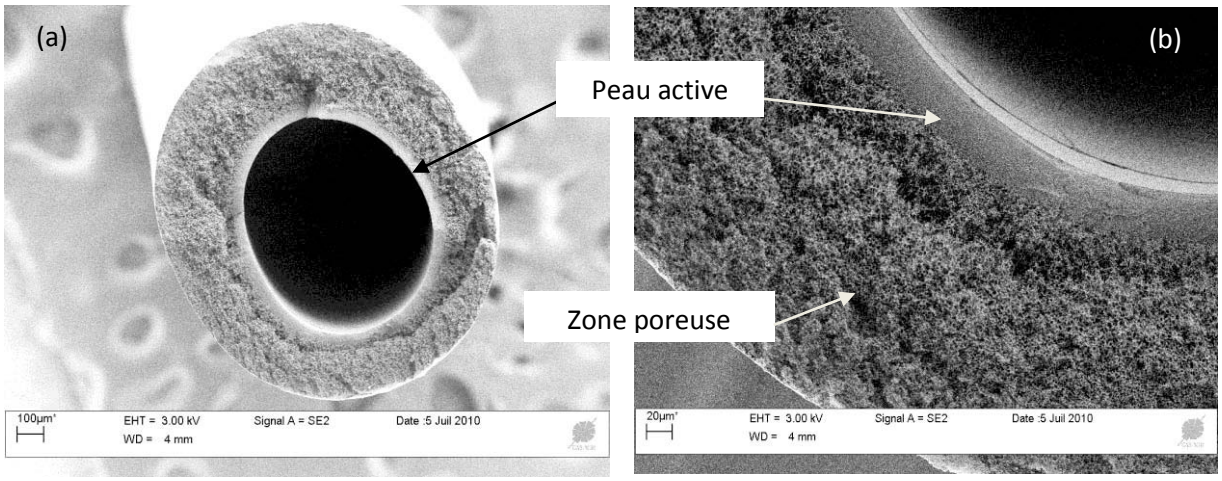


Figure I-9 : Images d'une fibre creuse x 50 (a) et x 250 (b) prises au microscope électronique à balayage

Les fibres creuses ont été développées à partir du travail de Loeb et Sourirajan sur les membranes asymétriques [17] au début des années 1960 en utilisant la méthode de précipitation par immersion. Cette méthode, aussi appelée inversion de phase, nécessite la préparation d'une solution constituée d'un ou plusieurs polymères ainsi que d'un ou plusieurs solvants miscibles. Cette solution est entrainée dans un bac contenant un non-solvant du ou des polymères utilisés ce qui va permettre la précipitation et la formation de la membrane. Un échange s'effectue entre le solvant et le non-solvant qui diffusent à contre sens l'un de l'autre et conduit à la formation de deux phases dans le polymère. La diffusion du non-solvant dans la solution de polymère va permettre la formation d'une zone du matériau dont la taille de pores est très faible et qui sera appelée « peau active ». Au fur et à mesure que le non-solvant va diffuser, il mettra de plus en plus de temps pour faire précipiter ce qui reste de polymère ce qui va conduire à la formation de zones de plus en plus poreuses. Ce type de membrane est utilisé pour filtrer aussi bien du gaz [18, 19] que de l'eau [20, 21] mais les porosités sont différentes en fonction du fluide filtré.

Les fibres étudiées dans le cadre de ce travail font environ 1,3 mm d'épaisseur et servent à filtrer de l'eau dans le sens interne-externe. Elles sont placées dans des « modules », aussi appelés « cartouches », qui sont conçus pour former un milieu très compact de fibres afin d'avoir un maximum d'échange par unité de volume et ainsi diminuer l'espace nécessaire à la mise en œuvre de ces modules [Figure I-10].

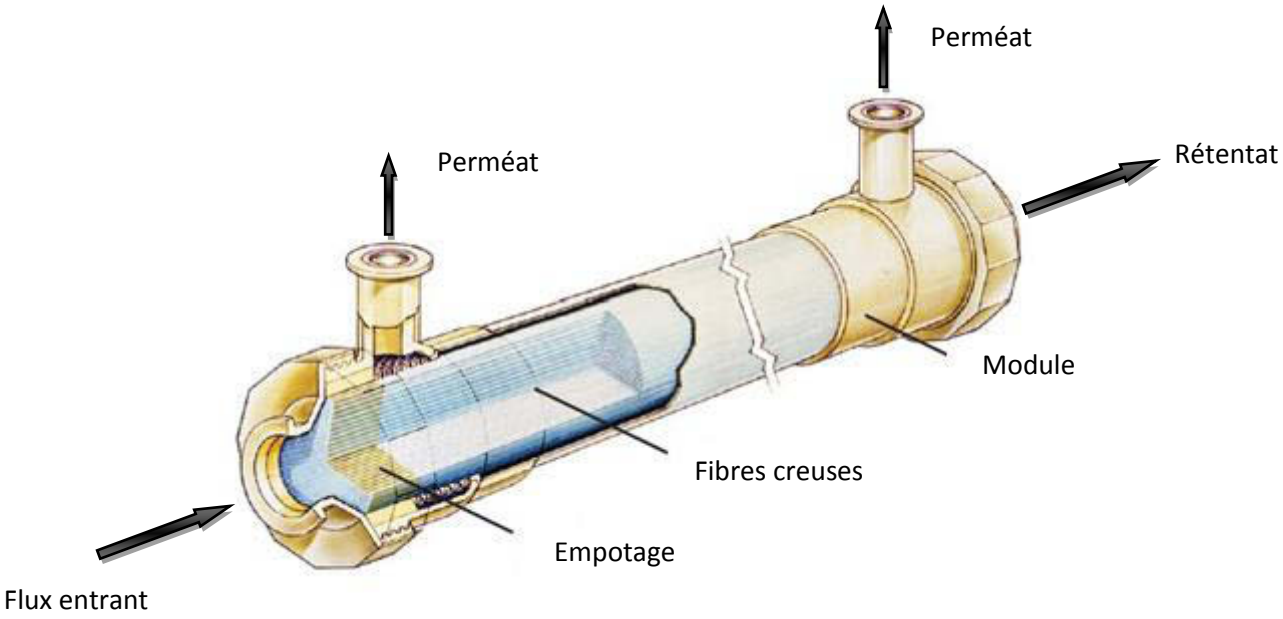


Figure I-10 : Module contenant plusieurs milliers de fibres creuses

Ces modules sont placés par dizaines dans les installations de filtration de manière à filtrer d'importants volumes d'eau quotidiennement [Figure I-11].

Figure I-11 : Image d'une installation de filtration d'eau utilisant des modules fibres creuses

A titre d'exemple, à Clay Lane (USA), la plus grande usine de traitement d'eau par ultrafiltration au monde en 2001 était capable de fournir 160 millions de litres d'eau potable par jour, ce qui représente la consommation journalière d'environ 750 000 personnes.
Les membranes planes sont quant à elles des membranes composites (avec support mécanique) [Figure I-12] utilisées dans des configurations dites spirales.

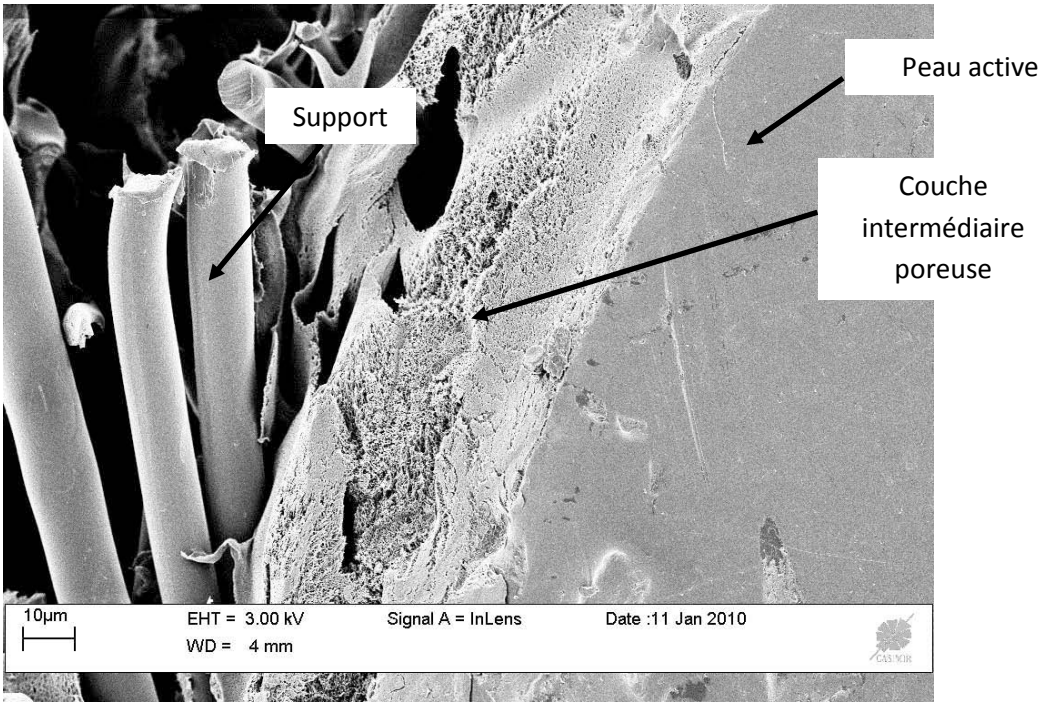


Figure I-12 : Image MEB (x 2000) d'une membrane plane composite utilisée dans les modules type spirales

Les modules spirales sont composés de membranes planes enroulées autour d'un axe collecteur. Les membranes sont placées dos à dos et collées entre elles sur les côté pour former ce qu'on appelle une feuille. Chaque feuille est séparée d'une autre par un espaceur de perméat. Ce dernier assure l'écoulement du perméat dans le tube collecteur qui se situe au centre du module. Les espaceurs sont en fait des promoteurs de turbulences enroulés autour du tube central (collecteur de perméat) et permettent l'écoulement du rétentat [Figure I-13].

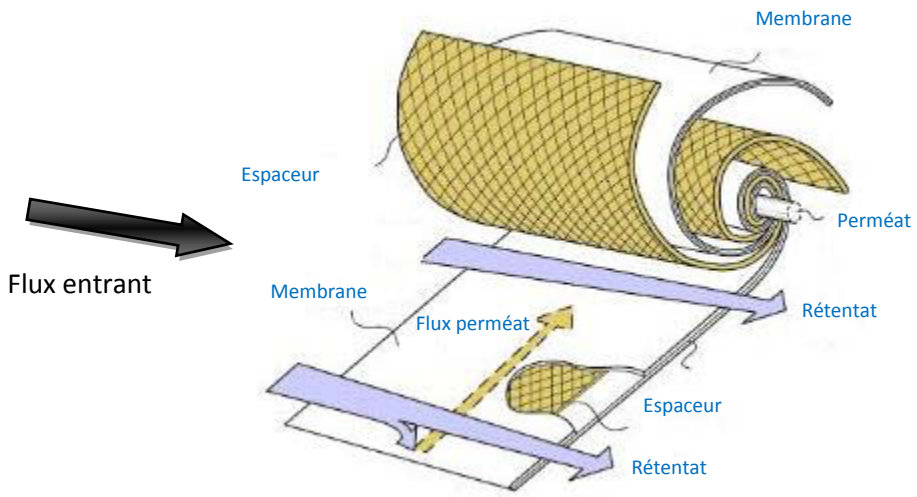


Figure I-13 : Schéma d'un module spiral

Le nombre de membranes enroulées est variable suivant les tailles de modules, les fabricants et les spécifications des installations. Ce type de membrane, très utilisé dans l'industrie laitière représentait en 1995 une surface de 150 000 m² dans le monde pour la seule application d'ultrafiltration de lait écrémé [13].

Chaque type de géométrie a son avantage comme on peut le voir dans le tableau ci-dessous [Tableau I-2] [22] :

Tableau I-2 : Avantages et inconvénients des différentes géométries de membranes

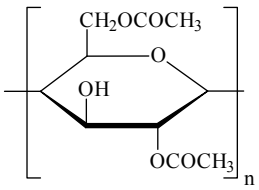
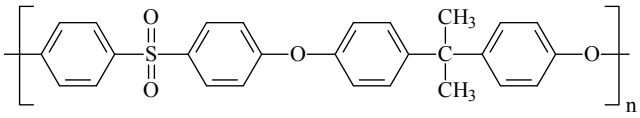
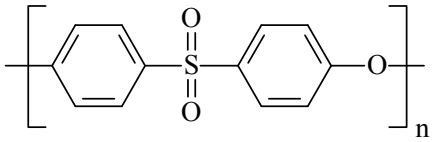
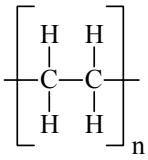
Géométrie	Avantage	Inconvénient
Plane	Possibilité de récupérer le perméat produit par chaque élément membranaire	Nettoyage *in situ* difficile Peu compact
Spirale	Compacité élevée, faible coût d'investissement	Prétraitement nécessaire, nettoyage *in situ* délicat
Tubulaire	Très peu d'exigences de prétraitement, nettoyage in-situ facilité	Consommation énergétique élevée, compacité limitée
Fibre creuse	Compacité élevée, faible consommation énergétique, faible coût d'investissement	Prétraitement nécessaire en mode interne-externe.

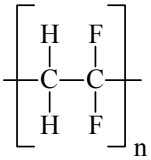
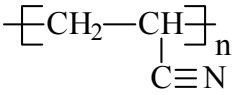
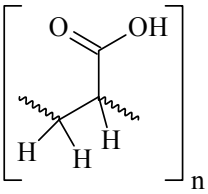
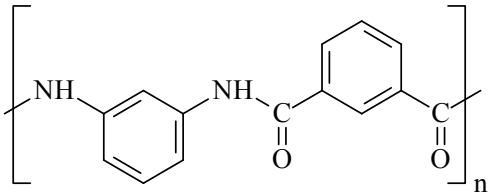
3.3 Les matériaux membranaires

Les membranes peuvent être soit minérales soit organiques. Les membranes minérales sont les moins répandues sur le marché et sont majoritairement faites en céramique. Elles ne nous intéressent pas dans cette étude qui concerne l'utilisation de membranes organiques.
Les matériaux utilisés sont assez variés et leur utilisation dépend des conditions de filtration auxquelles ils seront soumis.

Parmi les différents matériaux utilisés pour fabriquer les membranes polymères on peut citer : l'acétate de cellulose [17], le polysulfone (PSU) [2], le polyethersulfone (PES) [23], le polyamide (PA) [24], le polyethylene (PE) [25], le polyfluorure de vinylidène (PVDF), l'acide polyacrylique [26], le polyacrylonitrile [27], etc. [Tableau I-3]. Cette liste n'est pas complète mais donne un aperçu des nombreux matériaux utilisés et répertoriés dans certains travaux comme ceux de Lee et al. [28] et Petersen et al. [29] qui proposent une liste détaillée mais non exhaustive des matériaux utilisés dans le cas des membranes d'osmose inverse.

Tableau I-3: Nom et formule de différents polymères utilisés dans la fabrication de membranes planes

Nom	Formule chimique
Acétate de cellulose (AC)	
Polysulfone (PSU)	
Polyethersulfone (PES)	
Polyethylene (PE)	

Polyfluorure de vinylidène (PVDF)	
Polyacrylonitrile (PAN)	
Acide polyacrylique	
Polyamide aromatique (PA)	

Ces matériaux de base peuvent être associés à d'autres polymères pour conférer différentes propriétés chimiques à la membrane, comme par exemple l'hydrophilie. En effet, les matériaux membranaires sont souvent très hydrophobes pour éviter leur dissolution en cas de contacts prolongés avec des solutions aqueuses. Cependant un certain degré d'hydrophilicité est nécessaire pour permettre un meilleur passage du flux à travers la membrane, et il est courant de nos jours d'ajouter des polymères hydrophiles au polymère hydrophobe (qui reste très majoritaire). Ainsi les fabricants utilisent la polyvinylpyrrolidone (PVP), le polyethylèneglycol, (PEG) ou encore le polyethylèneoxyde (PEO) pour conférer de l'hydrophilie à la membrane [30].

Des greffages de fonctions chimiques sont également réalisés sur la peau de la membrane pour modifier ses propriétés comme l'hydrophilie, l'aptitude au colmatage, etc. Ces greffages sont réalisés par trois procédés différents : chimique [31], photochimique [32, 33] ou plasma [34]. La nature des greffons est très variable suivant l'effet recherché et le matériau traité.

Dans le cadre de ce travail, les polymères étudiés sont le polyethersulfone (PES), mélangé à de la polyvinylpyrrolidone (PVP) utilisée comme agent hydrophilisant et créant une couche de surface donnant ses propriétés de sélectivité à la membrane.

3.4 Caractéristiques de matériaux de filtration membranaire

Comme énoncé précédemment, les matériaux membranaires ne réagissent pas tous de la même façon lors de leur utilisation en filtration. En effet, lors de son utilisation, une membrane peut être soumise à des variations de pression (rétrolavage), à des agressions chimiques (variation de pH, nettoyage avec des oxydants, etc.) et à des colmatages dus à ce que contient le fluide filtré (bactéries, microorganismes, particules, etc.). Il est important de noter que les rétrolavages ne sont pratiqués que dans le cas de la filtration de l'eau avec les fibres creuses du fait des risques de décollement de la peau active dans les membranes planes si on inverse le flux.

Les caractéristiques de différents matériaux membranaires sont regroupées dans le tableau I-4.

Tableau I-4 : Comportement de divers matériaux membranaires lors d'une utilisation en filtration [35]

Matériau	Polyéthersulfone	Polysulfone	Acétate de cellulose	PA aromatiques	Polyacriliques	Matériaux fluorés
Stabilité thermique	Bonne jusqu'à 100°C	Bonne jusqu'à 80°C	Max 35°C	Bonne	Bonne	Très bonne
Tenue au pH	1 à 13	1 à 13	3 à 8	Bonne	Bonne	Très bonne
Adsorption	Bonne pour les protéines	Importante pour les protéines	Sensible aux microorganismes	Importante pour les protéines	/	/
Résistance au chlore	Bonne jusqu'à 200 mg L^{-1}	Bonne jusqu'à 200 mg L^{-1}	Max 50 mg L^{-1}	Très sensible	/	/
Résistance mécanique	Très bonne	Max 1,5 à 2 MPa	Sensibilité au compactage	Bonne	Limitée	/

Les membranes en polysulfone et polyéthersulfone sont très résistante que ce soit d'un point de vu chimique ou thermique tandis que les membranes en acétate de cellulose et en polyamide aromatiques sont plus fragiles notamment vis-à-vis de la tolérance au chlore.
La résistance mécanique des matériaux dépend également de leur géométrie. Les membranes planes spirales en PES ont une peau active très fine (≈ 30 µm) qui est peu résistante comparée à un matériau plus dense comme c'est le cas pour les fibres creuses.

4 Colmatage et nettoyages chimiques

Que ce soit pour l'eau ou le lait, la filtration des particules entraine le colmatage de la membrane. Ce colmatage occasionne des pertes de flux qu'il faut parvenir à restaurer par un lavage chimique. De plus la désinfection bactérienne est essentielle pour respecter la réglementation en vigueur. Le cycle colmatage/nettoyage peut changer les propriétés de sélectivité et de filtration de la membrane à la fois en colmatant les pores de celle-ci mais également en changement son potentiel électrique de surface [36-38].

4.1 Colmatage réversible et irréversible

Le colmatage est l'ensemble des phénomènes qui conduisent à la perte progressive des propriétés de filtration de la membrane, entrainant des baisses de perméabilité et de sélectivité.

La concentration de particules colmatantes s'établit suivant un profil de concentration avec un maximum à l'entrée des pores de la membrane. Cette concentration diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface de la membrane.

Le mécanisme de colmatage peut être divisé en 3 classes [39].

- Colmatage en profondeur des pores qui se retrouvent obstrués. Ce phénomène est favorisé lorsque les pores sont plus petits en profondeur qu'en surface
- Le dépôt de matière par convection de surface, qui est stabilisé dans le cas de la filtration tangentielle
- L'adsorption qui est très importante dans le cas de fluides contenant des matières organiques

Le colmatage est en partie réversible et peut être réduit grâce à l'utilisation du rétrolavage. Ce processus consiste à inverser le sens d'écoulement et donc à envoyer l'eau filtrée vers le rétentat pour que le flux décolle le gâteau. Ce dernier est alors renvoyé dans le circuit du rétentat dans le cas d'une filtration tangentielle, et on récupère alors une partie du flux perdu. Ce processus est un décolmatage physique ne permettant de s'affranchir que du colmatage dit réversible. Le colmatage irréversible est lui impossible à enlever physiquement et même l'utilisation d'ultrasons est inefficace une fois le colmatage établi [40]. Ce type de colmatage nécessite alors une action chimique ou enzymatique pouvant conduire à des modifications de la structure chimique et des propriétés de filtration de la membrane [41, 42]. Ces interventions

nécessitent l'arrêt de la production et sont donc un manque à gagner important pour les industriels qui veulent maximiser le temps d'utilisation.
Pour ces raisons, les industriels mettent souvent des agents oxydants/désinfectants en faible quantité lors du rétrolavage afin de limiter au maximum la formation de colmatage irréversible.

4.2 Les agents nettoyants

Les agents de nettoyage utilisés dans l'industrie sont très variés et doivent répondre à trois impératifs définis par Trägärdh en 1989 [43] :

- Détacher et dissoudre la matière colmatante
- Conserver la matière colmatante dans la dispersion et la solution
- Ne pas détériorer la membrane et les autres éléments du système

Les nettoyants utilisés dans les procédés membranaires sont :

- Les oxydants : hypochlorite de sodium, dioxyde de chlore, peroxyde d'hydrogène, métabisulfite, ozone.
    - Utilisés pour dissoudre les microorganismes mais ils sont très agressifs
- Les solutions alcalines : type hydroxydes, carbonates et phosphates.
    - Très utilisées pour nettoyer les colmatages de protéines
- Les solutions acides : nitrique, phosphorique
    - Utilisées pour détruire les matières inorganiques et les précipités
- Les enzymes
    - Utilisées pour les membranes sensibles aux agents chimiques et au pH
- Les tensio-actifs : anionique (savons, sulphates, sulphonates), cationique (ammonium quaternaire), non ionique (oxyde d'éthylène)
    - Utilisés pour éliminer la matière organique hydrophobe [44]
- Les agents complexants : EDTA
- Les lessives qui mélangent agent complexants, alcalins, phosphates.

Les membranes réagissent toutes différemment à ces agents nettoyants en fonction du matériau qui les compose et un bon nettoyage est essentiel pour maintenir une bonne production [45]. Ceci est repris dans le tableau I-5 qui montre les seuils de tolérance des matériaux membranaires en fonction du produit utilisé.

Tableau I-5 : Compatibilité des produits de désinfection avec les matériaux membranaires [13]

	Chlore (mg L^{-1})	Eau oxygénée (%)	Acide peracétique (%)	Aldéhydes (%)	Metabisulfite (%)
Acétate de cellulose	< 50	0,3	0,3	/	0,5
Polyamide	0	0		5	0,5
Polysulfone	< 200	0,3	0,3	1	0,5
Difluorure de polyvinyle	< 350	/	/	/	/

Dans le cadre de cette étude nous nous concentrerons sur l'utilisation de chlore pour le nettoyage des membranes.

4.3 Le chlore dans la désinfection

4.3.1 *Généralités*

Le chlore a été découvert en 1774 par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele, puis, en 1777, le chlore est étudié par le chimiste français Claude louis Berthollet qui lui découvre des propriétés d'agent de blanchiment. C'est à partir de là que débute la production de la célèbre « eau de javel », qui est en fait de l'hypochlorite de potassium, et qui sera essentiellement utilisée comme décolorant. Ce n'est qu'en 1820 que le pharmacien français Antoine Germain Labarraque va étudier les propriétés désinfectantes du chlore et qu'il mettra au point la « liqueur de Labarraque » qui est de l'hypochlorite de sodium. Le potassium de l'eau de javel sera alors définitivement remplacé par le sodium, sans que le nom ne soit changé.

La première utilisation attestée du chlore pour traiter l'eau remonte à 1897 en Angleterre après une épidémie de typhoïde dans le Kent

Et c'est au début du XXème siècle que commence l'utilisation régulière de chlore pour désinfecter l'eau. Les premières installations connues sont celles d'Ostende (Belgique, 1903), Lincoln (Angleterre, 1904), Jersey-city et Chicago (Etats-Unis, 1908). Cette pratique finit par se généraliser après la première guerre mondiale [46], et la mise au point de la verdunisation,

qui est un procédé de chloration de l'eau mis au point par l'ingénieur français Philippe Bunau-Varilla, en septembre 1916 lors de la bataille de Verdun [47].

4.3.2 *Les espèces chlorées dans l'eau de javel*

L'eau de javel utilisée pour la désinfection est un milieu complexe dont la composition dépend du pH et de la température [48]. L'hypochlorite de sodium (NaOCl) réagit avec l'eau par la réaction suivante :

$$NaOCl + H_2O \longrightarrow NaOH + HClO \qquad \text{(I-1)}$$

L'acide hypochloreux (HClO) va alors se dissocier dans l'eau pour former l'ion hypochlorite (ClO^-) associé suivant un équilibre acido-basique :

$$HClO \rightleftharpoons H^+ + ClO^- \qquad \text{(I-2)}$$

Cet équilibre a une constante de $3{,}3.10^{-8}$ à 20°C ainsi qu'un pKa de 7,5 à 25°C.
L'ion hypochlorite réagit avec l'eau pour former des ions chlorure (Cl^-) et du dioxigène (O_2) selon la réaction suivante :

$$2ClO^- + 2H_2O \longrightarrow 2Cl^- + O_2 + 2H_2O \qquad \text{(I-3)}$$

C'est une réaction lente mais c'est elle qui impose une limite de durée de vie à l'eau de javel. Cette limite est d'environ un an pour une solution commerciale qui, après ce délai, n'est plus assez efficace pour être utilisée comme désinfectant.
De plus, en fonction du pH, les protons vont réagir avec l'acide hypochloreux et les ions chlorure pour former du dichlore (Cl_2) selon la réaction suivante, avec un pK de 3,4:

$$HClO + 3H^+ + Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O \qquad \text{(I-4)}$$

Les espèces chimiques présentes dans l'eau de javel se répartissent en fonction du pH comme représenté sur la figure I-14.

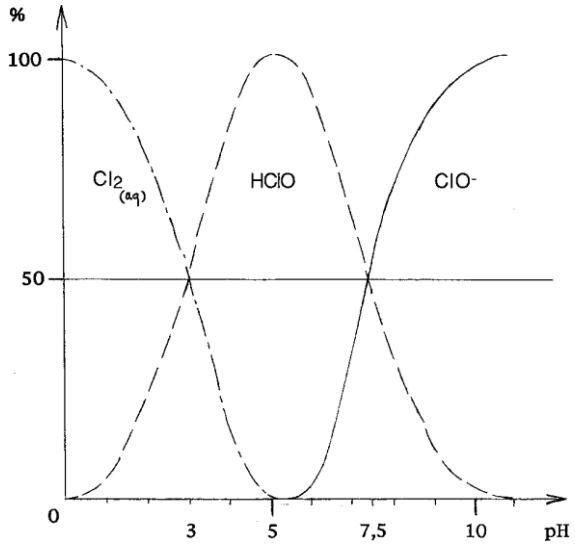


Figure I-14 : Evolution de la proportion des espèces chlorées en fonction du pH à température ambiante

Dans la littérature il est commun de désigner par chlore libre total (CLT) la somme des espèces Cl_2/HClO/ClO^- présentes dans le milieu.

Cependant il y a encore d'autres espèces qui se forment en fonction de la température. En effet, l'ion hypochlorite se dismute à des températures supérieures à 40°C en ion chlorure et ion chlorate, d'où la nécessité de ne surtout pas procéder à une élévation de température si l'on ne veut pas créer de nouvelles espèces car la réaction est irréversible:

$$3\,ClO^- \longrightarrow 2\,Cl^- + ClO_3^- \qquad \text{(I-5)}$$

D'après Holst [49] l'eau de javel contient des radicaux hydroxyles [$^{\bullet}OH$], et Wienk et al. [50] reprend cette hypothèse dans ses travaux pour expliquer que les réactions qui se produisent en permanence dans l'eau de javel font aussi intervenir des radicaux selon les réactions suivantes :

$$HClO + ClO^- \longrightarrow ClO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH + Cl^- \quad \text{(I-6)}$$

$${}^{\bullet}OH + ClO^- \longrightarrow ClO^{\bullet} + HO^- \quad \text{(I-7)}$$

$$ClO^{\bullet} + ClO^- + HO^- \longrightarrow 2Cl^- + O_2 + {}^{\bullet}OH \quad \text{(I-8)}$$

Ce qui donne en combinant les trois réactions représentées ci-dessus :

$$HClO + 3\,ClO^- \longrightarrow 3\,Cl^- + ClO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH + O_2 \quad \text{(I-9)}$$

En comparant cette réaction avec la figure I-14, il apparait que la production maximale de radicaux se produit pour une valeur de pH proche de 8.

Fukatsu et al. [51] propose d'autres réactions conduisant à la formation de radicaux dans l'eau de javel :

$$HClO \longrightarrow {}^{\bullet}OH + Cl^{\bullet} \quad \text{(I-10)}$$

$$HClO + Cl^{\bullet} \longrightarrow {}^{\bullet}OH + Cl_2 \quad \text{(I-11)}$$

Ce qui donne, en sommant les deux équations :

$$2\,HClO \longrightarrow 2\,{}^{\bullet}OH + Cl_2 \quad \text{(I-12)}$$

Enfin, HClO peut réagir avec les composés organiques présents dans l'eau pour former des chloramines qui sont indésirables dans les produits alimentaires. En effet les chloramines sont responsables d'odeurs et de gouts particulièrement désagréables.
La réaction mise en jeu dans le cas de l'urée est la suivante :

$$NH_2CONH_2 + 2\,HClO \longrightarrow 2\,NH_2Cl + CO_2 + H_2O \quad \text{(I-13)}$$

Si la concentration en HClO est suffisamment élevée, on peut avoir également la réaction suivante :

$$NH_2CONH_2 + 4\,HClO + 2H^+ \longrightarrow 2\,NH_2Cl_2 + CO_2 + 3H_2O \quad \text{(I-14)}$$

En conclusion, il apparaît que l'eau de javel est un milieu complexe dont la composition varie en fonction des conditions d'usage.

Dans le cadre de ce travail de travail nous ne nous intéresserons qu'aux espèces présentes à des pH supérieurs à 7 car ce sont les conditions d'utilisation de l'eau de javel avec les membranes.

5 Impact de différents nettoyants/désinfectants sur le vieillissement des matériaux polymères

Le vieillissement est un phénomène d'évolution lent mais irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques, ou de la combinaison de plusieurs de ces causes.

Le vieillissement peut être de deux types, physique ou chimique. Ces deux types de vieillissement sont très différents et il est donc nécessaire de bien les distinguer. Le vieillissement chimique implique une modification de la structure chimique des composés tandis que le vieillissement physique implique un changement de configuration ou de composition du matériau (ajout d'adjuvants, nanocomposites, etc.)

Fayolle et al. [52] classe les processus ce vieillissement de la façon suivante :

Tableau I-6 : Principaux types de processus de vieillissement et leurs couplages

	Pas d'interaction avec l'environnement	**Interaction avec l'environnement**	**Couplage physico chimique**	**Couplage mécanique + physico chimique**
Vieillissement physique	-Relaxation structurale -Migration d'adjuvants	-Adsorption de solvants	-Extraction d'adjuvant en milieu liquide	-Choc hygrothermique -« Stress-cracking » [53][
Vieillissement chimique	-Vieillissement thermique anaérobique	-Thermooxydation -Photochimie -Radiochimie -Biochimie -Réactif chimique	-Vieillissement chimique avec perte de stabilisants -Vieillissement chimique + plastification	-Couplage fissuration/oxydation Vieillissement sous contrainte -Couplage fissuration/vieillissement chimique
Vieillissement mécanique	-Fluage/relaxation -Fatigue -Usure			

On voit donc d'après le tableau I-6 qu'une multitude de facteurs peuvent entrainer la dégradation d'un matériau, et dans le cadre de cette étude, nous nous concentrerons sur les vieillissements de type chimique impliquant une interaction avec l'environnement ainsi que des couplages mécaniques. En effet, les membranes rencontrent au cours de leur utilisation des contraintes mécaniques (flux, pression) ainsi que des vieillissements chimiques (lavage chimiques) au cours de leur utilisation.

5.1 Différents agents nettoyants chlorés et leur impact sur le vieillissement des matériaux polymères

Les différents agents nettoyants, énumérés en 4.2, ont chacun leur utilisation propre. Dans le cadre de cette étude, nous allons nous limiter aux composés chlorés qui sont utilisés à la fois pour la désinfection et le décolmatage des membranes. Le dioxyde de chlore et l'hypochlorite de sodium sont les principaux agents chlorés utilisés pour nettoyer et désinfecter.

Les publications sur l'action du chlore sur les matériaux polymères sont récentes et ont commencé à voir le jour à partir du début des années 1990.

Il a été montré que le dioxyde de chlore, oxydant beaucoup plus agressif que l'hypochlorite de sodium [54], ne s'attaque pas dans un premier temps au matériau polymère (le polyéthylène dans ce cas) mais aux antioxydants que ce dernier contient [55]. Ces études sont en contradiction avec les résultats de Rice et al. [56] qui montrent que la réactivité du dioxyde de chlore sur les hydrocarbures saturés est strictement nulle. Un résultat similaire a été publié pour les oléfines aliphatiques [57]. Cependant Yu et al. [58] confirment l'oxydation du polyéthylène au contact du dioxyde de chlore après la consommation des antioxydants de type phénolique qu'il contient. L'oxydation du matériau se faisant dans la phase amorphe du polymère, ils constatent une augmentation de la cristallinité.

L'hypochlorite de sodium est un cas particulier et très complexe qui sera détaillé ci-après pour comprendre ses effets.

5.2 Effet de l'hypochlorite de sodium sur les matériaux polymères

L'effet de l'eau de javel sur les matériaux polymères a été étudié dans le cas de deux applications industrielles. La première est la chloration des eaux de consommation qui sont livrées au consommateur par des tuyauteries en polyéthylène ou polybutène [59, 60]. La seconde concerne les membranes de filtration qui sont nettoyées et décolmatées avec de l'eau de javel [61, 62].

5.2.1 *Effet sur les polymères utilisés dans les canalisations d'eaux: polyéthylène, polybutène et polyphenylènesulfide*

Plusieurs expériences ont montré que l'eau chlorée pouvait causer des fissures au sein de matériaux polymères tels que le polyéthylène [63-65]. Dear et al. [65] ont mis en évidence la détérioration de tubes en polyéthylène (PE) au contact de la javel. Ils ont suggéré que l'oxydation commence probablement par une consommation des antioxydants contenus dans le PE. Ils ont également observé une dégradation de la face interne du matériau (en contact avec la javel) ainsi qu'une diminution de la masse molaire du PE et la présence de craquelures dans l'épaisseur.

Les antioxydants présents dans le matériau diffusent jusqu'à la surface pour finalement réagir avec l'eau de javel qui n'a que peu de contact avec un matériau hydrophobe comme le PE. C'est cette diffusion à l'interface qui permet ensuite à la javel de diffuser à son tour dans le matériau [66]. Cette observation est confirmée par Whelton et al. [60] qui ont mis en évidence l'adsorption d'eau dans le PE au cours de l'oxydation de ce dernier.
Hassinen et al. [67] ont également étudié les effets de l'eau de javel sur le PE à pH 6,45 et à 25°C avec 3 ppm de chlore libre total (CLT). Leur étude met en évidence l'augmentation de cristallinité du PE qui passe de 66 % à 73 %, voire 84 % dans certains cas. Le système qu'ils ont étudié était stabilisé avec des antioxydants phénoliques et phospites qui ont été rapidement consommés avant que le PE ne soit oxydé. Enfin, d'après leurs calculs, seule la phase amorphe du polymère est dégradée à hauteur d'environ 50 %.

Enfin Castillo Montes et al. [68] ont montré que l'oxydation du PE était limitée à la surface du matériau (< 200 µm) et que cette oxydation conduisait à la formation de produits

hydroxylés (-OH) et de liaisons éther C-O-C qui servent d'indicateur de l'oxydation du PE. De plus, comme Colin et al. [55], ils ont montré que l'oxydation est un phénomène qui touche le matériau qu'une fois que les antioxydants de ce dernier sont consommés.
Le polybutène a également été étudié et bien que sa résistance thermique soit très bonnes (ce qui est important pour le transport d'eau chaude) [69-71] , les travaux de Lundbäck et al. [59] sur le polybutène ont confirmé sa réactivité vis-à-vis de l'eau de javel. Les résultats observés sur le polyéthylène sont proches en ce qui concerne la consommation des antioxydants à l'interface liquide/matériaux après leur diffusion. De plus, les mesures qu'ils ont réalisées à des teneurs en chlore variant entre 0,5 et 3 ppm ont montré que la cinétique de dégradation du polymère était beaucoup plus sensible à la concentration en chlore que ne l'est la consommation d'antioxydants. Enfin, même une concentration très faible de 0,5 ppm en chlore libre total (CLT) entraine une perte significative des propriétés du matériau.

Des travaux sur l'action de l'eau de javel sur le poly(1,4-phenylene sulfide) (PPS) (Figure I-15) ont également été réalisés par Zebger et al. [72] et ont mis en évidences la fragilité de ce matériau face à l'action oxydante de l'eau de javel.

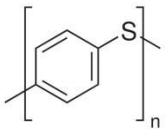


Figure I-15 : Structure du poly(1,4 phenylene sulfide) (PPS)

Les résultats indiquent que les espèces Cl_2 et HClO sont les plus réactives vis-à-vis de la structure du PPS et conduisent à l'oxydation de la fonction sulfure en sulfoxyde et sulfone. Ces auteurs émettent également l'hypothèse d'une ouverture de cycle. Ils insistent également sur le fait que le PPS est beaucoup plus sensible que le polyamide ou encore le polystyrène.

5.2.2 *Effets sur les polymères utilisés dans la fabrication des membranes*

Comme décrit en 3.3, les matériaux membranaires sont très nombreux et établir leur liste exhaustive est très difficile. Les méthodes de fabrications de membranes sont en constantes évolutions pour arriver à leur conférer des propriétés particulières de résistance, de

sélectivités, etc. [73-75] et certains matériaux, très répandus comme les polyamide aromatiques, utilisés dans les membranes d'osmose inverse [76, 77], ou le polysulfone et le polyéthersulfone, utilisés dans les membranes d'ultrafiltration [78, 79], ont fait l'objet d'études concernant leur résistance aux agents nettoyants et notamment l'eau de javel [4, 80-82].

5.2.2.1 Membranes en polyamide

L'exemple des membranes en polyamide 6.6 est intéressant car il montre un polymère très sensible au contact de l'eau de javel. Glater et al. [83, 84] ont démontré que la présence de chlore sur l'azote de la fonction amide, qu'elle soit aliphatique ou aromatique, peut provoquer des déformations de la chaine linéaire ou bien des coupures de liaisons chimiques. Ils ont aussi mis en évidence le déplacement des liaisons hydrogènes intermoléculaire à intramoléculaire ce qui cause une importante déformation de la chaine. Cependant, Soice et al.[85, 86] ont proposé que la principale cause de perte de performance des membranes n'est pas causée par les coupures de chaînes au sein de la matrice en polyamide mais par la séparation physique entre la membrane en polyamide et son support en polysulfone. Avlonitis et al. [87] ont suggéré que la diminution du nombre de liaisons intermoléculaires a un effet sur la transition d'une forme cristalline vers une forme amorphe qui est bien plus réactive comme décrit précédemment. Enfin, Singh et al. [88] montrent que la perte de viscosité d'une chaine polyamide linéaire est dûe à des coupures de chaines. Ceci entraine d'importantes pertes de propriétés pour ces membranes dont l'usage est recommandé pour des concentrations en chlore inférieures à 0,1 ppm.

Pour contrer l'effet dégradant du chlore, des études ont été faites pour proposer des solutions de modifications sur les membranes en polyamides comme par exemple le revêtement d'une couche chloro-résistante sur le polyamide. En dehors de cette préconisation il est important de respecter des conditions d'utilisation précises, comme ne pas travailler à pH acide et rester à des concentrations toujours très faibles en chlore (< 0,1 ppm) [41].

5.2.2.2 Membranes à matériaux mixtes : polymère/PVP

Comme expliqué en 3.3, l'ajout d'un second polymère hydrophile à un polymère hydrophobe permet de conférer à la membrane plus d'affinité à l'eau et donc de permettre un meilleur flux à travers elle. Ceci permet également de minimiser le colmatage [89-91], cependant ces polymères peuvent aussi réagir avec l'eau de javel.

Les travaux de Roesink et al. [92] sont cités comme référence par Wienk et al. [50] pour expliquer un phénomène particulier lors du contact d'un mélange polyétherimide/polyvinypyrrolidone (PEI/PVP) avec de l'eau de javel.

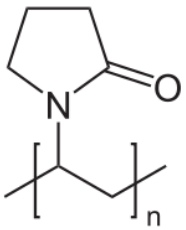


Figure I-16 : Unité de répétition de la polyvinylpyrroldione

D'après ces travaux, la quantité de PVP présente dans la membrane diminue au cours du contact et on observe une augmentation du flux la traversant. Les auteurs ont émis deux hypothèses pour expliquer le départ de PVP dans ce mélange. La première serait des coupures de chaines au sein de la PVP, qui seraient confirmées par une baisse de la viscosité. La seconde hypothèse serait une ouverture du cycle pyrrolidone de la PVP, entrainant une perte d'affinité entre polymère majoritaire de la membrane et la PVP. Cette dernière serait alors plus facile à éliminer lors d'un lavage.

L'élimination de la PVP lors d'un contact avec l'eau de javel a été mentionnée par plusieurs auteurs qui ont tous caractérisé une augmentation importante de la perméabilité des membranes après traitement [93-96] [Tableau I-7].

Tableau I-7 : Augmentation de perméabilité et conditions opératoires pour différentes matrices polymères contenant de la PVP

Matrice	Taux de PVP (% massique)	Concentration en hypochlorite de sodium (ppm)	pH	Coefficient d'augmentation de perméabilité
PES/PVP [50]	4,6 %	4000	11,5/6,9/3,9	1,3
PEI/PVP [93]	20 % et 50 %	4000	NC	1 à 10
AC/PVP [96]	5 %	200	7 et 11,5	3 et 4 à 5,4
PAN/PVP [95]	12 %	5000	NC	1,7 à 2,6
PSU/PVP [94]	5 %	2400	7,4	7 à 9

Cette augmentation du flux a été expliquée par Wolff et al. [96] qui ont caractérisé la taille des pores d'une matrice PSU/PVP et remarqué une augmentation de 0,76 à 1,58 nm avant et après 1 heure de traitement à l'eau de javel (eau de javel à 4 %, pH non précisé).

Wienk et al. [50] ont étudié un mélange PES/PVP et les influences du lavage à l'hypochlorite de sodium (3000 ppm). Ces travaux sont cités en référence par l'ensemble des auteurs travaillant sur ce sujet. Ils ont étudiés l'oxydation de la PVP au contact de l'hypochlorite de sodium à trois pH (11,5/6,9/3,9) et ont mis en évidence la formation de groupements carbonyles à tous les pH mais avec une plus grande quantité à pH 6,9. De plus, ils ont mis en évidence l'ouverture du cycle pyrrolidone et ont déterminé que cela représentait environ 1 % de la quantité de PVP totale. Enfin, ils ont également montré la diminution de la masse moléculaire de la PVP mais avec une plus grande évolution à pH 11,5 cette fois. Ceci prouve la réactivité importante de la PVP avec l'hypochlorite de sodium à tous les pH, mais avec des processus différents dans chaque cas. Les mécanismes proposés sont d'origine ionique pour l'ouverture de cycle et radicalaire en ce qui concerne les coupures de chaînes [Figure I-17 et I-18].

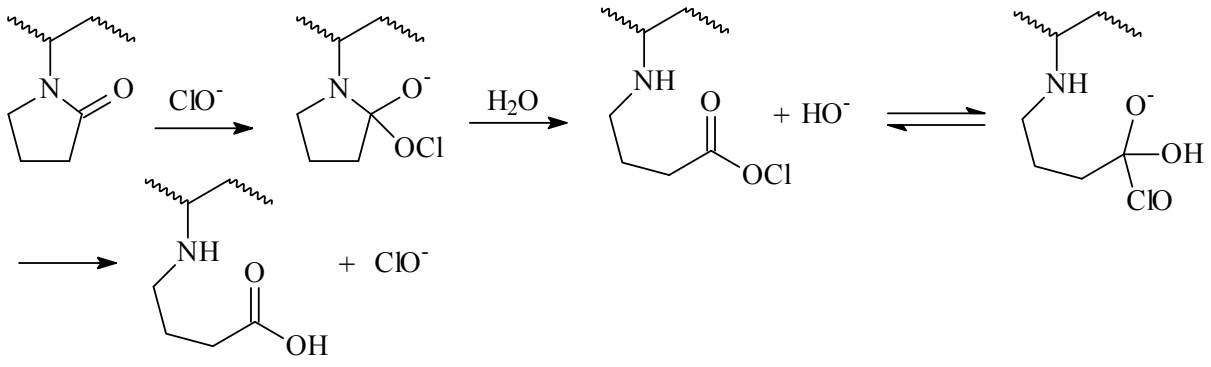


Figure I-17 : Mécanisme réactionnel d'ouverture du cycle de la PVP par voie ionique

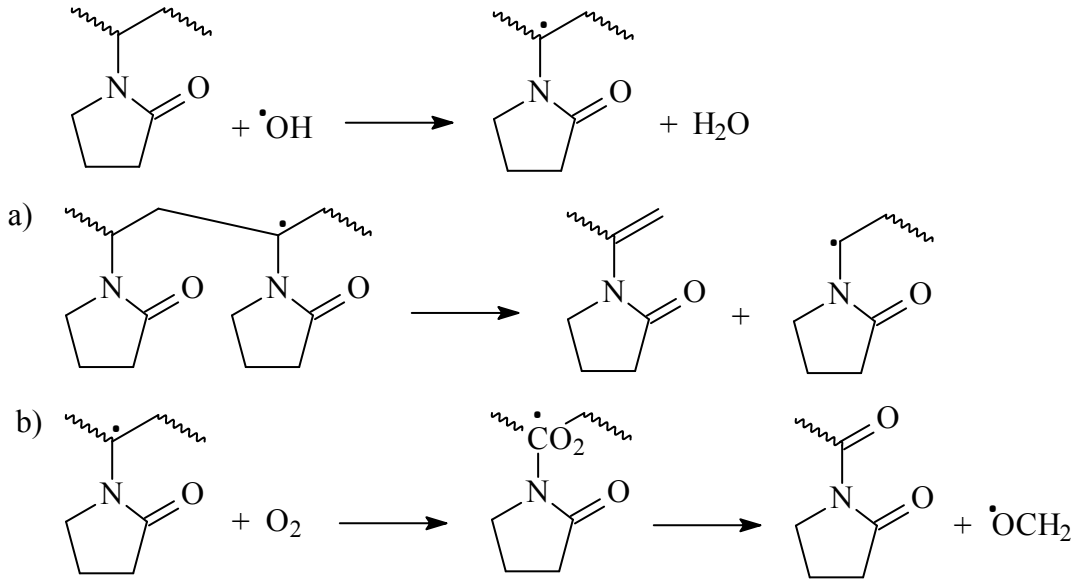


Figure I-18 : Mécanismes radicalaire de coupure de chaîne de la PVP

Ces mécanismes sont dépendants de la masse molaire du polymère utilisé. Ce résultat a été mis en avant par Jung et al. [95] qui montrent que plus le polymère utilisé pour hydrophiliser la membrane est de haut poids moléculaire, plus il est sensible à l'action de l'eau de javel. Ceci a été démontré une nouvelle fois sur de la PVP au sein d'une matrice en polyacrilonitrile.

5.2.2.2.1 Membranes en polysulfone (PSU)

Le PSU est un polymère qui a été étudié par plusieurs auteurs pour comprendre son évolution au contact de l'eau de javel. Sa stabilité thermique est importante jusqu'à environ 500°C mais il est chimiquement oxydable comme l'ont prouvé les travaux de

Benavente et al. [97] qui ont montré une augmentation de la perméabilité de membranes PA/PSU après traitement à l'acide nitrique, chlorhydrique et à l'hydroxyde de sodium.

Qin et al. [94] ont été les premiers à travailler sur le PSU mélangé à la PVP pour en étudier le vieillissement au contact de l'eau de javel. Les membranes étudiées contenant 5 % de PVP ont été mises au contact de solutions à 2000, 4000 et 6000 mg L^{-1} pendant 48 h à un pH de 11,5. Comme énoncé précédemment, une augmentation du flux a été observée (entre 4 et 5,4 fois) et le diamètre des pores a augmenté. Cette observation, confirmée par Wolff et al. [96], montre la nécessité de faire des analyses mécaniques et chimiques plus approfondies pour comprendre l'impact de l'oxydation/disparition de la PVP lors du vieillissement.

Ce travail sur l'évolution de la chimie des membranes PSU/PVP a été en partie réalisé par Wolff et al.[96] qui ont effectué des analyses chimiques sur des membranes avec l'étude du potentiel zéta et par spectroscopie de photo électrons X (XPS). Les analyses XPS ont montré une baisse identique de la proportion d'atomes d'azote, que ce soit après 1 h ou 14 h de traitement dans une solution d'eau de javel à 4 %. Un léger excès d'oxygène a également été mis en évidence ce qui laisse supposer la formation de groupes $-COO^-$ selon les auteurs. Quant au potentiel zéta, il évolue de -1.0 mV à -12.0 mV ce qui prouve qu'une charge négative se développe sur la membrane d'une part et d'autre part confirmerait la présence des fonctions $-COO^-$ évoquées précédemment.

D'autres caractérisations ont été réalisées par Rouaix et al. [2] avec notamment des analyses par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) après 128 jours de contact d'une membrane PSU/PVP avec de l'eau de javel à 100 ppm et un pH de 8. Les résultats montrent une diminution de la masse molaire du PSU qui passe de 78 kg mol^{-1} à 52 kg mol^{-1}, caractérisant des coupures de chaîne. Cette évolution a un impact important sur les propriétés mécaniques de la membrane et son élongation à la rupture relative (par rapport à la valeur initiale) montre une perte de près de 80 % après 4 jours à pH 8 et 10 tandis qu'elle est de 50 % à pH 7. Cette étude a ainsi mis en évidence l'influence du pH sur l'évolution des propriétés mécaniques des membranes qui sont plus importantes à un pH compris entre 8 et 10 qu'à pH 7 et pH 12.

Les résultats sur les coupures de chaine du PSU ont été confirmés par Gaudichet-Maurin et al. [61] qui font la supposition d'un mécanisme de réaction radicalaire pouvant impliquer soit le groupe sulfone soit le groupe isopropyle du PSU [Figure I-19 et I-20]. Cette étude a été faite

sur une membrane PSU/PVP ainsi que sur un film de PSU seul. Les évolutions de masse molaire des deux échantillons étant sensiblement identiques, les auteurs en concluent que la PVP ne joue pas de rôle majeur dans la dégradation chimique du PSU.

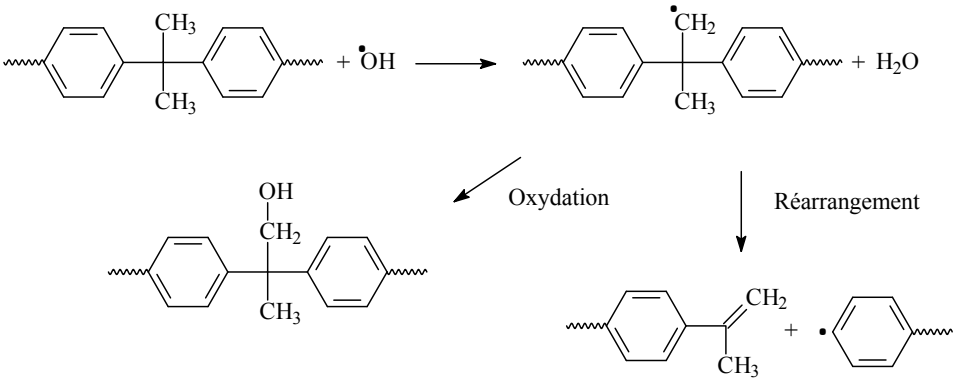


Figure I-19 : Mécanisme d'oxydation/coupure radicalaire proposé pour le PSU au niveau du groupement isopropyle

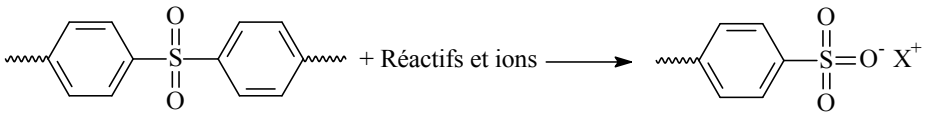


Figure I-20 : Réaction de coupure de chaines proposée pour le PSU au niveau du groupement sulfone

Pour essayer de comprendre l'influence des radicaux lors de l'oxydation du PSU, Causserand et al. [1] ont travaillé à un pH compris entre 8 et 10 qui, d'après le diagramme des espèces et les réactions expliquées en 4.3.2, est celui qui doit correspondre à la présence de radicaux. Des mesures d'élongation à la rupture sur des membranes PSU/PVP immergées avec 400 ppm de CLT ont montré que la perte de propriétés mécaniques était sévèrement diminuée en utilisant un piège à radicaux comme le tertiobutanol. Ainsi après 4 jours d'immersion, l'échantillon sans tertiobutanol perd près de 80 % de ses propriétés d'élongation à la rupture tandis que la présence de tertiobutanol réduit cette perte à environ 20 %. Enfin, les auteurs ont accéléré la production de radicaux par l'ajout de fer ou de cuivre, qui par une réaction de type Fenton, produit des radicaux $^{\bullet}OH$ ou $ClO^{\bullet}$ à partir de HClO selon les réactions suivantes :

$$Cu^{2+} + HClO \longrightarrow Cu^{+} + ClO^{\bullet} + H^{+} \qquad \text{(I-15)}$$

$$Cu^{+} + HClO \longrightarrow Cu^{2+} + {}^{\bullet}OH + Cl^{-} \qquad \text{(I-16)}$$

Cette réaction est identique en remplaçant Cu_2^+ par Fe_3^+ et Cu^+ par Fe_2^+ et met encore en évidence le rôle important des radicaux puisque la perte des propriétés mécaniques a été amplifiée par la présence de fer ou de cuivre. En comparant un échantillon avec et sans cuivre/fer on constate une perte des propriétés mécaniques qui passe de 50 % à 80/90 % après 4 jours à 130 ppm, pH = 7 avec Fe/Cu.

5.2.2.2.2 Membrane en polyéthersulfone

Un autre polymère fréquemment employé dans la fabrication des membranes de filtration est le PES. Ce dernier a une grande stabilité thermique et chimique bien qu'il puisse réagir avec des composés aromatiques polaires ou des solvants halogénés [98].

En même temps que leur travail sur la PVP, Wienk et al. [50] ont étudié les effets de l'eau de javel sur le PES et ont vu que ce dernier ne réagissait pas à des pH de 11,5 et 6,9. Cependant, une réaction est observée à pH = 3,3 avec un changement de distribution des masses molaires observé en SEC et la détection d'une large fraction de masse molaire élevée attribuée à des réactions de réticulation .

Comme pour le PSU, la PVP joue un rôle important dans le mélange PES/PVP et Qin et al. [99] ont une nouvelle fois démontré cela. Leur étude de l'influence d'un lavage à l'hypochlorite de sodium, juste après fabrication de fibres creuses PES/PVP, montre une augmentation importante du flux d'un facteur 1,5 à 5 en fonction de la solution étudiée. De plus, les analyses MEB confirment un élargissement de la taille des pores ainsi qu'une diminution de l'épaisseur de la peau active qui passe de 1,5 à 0,5 µm. Ces résultats ont été confirmés par plusieurs auteurs [81, 100]

Cette sensibilité à l'oxydation de la PVP n'est pas limitée à l'eau de javel comme l'a montré Bégoin et al. [4] après des traitements en milieu acide (HNO_3) et alcalin (NaOH) de membranes spirales PES/PVP servant à filtrer du lait. Les caractérisations faites au MEB ont montré d'importantes craquelures sur toute la surface de la membrane.

Arkhangelsky et al. [100] ont étudié l'effet des lavages chimiques à l'eau de javel (150 mg L^{-1}, pH = 7,2) sur des membranes en polyéthersulfone par d'autres techniques (XPS, IR-ATR) pour mieux caractériser le vieillissement chimique du PES. Les analyses XPS

montrent une fixation de chlore, une baisse de concentration de l'oxygène et une augmentation du soufre et du carbone. Ce résultat a été attribué à une rupture de la liaison Ph-S du PES qui entrainerait des coupures de chaînes et la formation de groupements $PhSO_3^-$ basé sur un mécanisme proposé par Kice et al. [101] et adapté au PES par Arkhangelsky et al. [Figure I-21] :

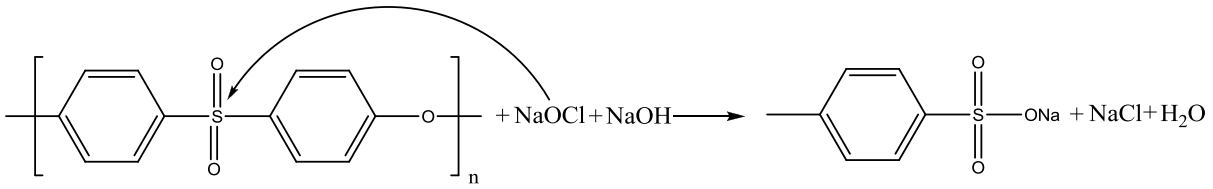


Figure I-21 : Mécanisme de coupures de chaine du PES proposé par Arkhangelsky et al.

Ceci serait confirmé sur les spectres IR par la diminution de l'intensité de la bande attribuée à la liaison C-S à 1485 cm^{-1} qui serait caractéristique de cette coupure de chaine.

Allant également dans le sens de cette hypothèse, les mesures d'élongation à la rupture indiquent une baisse du module d'Young qui passe de 130 à 90 MPa et l'élongation à la rupture passe de 4,55 % à 3,85 %. Cependant il est important de noter que cette hypothèse de coupures de chaines n'est étayée par aucune analyse typique de ce genre de phénomène (DMA, DSC, SEC) [100].

Une autre étude du même type a été réalisée par Yadav et al. [102] sur des membranes PES/PVP de modules spirales. Les échantillons, soumis à un vieillissement à 10 000 et 25 000 ppm $jour^{-1}$ de NaOCl à des pH de 9 et 12 à 50°C pendant 2 jours, ont ensuite été analysés par IR-ATR, MEB-EDX et DMA. Il faut d'ores et déjà relativiser les résultats obtenus par DMA car les membranes de modules spirales comportent un support rigide (partie 3.2.4) et ce dernier perturbe énormément les résultats d'une méthode globale comme la DMA. Mais concernant les analyses faites au MEB-EDX, les résultats montrent d'importantes craquelures et une importante perte de brillance. Là encore, la présence de chlore à la surface a été observée mais uniquement pour des traitements à un pH de 9. Enfin, le taux d'oxygène a diminué après vieillissement [Tableau I-8].

Tableau I-8 : Rapport élémentaire observé par MEB-EDX pour des membranes neuves et traitées

Echantillon	Rapport O/S	Rapport Cl/S
Neuf	1,170	0
pH = 9, 10 000 ppm jour^{-1}	1,107	0,058
pH = 9, 25 000 ppm jour^{-1}	1,070	0,116
pH = 12, 25 000 ppm jour^{-1}	1,085	0

Les auteurs notent également la présence d'une bande infrarouge à 1034 cm^{-1} qu'ils attribuent à la formation d'un groupement acide sulfonique (-SO_3H), ce qui serait en accord avec les propositions de coupures de chaines formulées précédemment. Ils désapprouvent cependant la possibilité de la formation d'un groupement –SO_3Na qui est, selon eux, hautement instable et sujet à l'hydrolyse en milieu aqueux pour aller jusqu'à la formation d'un acide sulfonique terminal [Figure I-22].

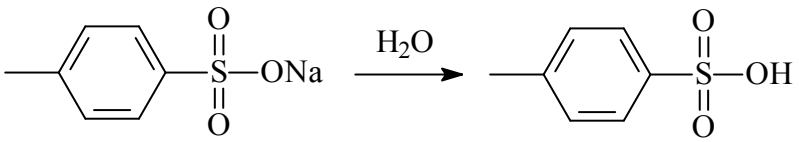


Figure I-22 : Réaction du sel de sodium avec l'eau et formation d'acide sulfonique proposé par Yadav et al.

Yadav et al. [102] ont proposé ensuite un mécanisme global décrit figure I-23.

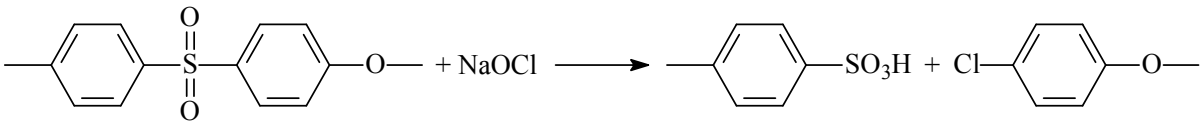


Figure I-23 : Mécanisme de coupures de chaîne du PES proposé par Yadav et al.[102]

Ce mécanisme a l'avantage d'expliquer la présence de chlore sur la membrane ainsi que l'apparition de la bande infrarouge à 1034 cm^{-1}. Cependant, aucune autre analyse ne prouve l'existence de coupures de chaines et les analyses DMA ont montrées une température de transition vitreuse (Tg) inchangée pour le PES. Les auteurs expliquent ce phénomène par une réaction extrêmement surfacique alors que l'analyse DMA prend en compte tout l'échantillon.

Enfin, les travaux de thèse de David Delaunay [82] ont montré qu'une exposition de membranes PES/PVP à l'hypochlorite de sodium à pH 9 entrainait une dégradation plus importante qu'à pH 12. La fixation de chlore a été observée à la surface par MEB-EDX et des analyses en SEC réalisées sur les membranes vieillies (pH 9 avec 11,4 g L^{-1} de CLT à température ambiante) après dissolution de la peau active dans le chloroforme montrent une dissolution incomplète de cette partie ainsi qu'un chromatogramme fortement modifié par rapport à du PES non traité. Enfin la formation d'une bande IR à 1034 cm^{-1} a été observée pour les membranes vieillies avec NaOCl.

6 Les réactions radicalaires au sein des matrices polymères

Nous avons vu précédemment que les radicaux pouvaient être responsables de l'oxydation des polymères et il apparaît nécessaire de comprendre leur formation ainsi que les différentes réactions possibles.

Les réactions radicalaires au sein des polymères peuvent avoir plusieurs origines mais des conditions particulières doivent être remplies pour produire les radicaux.

L'apparition des radicaux à partir de molécules neutres est favorisée par plusieurs facteurs extérieurs comme, une température élevée, les rayonnements UV, X et γ, les micro-ondes, les transferts d'électrons ou encore des dégradations mécaniques [103]. Seules des molécules avec de faibles énergies de liaisons (< 40 kcal mol^{-1}) peuvent conduire à la formation de radicaux à des températures inférieures à 150°C [104].

Les réactions conduisant à la création de radicaux sont:

- La dissociation homolytique qui correspond à la rupture d'une liaison de faible énergie comme c'est le cas par exemple pour les peroxydes et hydroperoxydes.
- Le transfert d'électrons qui est bien connu à travers la réaction de Fenton.

Ensuite les radicaux peuvent évoluer lors de différentes réactions d'un radical vers un autre radical par différents processus :

- Le transfert intermoléculaire, aussi appelé réaction de déplacement ou de substitution.

- Le transfert intramoléculaire caractérisé par des migrations d'atomes monovalents.
- Les réactions d'additions intermoléculaires qui peuvent avoir lieu sur des liaisons doubles insaturées.
- Les réactions de cyclisation
- Les réactions de fragmentation comme les β-scission et α-scission.

Enfin, la disparition des radicaux peut intervenir par :

- Dimérisation qui est l'inverse de la rupture homolytique
- Dismutation qui conduit à la formation d'un produit saturé et un autre insaturé
- Transfert d'électron qui conduit à la formation d'un produit oxydant ou réducteur.

Les origines des radicaux sont donc multiples [104], et ils peuvent ensuite être classés en trois catégories selon leur stabilité :

- Les radicaux réactifs ou fugaces, dont le temps de demi-vie est inférieur à 10^{-3}s et qui concernent la plupart des processus radicalaires.
- Les radicaux stables dont le temps de demi-vie est supérieur à 10^{-3}s et dont la stabilité est due à des facteurs de délocalisation Π.
- Les radicaux persistants dont la stabilité cinétique résulte principalement de leur encombrement stérique.

Les radicaux $^{\bullet}OH$ et $ClO^{\bullet}$ présents dans l'eau de javel appartiennent à la première catégorie : radicaux réactifs [104].

Une fois un radical formé, celui-ci peut ensuite réagir sur un groupe présent dans le milieu. Les réactions radicalaires peuvent se produire « en chaînes » et il suffit d'une petite quantité de radicaux pour amorcer la réaction [Figure I-24].

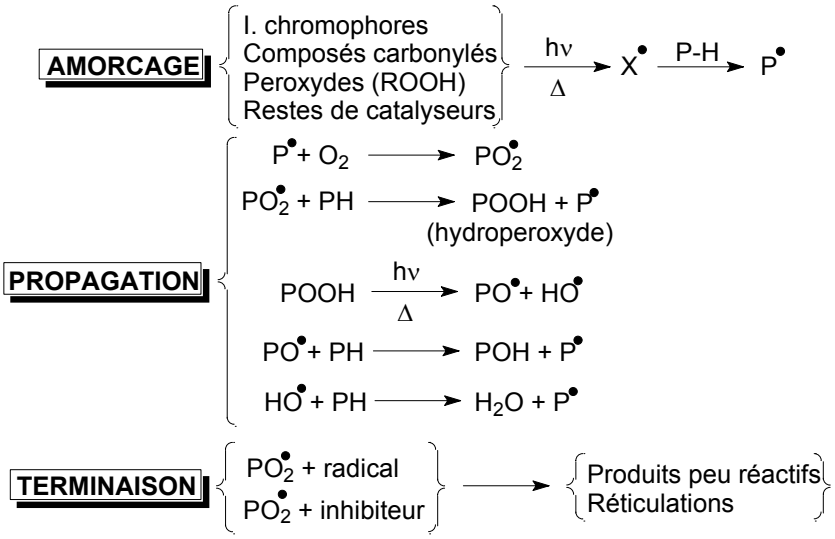


Figure I-24 : Mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne

Ce mécanisme est valable aussi bien en phase liquide [105] qu'en phase solide [106]. Un mécanisme radicalaire en chaine peut être stoppé en ajoutant un inhibiteur en faible concentration car il suffit que le radical propagateur soit capté pour que la réaction se termine [104] .

Un type de réaction radicalaire pouvant se produire dans un milieu contenant des cycles aromatiques est la substitution [103], l'hydroxylation [107] ou bien l'halogénation [104] de ses groupes aromatiques.

En effet, un radical de type $^{\bullet}OH$ est très électrophile et s'additionne très rapidement sur un noyau aromatique ($k = 3$ à 8.10^{9} M^{-1} s^{-1}) [104] tout comme $Cl^{\bullet}$, mais ce dernier est moins réactif avec les atomes d'hydrogène en alpha d'un substituant électroatracteur qui diminue la densité électronique de la liaison C_{α}-H. De plus, le caractère très électroatracteur de $Cl^{\bullet}$ rend possible sa complexation avec des solvants tels que le benzène.

Cela montre également que les solvants peuvent jouer un rôle important en chimie radicalaire.

Conclusion

Cette étude bibliographique permet d'établir les enjeux économiques et sanitaires qui sont mis en jeu avec les techniques de filtration par membranes.

La grande variété de polymères utilisés pour fabriquer les membranes est à la fois un atout et une faiblesse car chaque membrane est spécifique d'un type d'installation particulier et d'un fluide à traiter, rendant les interprétations de leurs défaillances très difficiles.

La nécessité de traiter chimiquement les membranes pour empêcher leur colmatage irréversible à long terme, pour répondre aux normes de production ainsi qu'aux normes sanitaires, augmente la fragilisation de ces dernières. Même s'il y a différents types de nettoyages, tous provoquent une fragilisation des polymères utilisés, rendant le remplacement des membranes indispensable.

L'eau de javel utilisée dans de nombreux sites aujourd'hui est un oxydant très puissant qui occasionne des dégâts même sur les polymères considérés comme chimiquement résistants. Ce constat a été fait lors des différents travaux impliquant des polymères au contact de la javel, que ce soit dans le cas de tubulures de transport d'eau potable ou bien de membranes de filtration.

L'eau de javel est un milieu très complexe dépendant à la fois de la température et du pH ce qui rend son étude difficile et nécessite de parfaitement fixer les conditions d'analyses lorsqu'on l'utilise pour étudier son action sur un polymère.

A travers cette étude il apparaît que la compréhension des phénomènes conduisant aux pertes de propriétés mécaniques des membranes est très lacunaire. Il n'existe, à l'heure actuelle, aucune étude liant clairement l'évolution des propriétés chimique du matériau à la dégradation des propriétés mécaniques. Les études les plus récentes proposent une action des radicaux dans le processus de vieillissement mais aucune preuve directe n'a jamais été donnée. Seule l'indication d'une dégradation majoritaire à un pH de 8, qui est le pH où est produit le maximum de radicaux, permet de suggérer que ces derniers sont impliqués.

De plus, la majorité des études ont été faites sur la base de résultats de tests mécaniques et donc de propriétés à l'échelle macroscopique. L'analyse à l'échelle moléculaire n'a été que peu explorée et il est pourtant indispensable d'arriver à corréler les deux évolutions pour comprendre les phénomènes et ainsi proposer des stratégies permettant d'augmenter la longévité des matériaux membranaires.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Le but de ce chapitre est de présenter les matériaux utilisés ainsi que les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse.

1 Matériaux et mise en œuvre

1.1 Les membranes

Les membranes étudiées présentent deux géométries différentes. : une géométrie de type fibre creuse asymétrique et une de type membrane plane composite.

1.2 Membranes fibres creuses

Les membranes fibres creuses neuves utilisées dans cette étude sont faites majoritairement de polyéthersulfone (PES) avec une faible proportion (< 5 %) de polyvinylpyrrolidone (PVP) conférant aux membranes un caractère hydrophile. Elles sont utilisées pour l'ultrafiltration de l'eau à un maximum de 1,4 bar. Elles possèdent un seuil de coupure de 150 kg mol^{-1}.

1.3 Membranes spirales

Les membranes spirales neuves utilisées pour cette étude sont des membranes commerciales constituées de PES avec une faible proportion (< 5 %) de PVP conférant un caractère hydrophile (S4 HFK 131 VYV, Koch) [108]. Le seuil de coupure de la membrane est de 5-10 kg mol^{-1}. La membrane provient d'un module spiral de 6,5 m² possédant des promoteurs de turbulences d'un millimètre d'épaisseur.

2 Les matériaux membranaires

Les deux polymères utilisés pour la confection des membranes ne pouvant être obtenus des fabricants, des polymères modèles (PES et PVP) ont été choisis.

2.1 Polyéthersulfone

Le principal polymère constituant les membranes est le Poly(oxy-1,4-phenylene-sulfonyl-1,4-phénylène) ou Polyethersulfone (PES) [Figure II-1]. Il a été fourni par Sigma Aldrich et possède un melt index (extrudabilité du polymère) de 16 et une densité de 1,370. La température de transition vitreuse donnée par le fabricant est de 208°C.

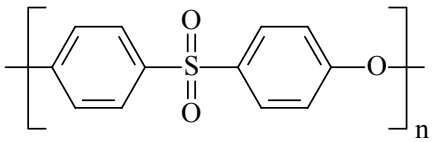


Figure II-1 : Unité de répétition du polyéthersulfone

Les analyses faites par chromatographie d'exclusion stérique ont permis de montrer que la masse molaire moyenne en poids correspondant à ce melt index est de 37 000 Da +/- 1 000 Da, la masse molaire moyenne en nombre étant de 19 000 Da +/- 1 000 Da.

2.2 Polyvinylpyrrolidone

La polyvinylpyrrolidone (PVP) [Figure II-2] a été fournie par Scientific Polymer Products (SP^2) et possède une masse molaire moyenne en poids de 360 000 Da selon sa fiche technique.

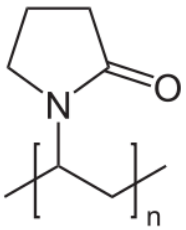


Figure II-2 : Unité de répétition de la polyvinylpyrroldione

2.3 Mise en forme des polymères

Pour étudier l'impact de l'eau de javel sur les deux polymères (PES et PVP) et mettre en évidence d'éventuelles interactions, il était essentiel de pouvoir les mélanger et ainsi créer un mélange PES/PVP homogène. Pour ce faire il a fallu trouver un solvant commun pour

pouvoir les mélanger et les filmer par voie liquide. Le solvant retenu est le N,N-diméthylformamide (DMF) fourni par Sigma-Aldrich et possédant une pureté supérieure à 99,8 %. Ce solvant a donc été utilisé pour mettre en forme des films denses de PES ainsi que des films de mélange PES/PVP à différents pourcentages massiques en PVP (5 %, 20 %, 50 %).

L'influence de l'eau de javel sur la PVP a été étudiée en milieu aqueux, c'est-à-dire après dissolution de la PVP qui est hydrosoluble.

La première étape pour fabriquer les films est la dissolution du ou des polymères dans le DMF. Les concentrations utilisées sont de 250 g L^{-1} avec un volume de solution variant de 10 à 20 mL suivant les besoins. La dissolution du PES se fait sous agitation constante mais est assez lente (environ 2 h) et il est donc nécessaire de le chauffer à environ 60°C pour accélérer la dissolution.

Une fois la solution préparée, on passe à la deuxième étape qui est la mise en forme du film mince par dépôt sur un banc d'enduction ou « bar-coat » (Erichsen Coatmaster 809MC) sur une feuille d'aluminium épaisse préalablement plaquée et scotchée pour éviter toute aspérité [Schéma II-1].

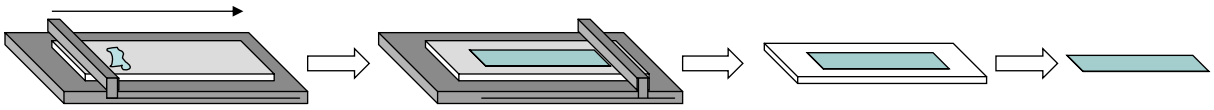


Schéma II-1 : Schéma du procédé de réalisation des films libres à l'aide du bar-coat

L'épaisseur du dépôt liquide est de 350 µm, la vitesse de dépôt est de 12,5 mm s^{-1} avec une plaque de bar-coat non chauffée.

Juste après le dépôt, le film liquide de mélange est protégé par un « couvercle » pour éviter toute pollution par des particules provenant de la hotte aspirante ainsi que pour limiter l'évaporation du DMF. En effet, une évaporation trop rapide, même à température ambiante, fait blanchir le film et modifie ses propriétés optiques. Il est nécessaire d'attendre une dizaine d'heures pour obtenir un dépôt parfaitement sec et utilisable. On obtient alors un film de polymère dense (non poreux) d'épaisseur 25 à 35 µm environ.

3 Vieillissement des échantillons

Cette partie concerne les vieillissements réalisés en laboratoire, qu'ils soient chimiques ou thermiques.

3.1 Vieillissement chimique

Comme nous l'avons vu au cours de l'étude bibliographique, la chimie du chlore est complexe et il convient de bien établir les conditions opératoires dans lesquelles nous travaillons.

Ainsi, les vieillissements chimiques de films denses ou de membranes de filtration sont effectués à pH 8 ou supérieur à 11 à des concentrations allant de 350 ppm à 26 000 ppm sachant qu'une bouteille d'eau de javel commerciale comporte environ 26 000 ppm de chlore libre total (CLT).

Les ajustements du pH sont effectués avec de la soude (Riedel-de-Haën > 99 %) et/ou de l'acide sulfurique (Fluka 95-97 %), jamais avec de l'acide chlorhydrique car il a été montré que le chlore est susceptible de se fixer sur les membranes [36-38] et peut aussi modifier l'équilibre des espèces chlorées dans l'eau de javel.

Ainsi pour préparer une solution chlorée à 400 ppm il faut prélever 14,85 mL d'eau de javel commerciale que l'on dilue dans 1 L d'eau distillée. Le pH est ensuite ajusté avec quelques gouttes d'acide sulfurique 1M et de soude 1M en cas de nécessité (l'ajustement du pH avec une solution tampon à base de phosphates a été envisagé mais non utilisé car le tampon peut cristalliser et gêner les analyses).

Les durées d'expositions au chlore sont variables mais n'excèdent pas soixante et onze jours.

3.1.1 *Films denses et membranes*

Les films sont découpés puis fixés dans des porte-échantillons en plastique. Ceci permet d'analyser toujours la même zone du film par spectroscopie IR et ainsi de s'affranchir des problèmes d'épaisseur non homogène des films.

Il est important de noter que le vieillissement se fait sans agitation mécanique car il peut entrainer la dislocation des films denses ou parfois la cassure de fibres creuses. Les membranes spirales ne sont pas concernées du fait de leur support mécanique rigide.

3.1.2 *PVP en solution*

La PVP étant dissoute durant son vieillissement dans la javel, elle n'est pas « filmée » , c'est-à-dire étudiée sous forme de film, mais simplement déposée à l'aide d'une pipette pasteur sur un substrat insensible à l'eau : ZnS ou ZnSe, afin de réaliser les analyses spectroscopiques. Les solutions de PVP sont préparées à des concentrations comprises entre 12,5 et 50 g L^{-1}. Chacun de ces substrats possèdent ses propres caractéristiques. Le substrat ZnS coupe en IR à 650 cm^{-1} ce qui n'est pas le cas de ZnSe. Après analyse en IR-transmission, le substrat est nettoyé à l'eau pour retirer le polymère.

3.2 Vieillissement thermique

Les expériences de vieillissement thermique sont réalisées en plaçant les échantillons dans des étuves thermorégulées et ventilées à 60 °C, 140 °C, 200 °C à l'air.

3.3 Abrasion

Pour étudier le vieillissement dans l'épaisseur des fibres creuses et des membranes spirales, des expériences d'abrasion d'épaisseur contrôlée ont été réalisées avec une polisseuse Isomet 5000 de Buehler [Figure II-3].

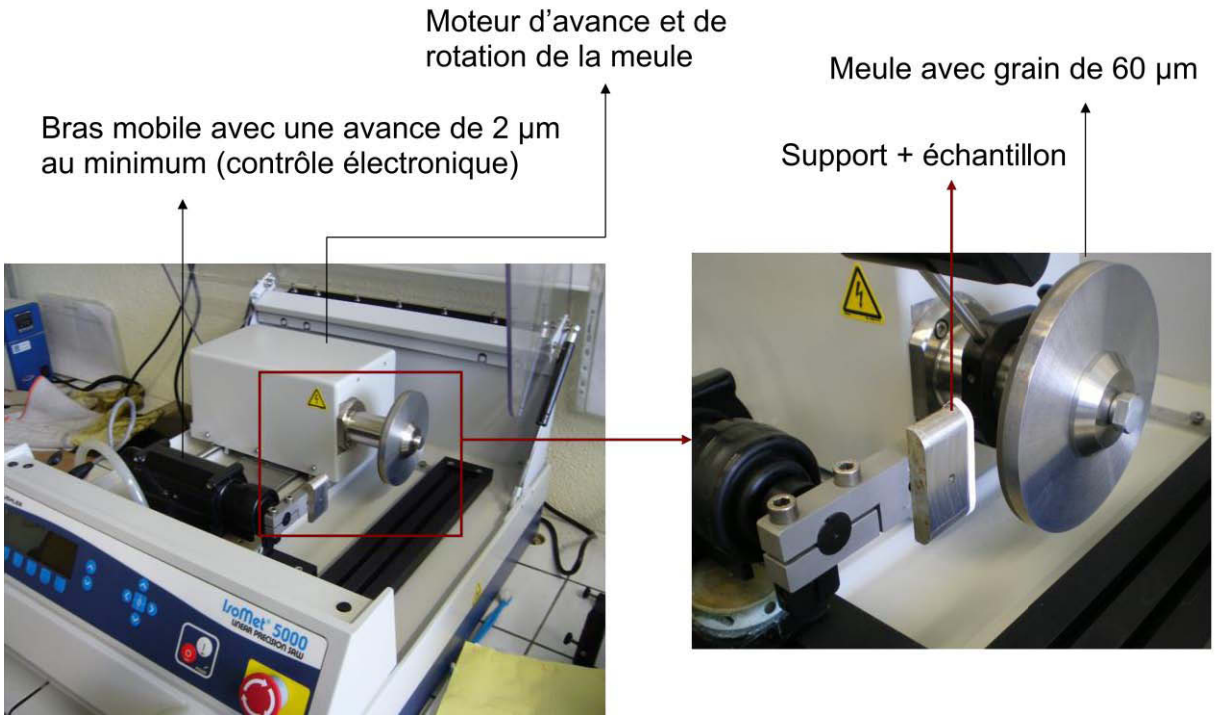


Figure II-3 : Images de la polisseuse Isomet 5000

Pour déterminer l'épaisseur d'abrasion, bien que le bras mobile soit contrôlé électroniquement, il est nécessaire de contrôler l'avance exacte après chaque « pas » avec un micromètre pour établir un profil précis.

L'échantillon est collé sur une pièce métallique, usinée préalablement avec la meule de façon à ce que l'échantillon soit le plus plan possible pour que l'abrasion soit identique sur toute la surface de l'échantillon. Cependant des variations d'épaisseur d'abrasion ont été constatées (quelques µm), ce qui implique de mesurer chaque zone de l'échantillon avec un micromètre pour avoir son épaisseur réelle.

L'échantillon est ensuite analysé par spectroscopie IR en mode ATR.

4 Caractérisation des échantillons

4.1 Analyses spectroscopiques

4.1.1 *Spectroscopie infrarouge en transmission*

Les spectres infrarouge (IR) en transmission sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet 760 Magna IR, purgé à l'air sec, en mode transmission.

Les paramètres d'acquisitions sont les suivants : 32 accumulations de scans et 4 cm^{-1} de résolution.

Les analyses en transmission ont l'avantage de permettre un suivi quantitatif car le support de l'échantillon nous permet d'analyser la même zone de l'échantillon.

Les échantillons de PES ne nécessitent pas de précautions particulières pour la déshydratation mais les échantillons contenant de la PVP, très hydrophile, nécessitent une déshydratation sous purge dans le compartiment IR pendant au moins 30 min.

4.1.2 *Spectroscopie infrarouge ATR (réflexion totale atténuée)*

Les spectres Infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR) ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Nicolet 380 FT-IR équipé d'un accessoire ATR mono-réflexion muni d'un cristal diamant (4 cm^{-1}, 32 scans) ou germanium (4 cm^{-1}, 128 scans). Cet accessoire fait subir une absorption–réflexion au voisinage de la surface du cristal. Il est utilisé pour des échantillons ne pouvant être analysés en transmission, comme par exemple les membranes. L'analyse ATR ne nécessite pas de préparation spécifique et assure une analyse rapide et non destructive de l'échantillon. Une pression est appliquée à l'échantillon de manière à optimiser le contact du matériau avec le cristal. On estime que l'on sonde le matériau sur une épaisseur d'environ 5 µm pour le diamant et 2 µm pour le germanium.

4.1.3 *Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)*

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une méthode d'analyse basée sur la photo émission qui permet d'analyser la nature chimique d'un matériau à l'extrême surface en donnant des informations précises sur l'environnement chimique des atomes. De ce fait, cette technique est adaptée à l'étude des modifications de la structure chimique de surface engendrées lors du vieillissement des polymères et membranes. Les expériences XPS ont été réalisées sur un appareillage PHI Quantera SXM. Le diamètre de l'aire analysée est de 200 µm et la profondeur d'analyse est inférieure à 10 nm. Le seuil de détection est estimé à 0,1/0,5 % atomique et l'analyse quantitative a une précision de 2 à 5 % selon la teneur de l'élément et une justesse de 20 %. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante et l'acquisition des données s'est déroulée de la façon suivante :

Enregistrement d'un spectre général de 0 à 1100 eV.

Enregistrement des spectres centrés autour des pics C_{1s}, O_{1s}, N_{1s} et S_{2p}.

4.2 Dérivations chimiques

Les réactions de dérivation chimique consistent à traiter un polymère oxydé par des réactifs susceptibles de réagir sélectivement avec certains produits d'oxydation présents au sein de l'échantillon. Ces réactions conduisent à la formation de nouveaux produits, dits de dérivation, identifiables par IR [109, 110].

4.2.1 *Traitement à l'ammoniac (NH_3)*

L'ammoniac (NH_3) réagit avec les acides carboxyliques pour former des sels d'ammonium [Figure II-4], et avec les esters et les anhydrides pour former des amides [Figure II-5]. NH_3 réagit aussi avec les acides sulfiniques pour former des sulfates d'ammonium, mais pas avec leurs esters [Figure II-6]. Ces réactions se traduisent par des modifications importantes sur les spectres IR des échantillons traités.

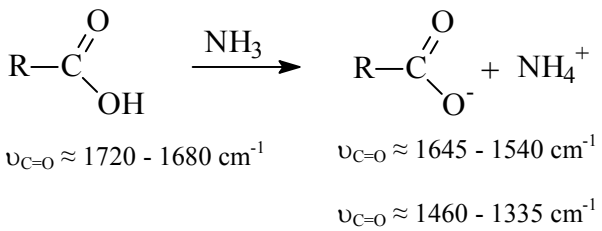


Figure II-4. Réaction de dérivation par NH_3 des acides carboxyliques en ions carboxylates

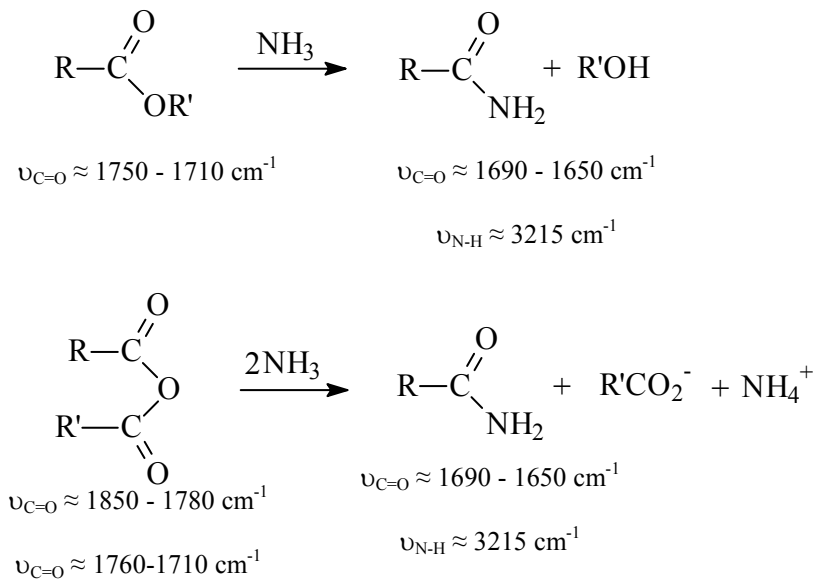


Figure II-5. Réaction de dérivation par NH_3 des esters et des anhydrides d'acides en amides primaires

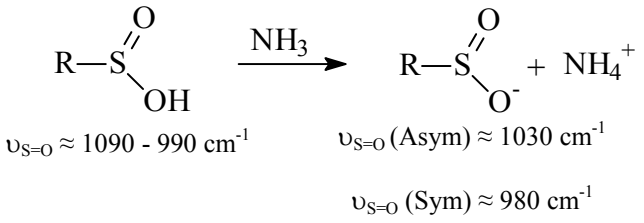


Figure II-6. Réaction de dérivation par NH_3 des acides sulfiniques en ions sulfinates

D'un point de vue pratique, l'échantillon est placé dans un réacteur en polyéthylène. Un dégazage de 5 min à l'argon est effectué avant de faire circuler NH_3, tout d'abord à fort débit pendant 1 min puis à faible débit pendant x min (x variant en fonction de la durée de traitement désirée et pouvant aller de quelques minutes à plusieurs jours). Une fois le traitement terminé, le réacteur est purgé à l'azote pendant 5 min. L'échantillon est analysé en IR avant et immédiatement après traitement.

4.2.2 *Traitement au tétrafluorure de soufre (SF_4)*

A température ambiante et sous pression atmosphérique, la réaction avec le tétrafluorure de soufre (SF_4) permet de substituer les groupements hydroxyles des acides, alcools et hydroperoxydes par un atome de fluor [110]. Les acides carboxyliques sont convertis en fluorures d'acyles [Figure II-6], ce qui entraine un déplacement très important de la bande d'absorption $\upsilon_{C=O}$ en IR ($\approx$ 100 cm^{-1}). Dans ces conditions, SF_4 ne réagit pas avec les autres composés carbonylés (aldéhydes, cétones, esters…). En revanche il réagit avec les acides sulfiniques ainsi que leurs esters pour donner des fluorures de sulfinyles [Figure II-7 et II-8]. Enfin, SF_4 réagit avec la fonction hydroxyle des phénols pour donner un dérivé fluoré [Figure II-9].

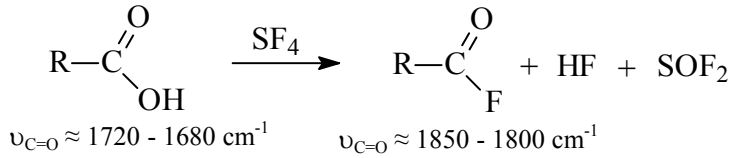


Figure II-7 : Réaction de dérivation par SF_4 des acides carboxyliques en fluorures d'acyles

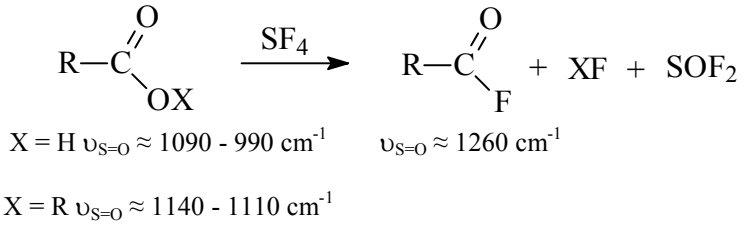


Figure II-8 : Réactions de dérivation par SF_4 des acides sulfiniques et de leurs esters en fluorures de sulfinyles

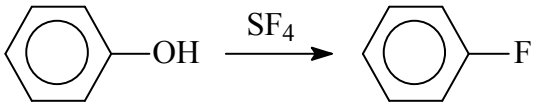


Figure II-9 : Réaction de dérivation par SF_4 des phénols aromatiques

Pour ce traitement, étant donnée l'importante réactivité de SF_4, il est nécessaire de travailler dans un réacteur en téflon et de placer, à la sortie du réacteur, un bain de soude concentrée pour neutraliser le gaz. En effet, SF_4 s'hydrolyse au contact de l'eau (humidité de l'air) pour former de l'acide fluorhydrique. L'échantillon, placé à l'intérieur du réacteur, est purgé

pendant 10 à 15 min à l'argon, avant de faire circuler SF_4, à fort débit pendant 1 min, puis à faible débit pendant 1 à 2 min. Le réacteur est ensuite scellé pendant la durée de traitement désirée et finalement purgé à l'argon pendant 15 min. L'échantillon est analysé en IR avant et immédiatement après traitement.

5 Analyses microscopiques

5.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images des membranes de filtrations avant et après vieillissement ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage Zeiss Supra 55 FEG-VP sous basse tension (2 ou 3 keV). Les observations d'échantillon sur la tranche ont été faites après immersion dans l'azote liquide puis cassure. Les échantillons ont tous été métallisés avec une fine couche d'or.

5.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Le principe des microscopies à sonde locale tel que l'AFM est relativement simple [111, 112]. Il consiste à déplacer une sonde ultrafine à très courte distance de la surface et à mesurer les interactions (type Van der Waals) entre les atomes de la surface et ceux de la sonde [113]. Cette sonde est constituée d'un levier au bout duquel se trouve une pointe très fine, dont le sommet est idéalement constitué par un seul atome. En réalité, le rayon de courbure typique de l'extrémité des sondes varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.

En fonction du type de mouvement de la sonde, on peut définir plusieurs modes de travail en AFM. Ce type de microscopie a la double capacité d'imager la morphologie et la structure des surfaces à différentes échelles de mesure et de déterminer localement et *in situ* les propriétés physiques et chimiques (magnétiques, mécaniques, adhésion, ….) d'échantillons de nature très différentes.

Dans le cadre de cette étude, des études de nanoindentations ont été effectuées (pointe diamant de type Berkovitch avec une constante de raideur de 204 N m^{-1} et un rayon de courbure de pointe de 25 nm) ainsi que des analyses thermiques en mode VITA (Nano-Tg avec pointe MM-NANOTA-200 d'une constante de raideur comprise entre 0,5 et 3 N m^{-1}).

5.2.1 *Nano indentation*

La nanoindentation s'attache à l'étude des propriétés mécaniques des matériaux et des surfaces à l'échelle nanométrique. Cette technique est utilisée en général pour caractériser les propriétés mécaniques de diverses surfaces [114, 115] mais également pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques de surface de polymères vieillis [116, 117]. La nanoindentation est basée sur l'étude des courbes approche-retrait ou courbes de force qui permettent de mesurer en un point les interactions pointe-surface en fonction de la distance entre la pointe et la surface. Le déplacement de l'échantillon provoque une indentation à la surface, ce qui se traduit par une déflexion du levier. Cette déflexion est directement proportionnelle à la rigidité de l'échantillon. On peut transformer les courbes approche-retrait en courbe force-distance. Quantitativement, il est alors possible d'analyser la courbe force-distance dans le zone de contact afin d'en déduire un module statistique de surface. Cette analyse se base sur la mécanique du contact et sur différents modèles qui tiennent ou non compte des forces d'adhésion entre la pointe et la surface.

L'ensemble de l'étude a été réalisé sur un microscope à force atomique de la marque Veeco. Il s'agit d'un Nanoscope IIIA multimode avec un piézoélectrique de type J. L'AFM est placée sur un marbre équipé d'un système de coussin d'air. Pour le repérage préliminaire de la zone de l'échantillon à analyser, l'AFM est équipée d'un système optique et d'une caméra permettant d'avoir un champ de vision allant jusqu'à 800 µm. Ce système permet de visualiser la surface et la pointe, il est alors possible d'engager la pointe avec une relative précision. L'échantillon est posé directement sur le tube piézo-électrique qui assure le déplacement de l'échantillon en X, Y et Z. Ce tube a un déplacement d'environ 125 µm suivant X et Y et au maximum de 5 µm suivant Z.

Une pointe diamant spécialement conçue pour les analyses nanomécaniques a été également utilisée. Cette sonde est constituée d'un levier en acier inoxydable avec une longueur maximum de 360 µm, une largeur de 120 µm et une épaisseur de 15 µm. Ce levier est recouvert à son extrémité d'un miroir en silicium permettant la réflexion du laser vers le photodétecteur. Sur le levier est collée une pointe en diamant d'un rayon de courbure supérieur à 25 nm et d'une hauteur maximale de 50 µm. Les caractéristiques de l'ensemble pointe-levier ont été fournies par le fabricant. La constante de raideur du levier est de 234,5 N m^{-1} avec une fréquence de résonance de 64,05 Hz.

Pour évaluer l'évolution de la rigidité en fonction du temps de vieillissement, nous avons mis en place un protocole d'indentation. Nous avons tout d'abord caractérisé le type d'indentation

nécessaire à notre étude. Pour cela, nous avons appliqué une rampe de déplacement vertical de 500 nm ou de 200 nm en fonction du type d'échantillon et à l'ensemble pointe levier d'effectuer des indentations variant de 3 à 10 µN. Ces paramètres permettent, en fonction de l'échantillon étudié et de la pointe utilisée, de réaliser des indentations d'environ 30 nm (pour 7 µN) de profondeur.

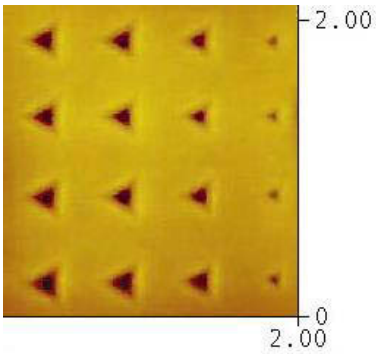


Figure II-9. Procédure d'analyse du polymère par nanoindentations.

Seize indentations successives, sous forme d'un carré sont alors effectuées [Figure II-9]. Chaque indentation est distante de 1 µm de la suivante. Cette opération est répétée dans au moins trois localisations différentes sur la surface de l'échantillon vieilli.

Il existe plusieurs modèles [112, 118, 119] (*Hertz*, *Oliver and Pharr*,…) qui permettent la quantification des courbes force-distance afin d'en déduire entre autres, le module élastique de surface. Ce module élastique est ensuite comparé à celui obtenu macroscopiquement par d'autres techniques d'analyse. Dans le cadre de cette étude, nous avons fait le choix d'utiliser la procédure d'*Oliver and Pharr* (O&P) [114, 120] pour obtenir des données quantitatives de dureté de surface et de module d'Young.

La procédure d'O&P a été utilisée en premier lieu avec des nanoindenteurs commerciaux et elle s'est ensuite étendue à la nanoindentation par AFM [121]. Cette procédure est basée sur l'approche de *Sneddon* ; pour laquelle la force F est donnée en fonction du déplacement h (équation II-1).

$$F(h) = \alpha h^m \qquad \text{(II-1)}$$

Avec α et m des constantes qui dépendent des propriétés mécaniques de l'échantillon et de la géométrie de la pointe. Les principales hypothèses de ce modèle sont les suivantes : La déformation de l'échantillon est autant élastique que plastique, la déformation est

indépendante du temps, l'indenteur est une pointe rigide, il n'y a pas de bourrelet de déformation.

La figure II-10 donne une illustration schématique de l'interprétation qui doit être faite des courbes force-distance pour utiliser la procédure d'O&P.

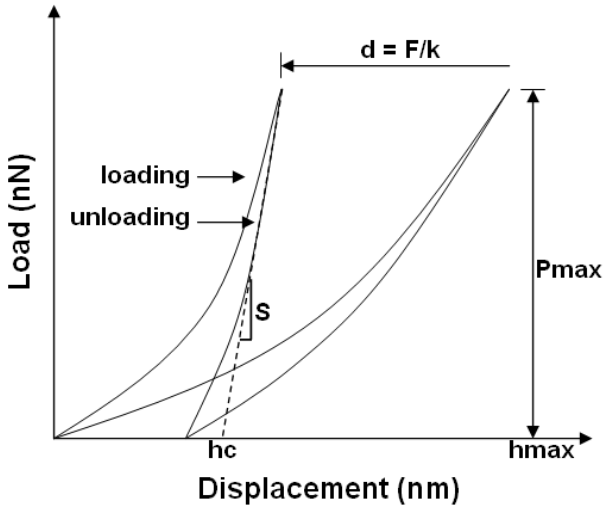


Figure II-10. Illustration schématique des courbes force-distance. La signification des paramètres est expliquée dans le texte.

La dureté est définie dans l'équation II-2 et le module élastique réduit dans l'équation II-3.

$$H = \frac{F_{\max}(h_{\max})}{A(h_c)} \qquad \text{(II-2)}$$

$$E_r = \frac{S}{2\beta}\sqrt{\frac{\pi}{A(h_c)}} \qquad \text{(II-3)}$$

Avec S la pente de la droite de retrait et β = 1,034 dans le cas d'un indenteur *Berkovitch*. Le module élastique (E) peut être calculé à partir du module réduit (E_r) et du module de l'indenteur (E_i). Le calcul direct n'a cependant pas été retenu dans le cadre de cette étude. Nous avons utilisé la courbe Dureté = f (module d'Young) donné par O&P [120]. En effet, une relation linéaire entre ces deux paramètres a été mise en évidence pour un panel de dix polymères en utilisant la dureté et le module calculé. Dans le cas de ce mémoire, nous avons calculé la dureté puis nous avons utilisé cette loi linéaire pour obtenir plus de précision sur le module d'Young.

Avec hc connu, on peut calculer l'aire de la marque laissée par l'indenteur A(hc) et ainsi la dureté, en utilisant l'équation II-4.

$$A(h_c) = 24{,}56h_c^2 \qquad \text{(II-4)}$$

On note cependant que la nanoindentation par AFM est différente de la nanoindentation conventionnelle parce qu'elle utilise la déflexion du levier. Les courbes force-déplacement doivent être converties en courbes force-indentation en soustrayant la composante déflexion (d= F/k). On rappelle que la profondeur d'indentation h est donnée par l'équation II-5.

$$h = z - d \qquad \text{(II-5)}$$

Avec z le déplacement du piezo et d la déflection du levier.

On note enfin que les valeurs obtenues par ce modèle contiennent une part importante d'incertitude [120], du fait du traitement des courbes et de l'utilisation d'un modèle mathématique. Les données qui sont obtenues doivent donc être absolument relativisées.

5.2.2 ***Nano Tg***

L'évolution de la température de transition vitreuse (Tg) est suivie à l'extrême surface de l'échantillon grâce à une pointe spéciale qui permet de suivre l'évolution de la Tg à une échelle nanométrique.

Lorsque la pointe est en contact avec le polymère à étudier, on fait passer un courant à l'intérieur d'un circuit électrique relié au module VITA. La température de la sonde augmente lorsqu'un courant électrique est appliqué à ce circuit (effet joule). Cette élévation de température va provoquer une expansion thermique du polymère qui conduit à une déflection du cantilever. Quand la sonde de température atteint la Tg du polymère, elle pénètre dans l'échantillon (qui est alors mou) et cause une nouvelle déflection enregistrée par l'appareil. En suivant la variation de la déflection en fonction de la température on mesure alors une température de déflection qui est assimilée à la Tg car proche de celle-ci. La Tg peut alors être déterminée, correspondant au maximum de la courbe [Figure I-11].

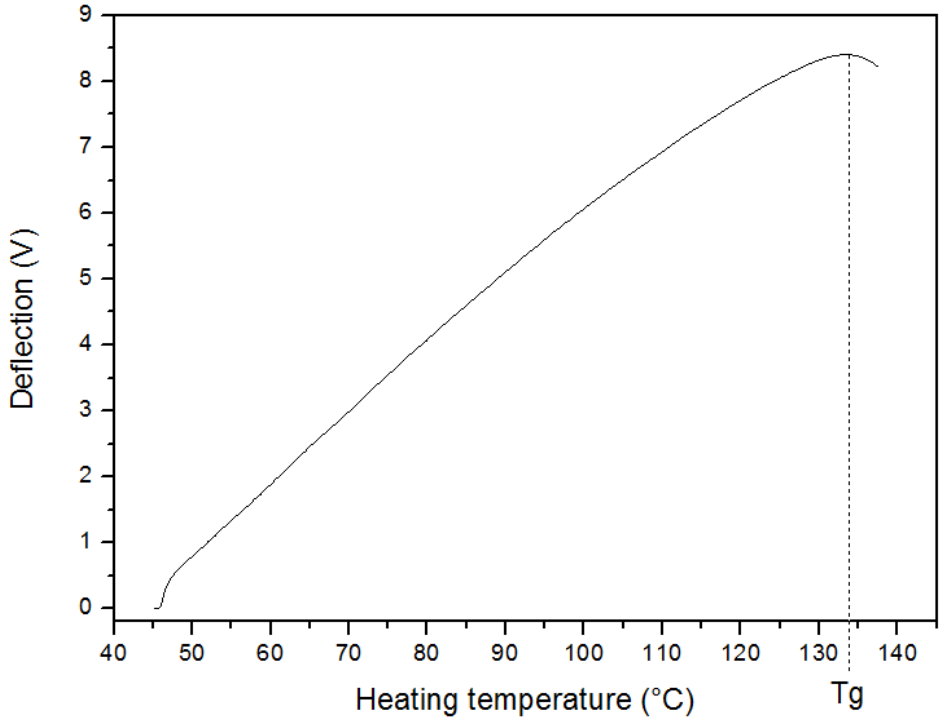


Figure I-11: Exemple d'évolution de la déflection en fonction de la température

Il faut cependant calibrer l'appareil avant toute utilisation pour déterminer la relation entre la température de la sonde et la tension appliquée. Les standards utilisés sont composés de polycaprolactone (T_m = 55°C), polyéthylène (T_m = 116°C) et polyéthylène terephtalate (T_m = 235°C).

6 Analyses chromatographiques

6.1 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Le masse molaire (distribution des masses molaires des différentes macromolécules constitutives du polymère) est obtenue par une analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) en utilisant un chromatographe Viscotek (Figure II-13) équipé d'un refractomètre (Viscotek VE 3580), d'un double détecteur - viscosimètre et détecteur à diffusion de lumière (Viscotek TriSec Model 270 dual detector avec laser) - et de deux colonnes linéaires en série avec pré-colonne Viscotek (TGuard/LT6000M/T4000) [LT6000M : taille de particules : 10 µm, taille de pores : 10 000 Å, T4000 : taille de

particules : 7 µm, taille de pore : 1 500 Å]. L'élution est réalisée avec de la N-méthyl-pyrrolidone circulant à un débit de 0,6 mL min^{-1} et à une température de 45°C.

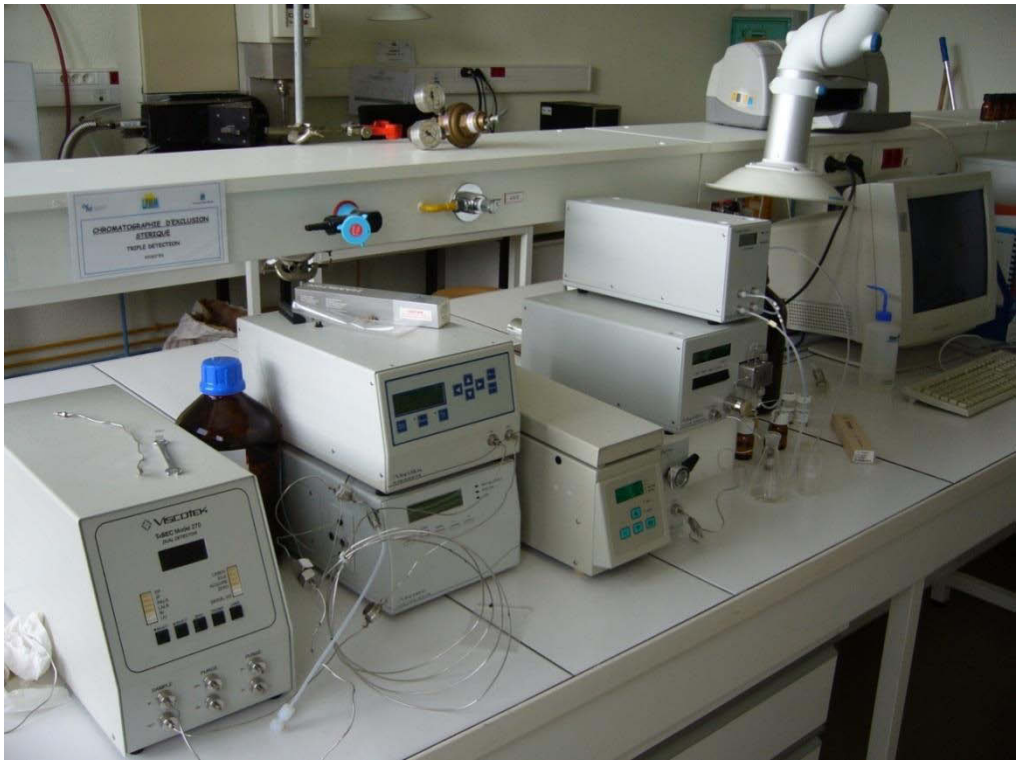


Figure II-12. Photographie de l'appareil de chromatographie d'exclusion stérique Viscotek

La SEC est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Elle est notamment utilisée pour évaluer la distribution des volumes hydrodynamiques dans un échantillon de polymères. Contrairement aux méthodes de chromatographie d'affinité, le principal phénomène physique permettant la séparation des différentes macromolécules constituant le polymère n'est pas basé sur l'affinité chimique avec le support, mais idéalement sur la taille des macromolécules en solution (leur volume hydrodynamique). Pour obtenir des valeurs approchées des masses molaires moyennes des polymères, il est nécessaire d'établir une ou plusieurs courbes d'étalonnage indiquant la masse molaire moyenne en fonction du volume hydrodynamique des macromolécules. Notre appareil de SEC quant à lui utilise une méthode de calibration universelle à l'aide de la diffusion de lumière nous permettant de calculer des masses exactes (et non approchées). L'étalonnage est réalisé en injectant une série d'échantillons de polymères d'architecture, de faible polydispersité et de masse molaire moyenne connue. Les standards utilisés dans le cadre de ce travail sont du polystyrène.

L'appareillage de SEC utilisé dans le cadre de cette thèse est constitué d'un réservoir de solvant, d'un système de pompage, d'une vanne d'injection, d'un jeu de colonnes et de détecteurs disposés en sortie de colonne. L'analyse est effectuée avec une SEC couplée à une triple détection. La SEC, couplée à une triple détection, est une technique récemment décrite et très puissante pour la caractérisation des macromolécules et le suivi de leur dégradation [122, 123].

La valeur de dn/dc est caractéristique d'un polymère dans un solvant, elle peut être trouvée dans la littérature pour certains polymères ou déterminée expérimentalement ce qui fut le cas pour le PES et la PVP dans la NMP de ce travail. Un étalonnage, à partir de solutions de concentrations connues, a été réalisé à partir de PVP et de PES de référence. La valeur de dn/dc déterminée pour la PVP est de 0,052 et pour le PES de 0,141. Il est alors possible de déterminer la masse molaire ainsi que la polydispersité de ces polymères dans des échantillons de membranes ou de films avant et après vieillissement.

La réponse de chaque détecteur est calculée selon les formules suivantes :

$$\textit{Détecteur RI} = K_{RI} \times dn/dc \times \textit{concentration} \qquad \text{(II-6)}$$

$$\textit{Viscosimètre} = K_{V} \times \textit{viscosité intrinsèque} \times \textit{concentration} \qquad \text{(II-7)}$$

$$\textit{Diffusion de lumière} = K_{LS} \times \textit{masse molaire} \times (dn/dc)^2 \times \textit{concentration} \qquad \text{(II-8)}$$

Les différentes constantes sont calculées lors de l'étalonnage de l'appareil avec les polystyrènes standards.

7 Analyses mécaniques

7.1 Analyse mécanique dynamique (DMA)

Cette technique analytique est utilisée pour caractériser les propriétés mécaniques de matériaux viscoélastiques. Elle consiste à appliquer à un film une déformation oscillante ε, d'amplitude maximale ε_0, et à mesurer la contrainte résultante σ, d'amplitude maximale σ_0, en fonction de la température [Figure II-13].

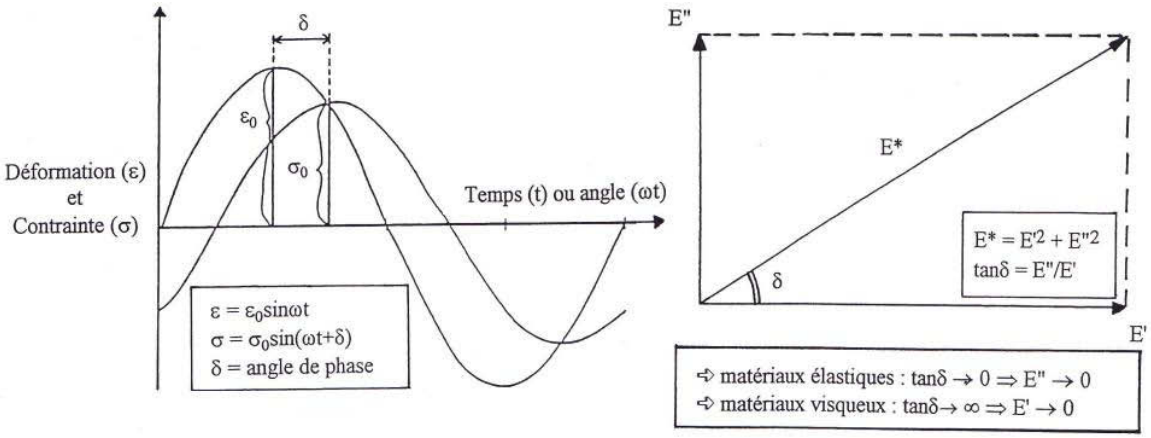


Figure II-13. Gauche : Déphasage entre la déformation appliquée ε et la contrainte résultante σ. Droite : Représentation du module complexe E^*.

Les échantillons sont caractérisés par un module complexe E^* [Figure II-13], avec :

$$E' = (\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0})\cos\delta \text{ et } E'' = (\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0})\sin\delta \qquad \text{(II-9)}$$

La DMA donne donc accès, en fonction de la température, à l'évolution des paramètres E^*, E', E'', tanδ.

Dans le cas de notre étude, les échantillons ont été sollicités avec le mors de traction à l'aide d'une DMA Q800 de marque TA instruments. Les mesures ont été réalisées sur des fibres creuses d'environ 2 à 3 cm de long avec une sollicitation longitudinale. Nous avons travaillé à

fréquence et amplitude fixe avec un balayage en température. Les paramètres ont été optimisés et sont les suivants :

- fréquence de sollicitation : 1 Hz,
- amplitude de sollicitation : 0,2 %,
- rampe de température : de 100 à 260 °C à 2 °C min^{-1}.

Plusieurs paramètres peuvent être extraits du thermogramme obtenu suite à un essai de DMA et un exemple de thermogramme est donné dans la figure II-14 ci-dessous.

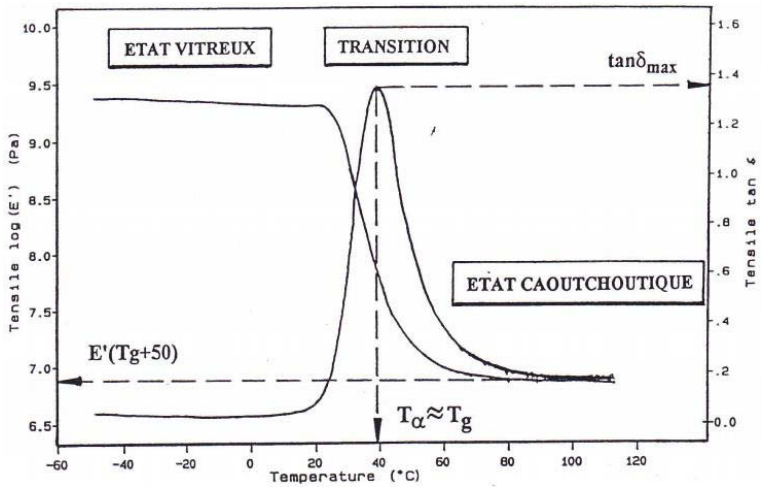


Figure 14. Exemple de thermogramme obtenu par DMA

Il est notamment possible d'évaluer :

- Tα ; la température de relaxation dynamique assimilée à Tg (prise au maximum de tanδ),
- tan δ_{height} et tan δ_{width} ; la largeur et la hauteur du pic de tan δ,
- Mc ; masse moléculaire moyenne en nombre entre deux points de réticulation,
- υ ; degré ou densité de réticulation.

Mc et υ sont donnés par l'équation ci-dessous [124] :

$$Mc = \frac{3\rho RT}{E'} \text{ et } \nu = \frac{\rho}{Mc} \qquad \text{(II-10)}$$

Avec ρ la densité du film (g cm^{-3}), E' le module élastique au niveau du plateau caoutchoutique, T la température à laquelle est mesurée E' (K) et R la constante des gaz parfaits.

7.2 Mesures d'élongation à la rupture

Les mesures d'élongations à la rupture ont été réalisées avec un appareil de traction Instron 3342 équipé de mâchoires pneumatiques sur mesures adaptées à la géométrie des fibres creuses et permettant d'enrouler ces dernières aux extrémités pour éviter les concentrations de contraintes induites par des mores de serrage classiques et ainsi avoir une cassure de la fibre en son milieu lors du test. La distance initiale entre les mâchoires a été fixée à 110 mm et l'échantillon est étiré à une vitesse de 100 mm min^{-1}. Cela nous permet d'obtenir le Module d'Young E, la contrainte de tension à la rupture σR, l'élongation à la rupture, εR qui sont calculés à partir de la contrainte-déformation expérimentales. Pour chaque condition, 8 échantillons sont analysés pour obtenir des résultats représentatifs.

8 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique employée pour mesurer les transitions thermiques d'un polymère. Elle traduit le changement du flux de chaleur entre un creuset de référence vide et un creuset contenant x mg de polymère lors d'un chauffage à vitesse constante. La DSC permet de détecter les processus exothermique (cristallisation d'un polymère) ou endothermique (fusion) subis par l'échantillon. Elle permet également de déterminer les changements de chaleur spécifique, comme la transition vitreuse dans le cas des polymères. L'ensemble de ces phénomènes est décrit sur la Figure II-15.

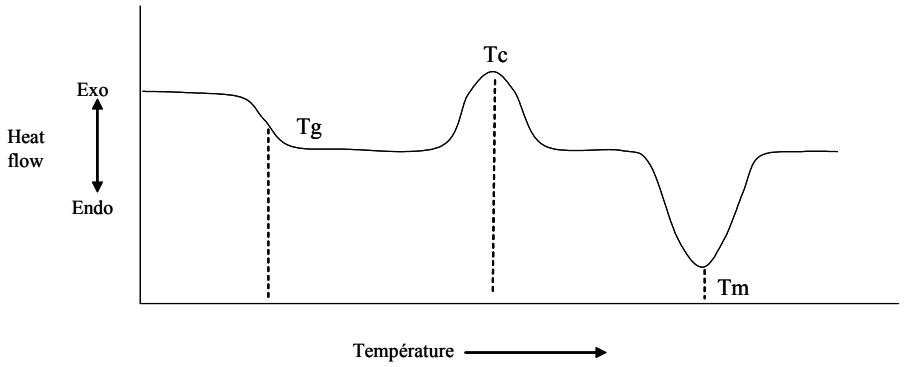


Figure II-15. Transitions d'un polymère déterminées par DSC. Tg, transition vitreuse ; Tc, cristallisation ; Tm, fusion.

Les analyses DSC ont été effectuées sur un appareil Mettler Toledo DSC 822 équipé d'un système de refroidissement '*intracooler*' permettant de descendre jusqu'à -70 °C. Pour l'étude

de l'évolution de la température de transition vitreuse au cours du vieillissement, 5 à 30 mg de polymère ont été placés dans un creuset de 160 µL en aluminium et la vitesse de chauffe appliquée était de 20°C min^{-1} sous un flux d'azote gazeux.
Dans le cas d'un copolymère, la température de transition vitreuse évolue selon la loi de Fox :

$$\mathbf{1/Tg_{mélange} = a/Tg_{polymère1} + (1-a)/Tg_{polymère2}} \qquad \text{(II-11)}$$

Avec a = taux de polymère 1 dans le mélange.
Dans le cas d'un mélange non homogène nous observons deux Tg si ces dernières sont suffisamment éloignées.

9 Mesures de perméabilité des membranes

Les mesures de perméabilité sont réalisées en faisant passer un flux d'eau pure sous pression à une température contrôlée de 20 +/- 2 °C à l'intérieur des fibres neuves et/ou vieillies. Des modules réalisés avec 15 fibres d'une longueur d'environ 220 +/-5 mm sont testés pour obtenir un résultat représentatif. Le montage utilisé permet de réaliser une filtration en mode tangentielle et la pression trans-membranaire (ΔP) est ajustée à l'aide d'un déverseur. Pour s'affranchir du compactage des membranes lors du test, chaque module testé est soumis à une filtration d'eau ultra pure à une pression maximale de 0,14 MPa jusqu'à ce qu'on obtienne une stabilisation du flux de perméat (environ 20 min).
ΔP, mesurée en prenant la moyenne entre la pression d'entrée (en amont du module) et la pression de sortie (en aval du module, avant le déverseur) est ensuite ajustée à 6 valeurs différentes entre 0,05 et 0,14 MPa. Pour chaque valeur de ΔP, le flux de perméat est mesuré. La perméabilité à l'eau pure (L_p/μ_{20} en L h^{-1} m^{-2} bar^{-1} avec Lp le coefficient de perméabilité et μ_{20} la viscosité du fluide à 20°C) est calculée avec la loi de Darcy.

$$J_T = (L_p/\mu_t) \times \Delta P \qquad \text{(II-12)}$$

J_T représente la densité de flux de perméat (L h^{-1} m^{-2}) calculée en utilisant la surface interne des membranes et μ_t la viscosité du fluide à la température de l'expérience.
La densité de flux est systématiquement corrigée par rapport à J_{20} en utilisant la loi empirique d'Arrhenius de la variation de la viscosité d'un fluide en fonction de la température.

$$J_{20} = J_T\,(\mu_T/\mu_{20}) = JT \exp\,[(E_0/RT)-(E_0/293R)] \qquad \text{(II-13)}$$

Où E_0 correspond à l'énergie d'activation du fluide (E_0 eau = 15,675 J mol^{-1}), R est la constante des gaz parfait et T est la température expérimentale. Enfin, la perméabilité à l'eau pure L_p/μ_{20} peut être alors obtenue en prenant la valeur de la pente de la régression linéaire entre les 6 valeurs de ΔP et J_{20}.

Ces mesures permettent de quantifier le colmatage de la membrane en déterminant la perte de flux [125-127] mais également de déterminer l'efficacité d'un lavage chimique sur celle-ci [43, 44, 128].

10 Conclusion

Les techniques décrites dans ce chapitre vont nous permettre de mettre en œuvre une analyse multi-échelle, de la structure chimique des polymères (analyses spectroscopiques) jusqu'aux propriétés macroscopiques des membranes (perméabilité, élongation à la rupture) en passant par l'étude de la structure macromoléculaire (SEC, AFM-VITA, nano-indentation). Ainsi nous pourrons déterminer s'il existe un lien entre les différentes évolutions, c'est-à-dire corréler la perte des propriétés d'usage des membranes à l'évolution de leur structure chimique.

Chapitre 3 : Caractérisation et vieillissement de polymères modèles (PES/PVP) au contact de l'hypochlorite de sodium

Pour comprendre le vieillissement des matériaux polymères constitutifs des membranes, il est indispensable d'étudier dans un premier temps leur vieillissement séparément. Le polyéthersulfone (PES) et la polyvinylpyrrolidone (PVP) ont donc été caractérisés séparément à l'aide des techniques analytiques utilisées dans cette thèse (IR, ATR, SEC, DSC, …). Cette caractérisation a ensuite été réalisée sur les mélanges PES/PVP. Ce sont ensuite des échantillons vieillis qui ont été analysés (homopolymères et mélanges). Le vieillissement résulte d'un contact avec la javel, mais a également impliqué toute autre méthode produisant des radicaux hydroxyles susceptibles de provoquer le vieillissement des matériaux comme décrit lors de l'étude bibliographique.

1 Caractérisation des polymères modèles

1.1 Polyethersulfone

Le polyéthersulfone (PES) est un polymère hydrophobe souvent utilisé dans la fabrication de membranes [30, 129-131]. Il possède une température de transition vitreuse d'environ 208°C et se présente sous la forme de granulés.
Sa mise en forme par voie liquide est simple, bien que le solvant utilisé (DMF) soit difficile à évaporer. On peut ainsi obtenir des films minces d'environ 30 µm.

1.1.1 *Analyse infrarouge*

L'analyse infrarouge en transmission d'un film de PES permet d'obtenir le spectre suivant [Figure III-1] :

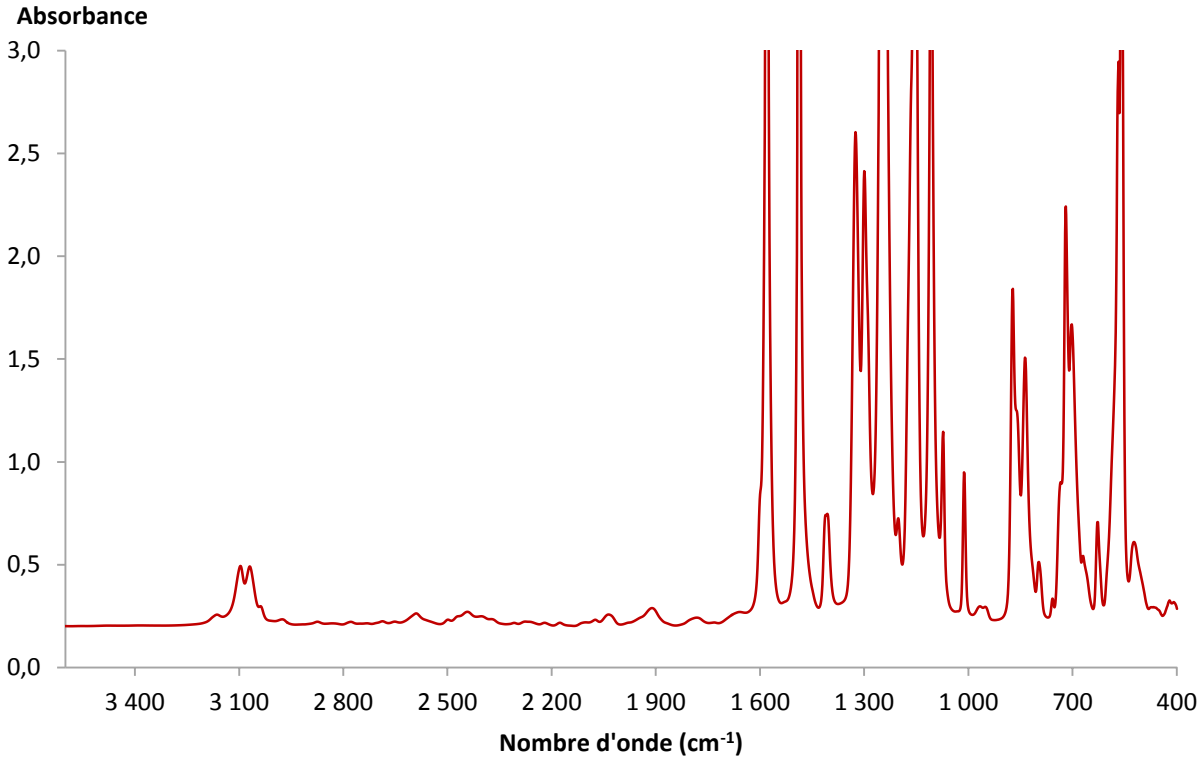


Figure III-1 : Spectre infrarouge en transmission d'un film de PES de 30 µm (3600-400 cm^{-1})

L'attribution des principales bandes infrarouge d'après les tables de données IR [132] est donnée dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Attribution des principales bandes IR du PES

Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibration
3094-3069	υ_{C-H}
1579 et 1485	$\upsilon_{C=C}$ aromatique
1324 et 1299	$\upsilon_{O=S=O}$
1245	υ_{C-O-C}
1162	$\upsilon_{O=S=O}$
1152	υ_{C-O-C} aliphatique saturé
837	Benzène disubstitué
701	Benzène disubstitué
628	υ_{C-H}
561	$\upsilon_{O=S=O}$

Les spectres sont identiques en mode ATR ou transmission, il n'y a que l'intensité des bandes qui varie du fait de la profondeur d'analyse du mode ATR. L'épaisseur analysée est typiquement de 3 à 4 µm avec un cristal diamant et de 1 à 2 µm avec un cristal germanium.

1.1.2 *Analyse calorimétrique*

Selon le fournisseur, la température de transition vitreuse (Tg) du PES étudié est de 208 °C. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) effectuée au laboratoire a permis de préciser cette valeur [Figure III-2]. Par la suite, pour des échantillons vieillis, cette technique permettra de vérifier ou infirmer l'existence de coupures de chaînes lors du processus de vieillissement. Il est important de préciser que les résultats obtenus sont d'une excellente reproductibilité, au degré près après 5 analyses d'échantillons du polymère.

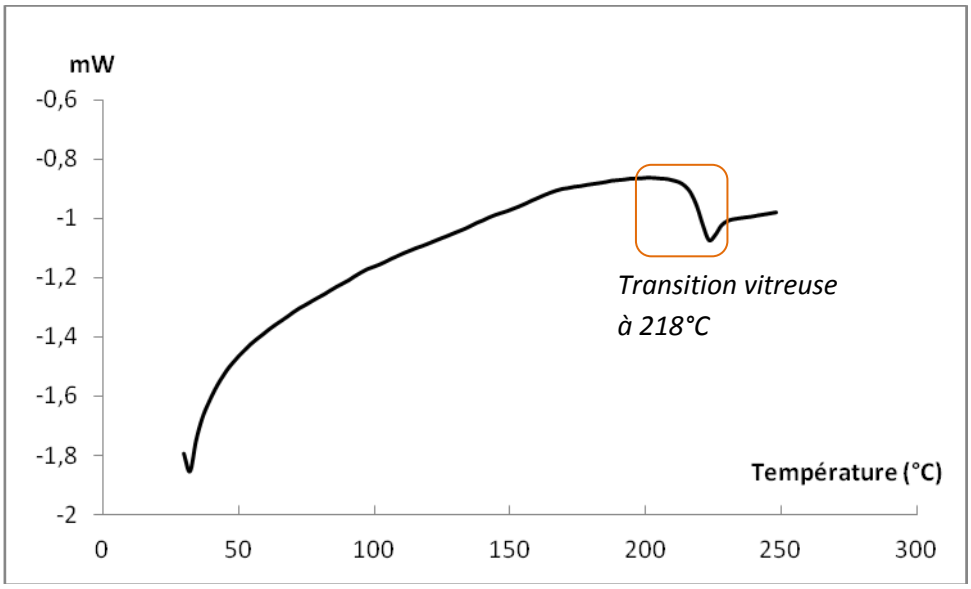


Figure III-2 : Thermogramme du PES

L'analyse nous permet de définir une Tg de 218°C, légèrement supérieure à celle attendue.

1.1.3 ***Analyse par SEC***

Les chromatogrammes obtenus par SEC [Figure III-3] ont permis de déterminer la masse molaire du PES, qui n'a pas été donnée par le fournisseur (seul un melt index de 16 a été indiqué).

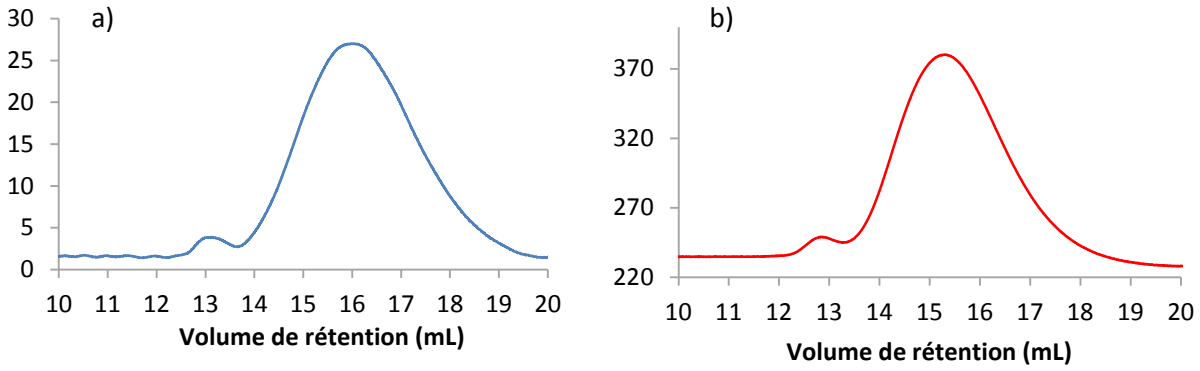


Figure III-3 : Chromatogramme du PES commercial à environ 5 mg mL^{-1}. détecteur RI (a) et détecteur DP (b)

Cette analyse montre un pic d'élution majoritaire, à environ 15 mL de volume de rétention, accompagné d'un pic minoritaire à 12,9 mL. Ceci montre qu'il y a une double distribution de masses molaires pour ce polymère.

L'analyse du pic principal d'élution nous a permis d'obtenir les résultats reportés dans le tableau III-2 sur la base de cinq injections.

Tableau III-2 : Résultats des analyses par chromatographie d'exclusion stérique de cinq échantillons de PES commercial

	Moyenne
Masse molaire en poids (M*w*)	37 000 Da
Masse molaire en nombre (Mn)	19 000 Da
Concentration initiale	4,7 mg mL^{-1}
Concentration recalculée	4,7 mg mL^{-1}
Indice de polydispersité (Ip)	2,109

1.2 Polyvinylpyrrolidone

La polyvinylpyrrolidone (PVP) est un polymère hydrosoluble utilisé pour l'hydrophilisation des membranes [133]. Ce polymère possède une température de transition vitreuse d'environ 150 °C et se présente sous la forme d'une poudre.

Pour étudier son vieillissement au contact de la javel, il n'est pas nécessaire de préparer un film car le polymère est hydrosoluble. Cependant, cette mise en forme est indispensable pour tout type de vieillissement ne faisant pas intervenir l'eau (par exemple le vieillissement thermique). Des films libres de 60 µm, obtenus à partir de solutions aqueuses, ont alors été préparés et analysés.

1.2.1 *Analyse infrarouge*

L'analyse infrarouge en transmission permet d'obtenir le spectre montré en figure III-4:

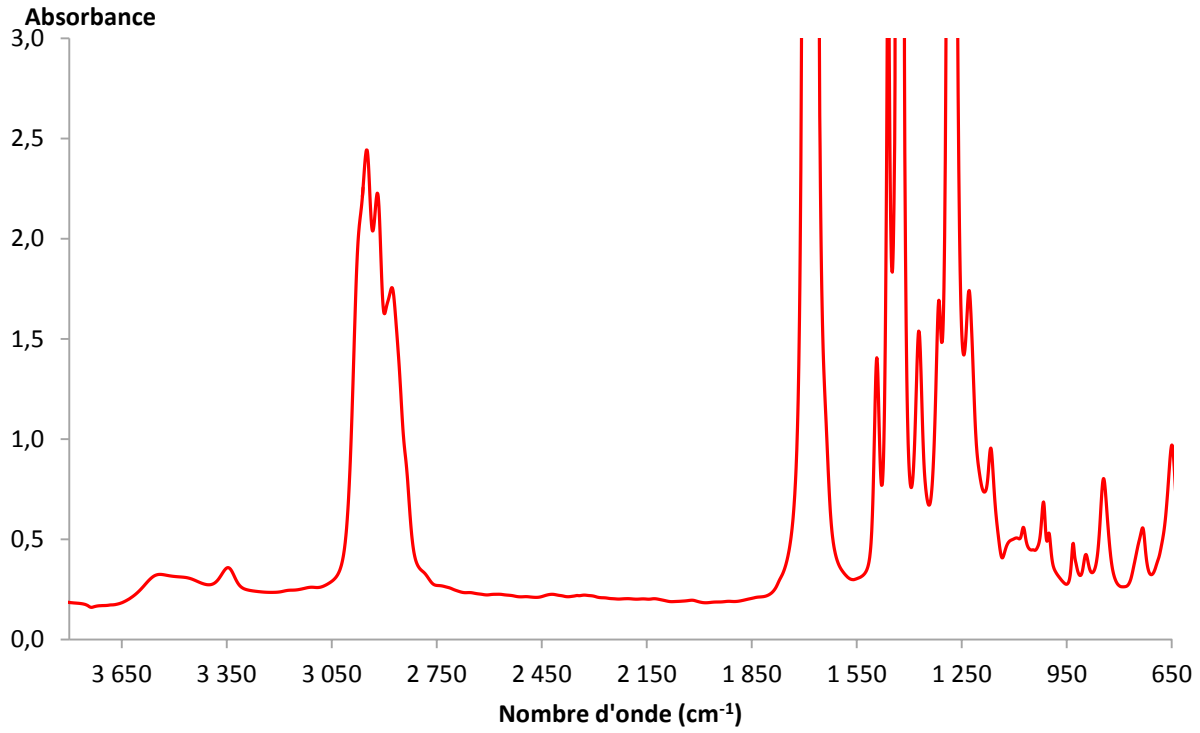


Figure III-4 : Spectre infrarouge en transmission d'un film de PVP (3800-650 cm^{-1})

L'attribution des principales bandes infrarouge d'après les tables de spectroscopie IR [132] est reportée dans le tableau III-3.

Tableau III-3 : Attribution des principales bandes IR de la PVP

Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibration
3450	υ_{O-H}
2950/2918/2879	υ_{C-H} de CH_2
1680	$\upsilon_{C=O}$
1491/1459	υ_{C-H} de CH_2
1427	υ_{C-H} de $CH_2C=O$
1374	υ_{C-H}
1281	υ_{C-N}
1230	υ_{C-H} de CH_2
1165 et inférieures	υ_{C-C} de cycle pyrrolidone

1.2.2 *Analyse calorimétrique*

Les données de la littérature situent la Tg de la PVP entre 110 et 170 °C. L'analyse calorimétrique par DSC a permis de préciser cette valeur [Figure III-5]. De même que pour le PES, les résultats sont ici totalement reproductibles.

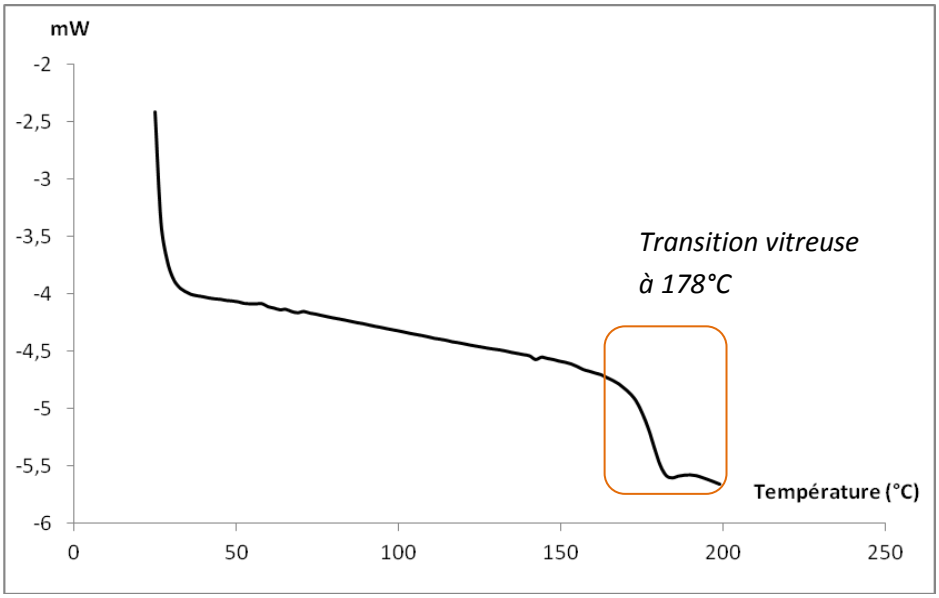


Figure III-5 : Thermogramme de la PVP

L'analyse DSC permet de définir une Tg de 178°C, assez éloignée de celle du PES.

1.2.3 *Analyse par SEC*

Les chromatogrammes obtenus par SEC doivent permettre de contrôler la masse molaire du polymère, qui est donnée à environ 360 000 Da par le fournisseur.

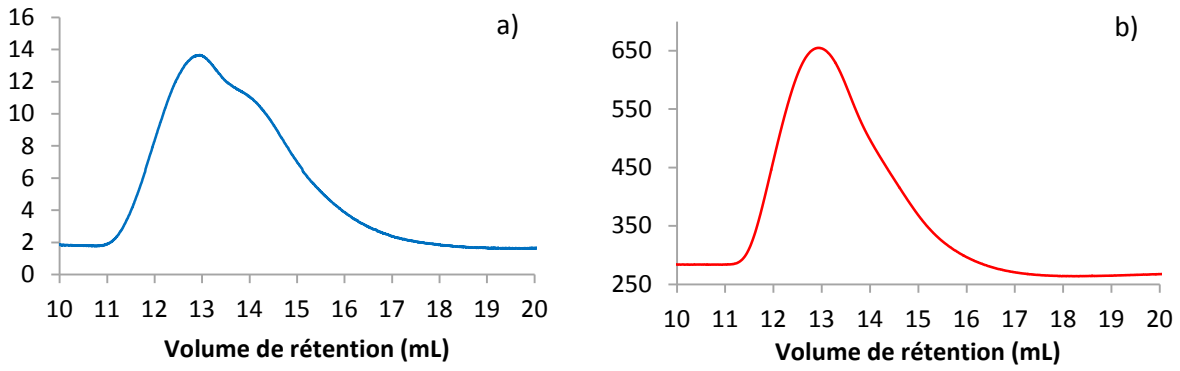


Figure III-6 : Chromatogramme de la PVP commerciale à 5 mg mL^{-1} dans la N-Méthyl-pyrrolidone (NMP). Détecteur RI (a) et détecteur DP (b)

Le chromatogramme obtenu n'a pas permis de vérifier la masse molaire du polymère [Figure III-6]. En effet, le facteur dn/dc utilisé pour calculer la masse molaire du polymère est particulièrement faible dans le cas de la PVP en solution dans la NMP (seulement 0,05). Ceci entraine de grandes variations dans le calcul de Mn et Mw sur un même échantillon injecté plusieurs fois. Ainsi, des valeurs allant de 400 000 à 200 000 Da ont été obtenues pour une même solution injectée plusieurs fois.

Cependant, en analysant spécifiquement le chromatogramme obtenu avec le détecteur RI (refractive index) [Figure III-6a], on remarque une double distribution traduisant la présence de deux distributions de masse molaire au sein du matériau analysé. La même forme se devine avec le détecteur DP qui nous montre un pic non gaussien [Figure III-6b]. Le premier pic, le plus intense, correspond au volume de rétention de 13 mL et le second pic correspond à l'épaulement à 14 mL.

1.3 Mélange PES/PVP

Le mélange PES/PVP, réalisé par voie liquide dans le DMF, est étudié sous forme de films d'environ 30 µm d'épaisseur.

1.3.1 *Analyse infrarouge*

Le spectre infrarouge d'un film PES/PVP 95/5 (c'est à dire 5 % en PVP) est reporté sur la figure III-7 :

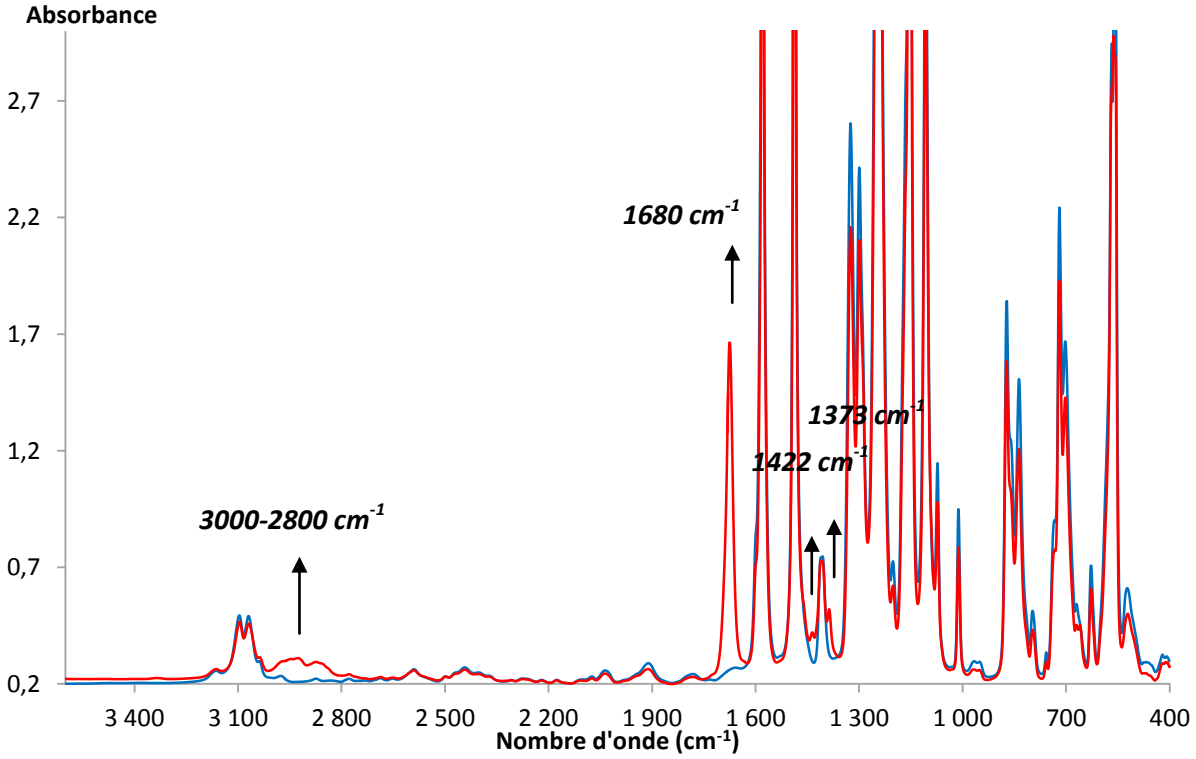


Figure III-7 : Spectre infrarouge en transmission d'un film de PES/PVP 5% (rouge) et d'un film de PES (bleu) (3600-400 cm^{-1})

Les principales différences de ce spectre IR avec celui du PES pur sont référencées dans le tableau III-4 et attribuées à la PVP [Tableau III-3].

Tableau III-4 : Attribution des principales différences de bandes IR d'un film PES/PVP 5%

Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibration
3000-2800	υ_{C-H} de CH_2
1680	$\upsilon_{C=O}$
1433	υ_{C-H} de $CH_2C=O$
1387	υ_{C-H}

Cette attribution ne varie pas lorsque l'on passe de 5 % à 50 % de PVP dans le mélange [Figure III-8], seule l'intensité des bandes attribuées à la PVP augmente.

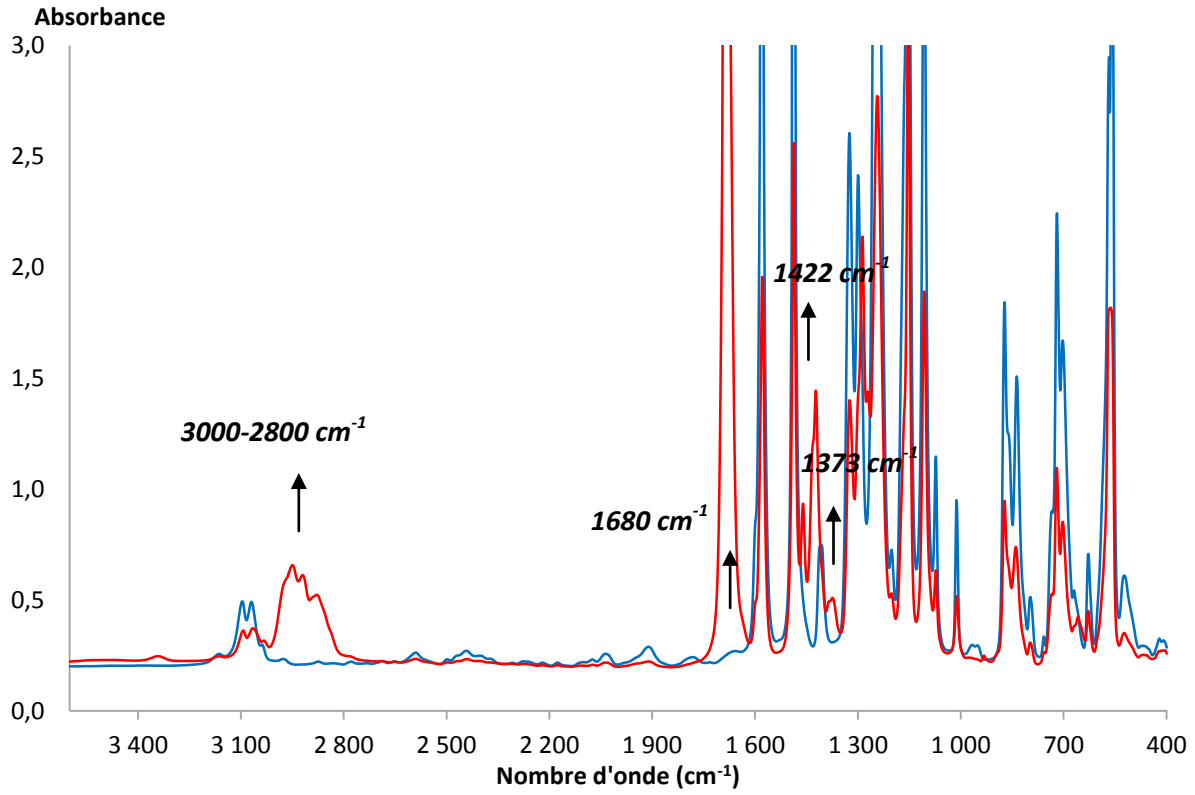


Figure III-8 : Spectre infrarouge en transmission d'un film de PES/PVP 50% (rouge) et d'un film de PES (bleu) (3600-400 cm^{-1})

L'absence de bande supplémentaire en infrarouge, qui n'appartiendraient ni à la PVP ni au PES, montre qu'il n'y a pas de liaison spécifique qui se forme entre les deux polymères..

1.3.2 *Analyse calorimétrique*

On pourrait théoriquement différencier la Tg de la PVP et celle du PES si ces derniers ne forment pas un mélange totalement homogène. Précisons que dans le cas d'un mélange totalement homogène, il n'existe qu'une seule Tg selon la loi empirique de Fox [134]:

$$1/Tg_{mélange} = a/Tg_{polymère1} + (1-a)/Tg_{polymère2} \qquad \text{(III-1)}$$

Avec a = fraction massique du polymère 1 dans le mélange.

Les analyses calorimétriques ont été réalisées pour trois mélanges contenant 5 %, 20 % et 50 % de PVP dans du PES [Figure III-9]. Comme précédemment observé, la reproductibilité est excellente avec une variation de moins de un degré entre deux échantillons.

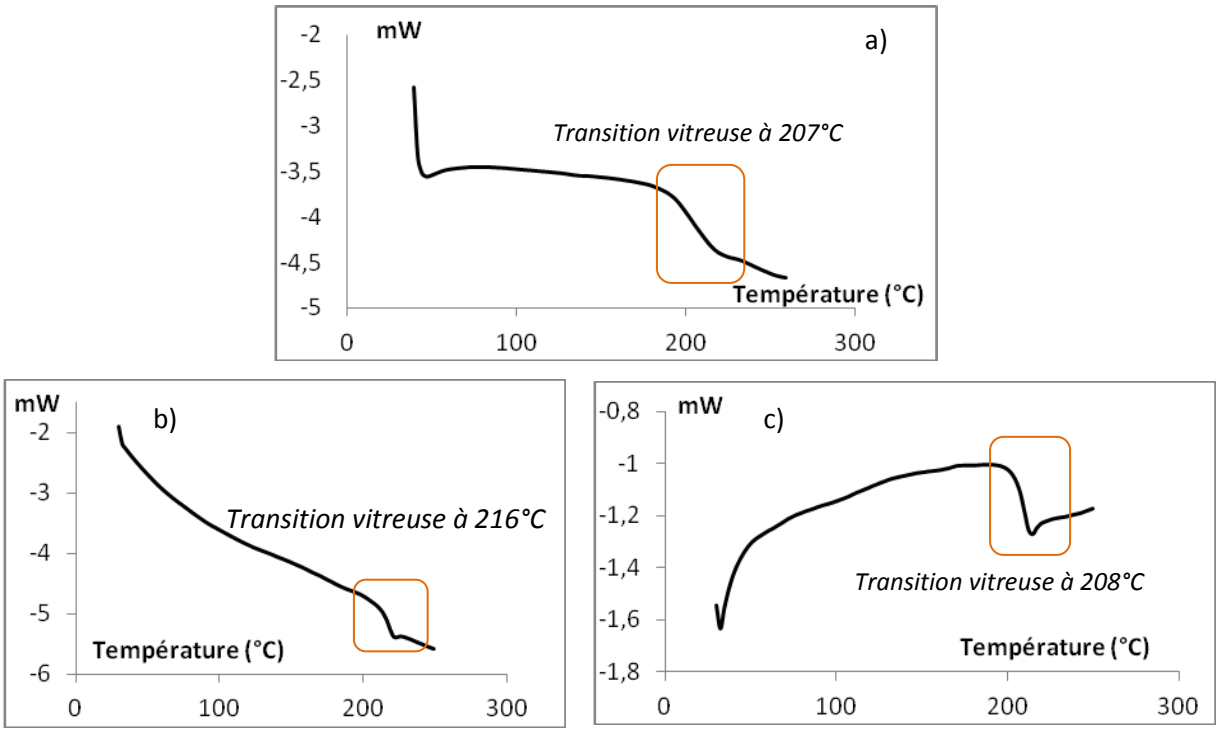


Figure III-9 : Thermogrammes de mélanges PES/PVP à 5 % (a), 20 % (b) et 50 % (c) en PVP

L'analyse des thermogrammes reportés sur la figure III-9 appelle les trois commentaires suivants :

- Nous constatons tout d'abord que la Tg obtenue pour chaque mélange a une valeur proche de la Tg du PES : la valeur n'est pas constante mais reste voisine de 210 °C.

- Ensuite, la Tg de la PVP n'est pas observable dans un mélange PES/PVP même à 50 %, ce qui rend de fait son analyse impossible par cette technique dans le cas d'un mélange.
- Enfin, la loi de Fox n'est pas vérifiée dans le cas des mélanges PES/PVP en film libre. La présence d'une seule transition vitreuse suggère que nous avons un mélange homogène de PES et de PVP. Or, selon la loi de Fox, nous devrions avoir comme Tg les valeurs reportées dans le tableau III-5.

Tableau III-5 : Tg expérimentales et théoriques pour PVP, PES et mélanges PES/PVP

% de PVP	Tg expérimentale (°C)	Tg théorique selon la loi de Fox (°C)
0	218	/
5	207	216
20	216	209
50	208	196
100	178	/

Pour expliquer que la Tg du mélange PES/PVP à 5 % est plus faible qu'attendue et n'est pas supérieure à celle du mélange à 20 % il faut mettre en avant l'effet plastifiant de la PVP au sein du PES à faible concentration.

1.3.3 *Analyse par SEC*

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) doit permettre de vérifier si les deux polymères peuvent être différenciés par leur temps d'élution lorsqu'ils sont injectés en tant que mélange.

Les chromatogrammes obtenus avec les détecteurs RI et DP sont reportés ci-dessous pour permettre une comparaison entre PVP, PES et mélange PES/PVP [Figure III-10].

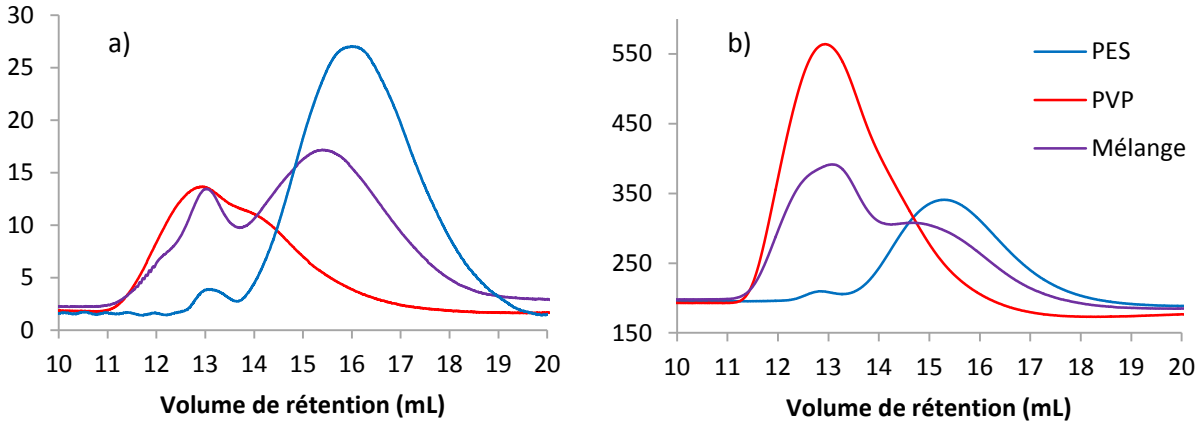


Figure III-10 : Chromatogrammes d'échantillons de PVP (rouge), PES (bleu) et PES/PVP 50% (violet) à 5 mg mL^{-1} dans la NMP. Détecteur RI (a) et détecteur DP (b).

Précisons tout d'abord qu'il s'agit d'un échantillon de PES/PVP à 50 % qui a été analysé pour permettre la détection de la PVP qui, en concentration plus faible au sein du mélange, n'est pas détectable par cette technique.

Sur le chromatogramme du mélange (violet) donné par le détecteur RI [Figure III-10a] on peut distinguer 3 pics d'élution. Le premier pic sort à 12,1 mL sous forme d'épaulement d'un pic plus intense à 13 mL. Enfin le troisième et dernier pic sort à 15,5 mL.

Sur le chromatogramme du mélange (violet) donné par le détecteur DP [Figure III-10b], le premier pic d'élution à 13 mL possède également un épaulement à environ 12,5 mL. D'après les chromatogrammes de la PVP et du PES, le pic à 13 mL correspond majoritairement à la PVP tandis que le second à 15 mL est le résultat d'une contribution du PES et de la PVP. Il nous sera donc possible de déterminer dans la suite de ce travail si des variations de masse molaire de la PVP et du PES ont lieu durant le vieillissement du mélange PES/PVP. Comme précisé précédemment, il s'agira d'une analyse qualitative.

Il est important de noter que chaque détecteur répond différemment, selon certains paramètres particuliers. Pour le détecteur RI, le calcul de la réponse du réfractomètre dépend de la formule suivante :

$$\textit{Refractometer response} = K_{RI} \times dn/dc \times \textit{Concentration} \qquad \text{(III-2)}$$

Pour le détecteur DP, le calcul est le suivant :

$$\textit{Viscometer response} = K_v \times \textit{Viscosité intrinsèque} \times \textit{Concentration} \quad \text{(III-3)}$$

D'après ces deux formules nous sommes susceptibles de faire une meilleure interprétation des chromatogrammes. En effet, la PVP ayant un dn/dc de 0,05 dans la NMP tandis qu'il est de 0,141 pour le PES, la sensibilité du détecteur RI pour la PVP sera bien plus faible que pour le PES. A contrario, le PES ayant une masse molaire beaucoup plus faible que la PVP (environ dix fois inférieure), la réponse du PES avec le détecteur DP sera beaucoup plus faible que celle de la PVP. Egalement, le PES a une viscosité beaucoup plus faible que la PVP du fait de sa masse molaire ce qui explique la différence de dn/dc.

En conclusion, l'analyse de la PVP se fera plutôt avec le détecteur DP tandis que le PES sera étudié préférentiellement avec le détecteur RI.

2 Effet d'une immersion dans l'hypochlorite de sodium sur la structure chimique des polymères

Dans un premier temps, nous étudierons le vieillissement des polymères seuls au contact de la javel. Nous confronterons ensuite ces résultats avec d'autres expériences mettant en jeu les radicaux hydroxyles (irradiation d'une suspension de TiO_2) ou des réactions purement radicalaires (thermooxydation). L'objectif de ces études est de caractériser les évolutions propres à chaque polymère et les éventuelles synergies ou réactions pouvant avoir lieu si les deux matériaux sont présents au sein d'un film de mélange soumis à un vieillissement oxydatif.

2.1 Vieillissement de la polyvinylpyrrolidone

2.1.1 *Vieillissement au contact de l'hypochlorite de sodium*

L'étude du vieillissement de la PVP au contact de la javel a été faite en solution aqueuse à une concentration de 50 g L^{-1} en PVP et 4000 ppm de chlore libre total. Le pH est contrôlé à 8 tous les jours et le vieillissement est réalisé à température ambiante.

Au cours du vieillissement, une fraction de la solution est prélevée et déposée sur un substrat ZnS, évaporée puis analysée par spectroscopie infrarouge [Figure III-11]. Les intensités de

tous les spectres IR sont recalées à même valeur par rapport à une bande de référence à 1340 cm^{-1} d'après les travaux de thèse de Hassouna Fatima [135] de façon à travailler avec un film de même épaisseur théorique.

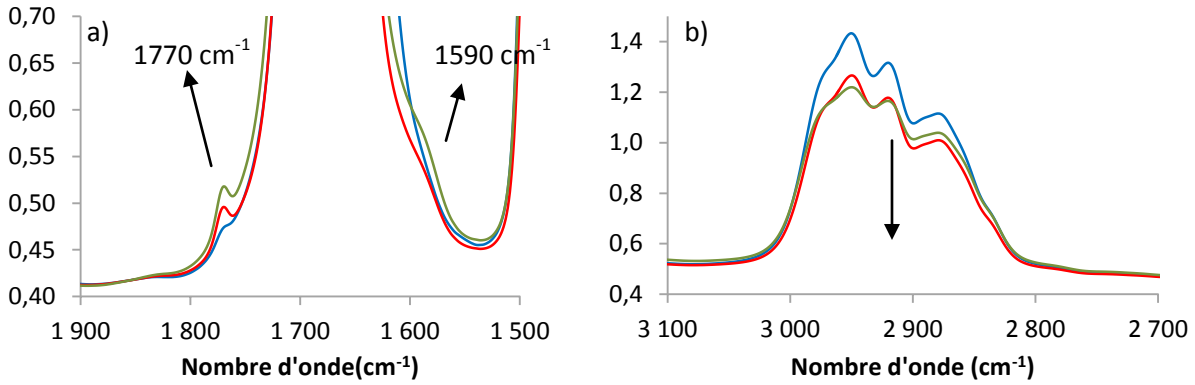


Figure III-11: Spectres infrarouge d'un dépôt de PVP sur substrat ZnS après 3 jours (rouge) et 6 jours (vert) d'immersion dans la javel ([PVP] = 50 g L^{-1}, 4000 ppm CLT, pH= 8, 20°C). a) région 1900-1500 cm^{-1}, b) région 3100-2700 cm^{-1})

Dans la région 1900-1500 cm^{-1} [Figure III-11a], on observe la formation d'une bande d'oxydation à 1770 cm^{-1} en épaulement de la bande amide de la PVP ainsi qu'un épaulement vers 1590 cm^{-1}. Parallèlement intervient la diminution des bandes correspondant aux groupes C-H entre 2800 et 3000 cm^{-1} [Figure III-11b].

La modification qui intervient dans la région 1900-1700 cm^{-1} est similaire à celle observée lors de la photooxydation de la PVP à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm [136]. Il a été montré que la photooxydation de la PVP met en jeu un mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne dont les radicaux hydroxyles, résultant de la décomposition des produits d'oxydation primaires que sont les hydroperoxydes (-R-O-O-H), sont les espèces transitoires impliquées dans la propagation du processus d'oxydation.

Nous avons vu dans l'étude bibliographique que les radicaux ($^{\bullet}OH$ et $ClO^{\bullet}$) sont des espèces transitoires générées dans l'eau de javel [49, 50]. Bien que l'espèce majoritaire à pH 8 soit l'ion hypochlorite, les radicaux semblent jouer un rôle particulier dans le processus d'oxydation du matériau [1]. Nous avons confirmé cette hypothèse en étudiant le vieillissement à pH 11,5 de la PVP. Avant de présenter l'évolution du spectre IR, rappelons qu'un pH de 8 est celui où la concentration en espèces radicalaires est la plus importante, tandis qu'à pH 11,5 la concentration en radicaux est extrêmement faible (car dépendante de la concentration en HClO qui est presque nulle à pH 11,5). Lorsque la PVP est immergée dans la javel à pH 11,5, cela provoque la formation d'une bande d'oxydation à 1590 cm^{-1}

[Figure III-12]. Cette bande, sous forme d'épaulement, avait aussi été observée lors du vieillissement à pH 8.

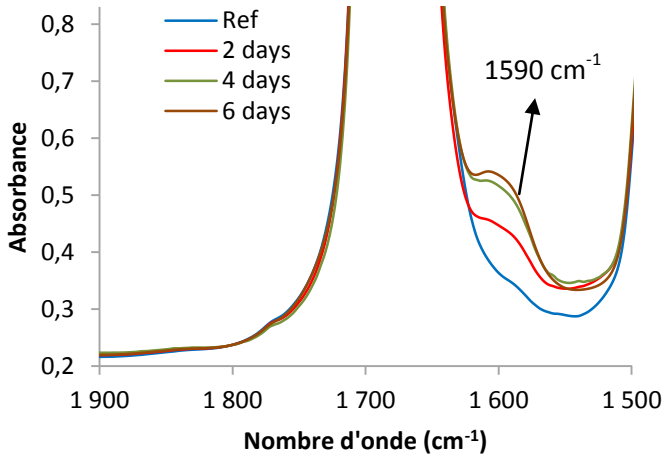


Figure III-12: Spectres infrarouge d'un dépôt de PVP sur substrat ZnS après 2,4 et 6 jours d'immersion dans la javel ([PVP] = 50 g L^{-1}, 4000 ppm CLT, pH= 11,5, 20°C). a) 1900-1500 cm^{-1}, b) 3100-2700 cm^{-1})

Cette bande est caractéristique de groupes carboxylates qui proviennent de fonctions acides carboxyliques qui s'ionisent quand le pH est basique [132].

Cette hypothèse est confirmée par un traitement chimique d'une minute à l'acide chlorhydrique qui permet d'observer la disparition de cette bande après traitement comme on peut le voir sur le spectre IR de différence ci-dessous [Figure III-13].

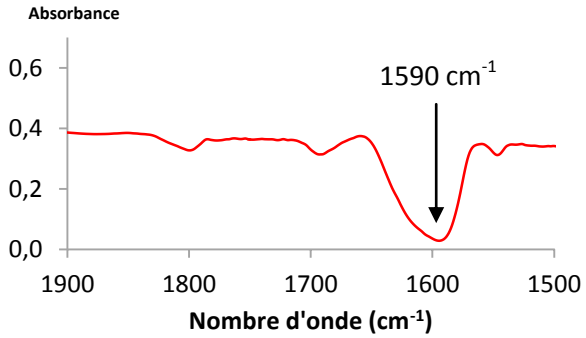


Figure III-13: Spectre infrarouge de différence entre un film de PVP après 6 J d'immersion dans la javel et ce dernier traité une minute à l'acide chlorhydrique [zone 1900-1500 cm^{-1}]

Par contre, la bande à 1770 cm^{-1} ne se développe pas à pH 11,5, alors que c'est la bande d'oxydation la plus intense observable à pH 8. La bande d'oxydation à 1770 cm^{-1} pourrait correspondre à la formation d'un imide cyclique, ou succinimide [137], qui possède aussi une bande de vibration à 1700 cm^{-1}, maximum qui ne peut pas être directement observé car

masqué par la bande amide très intense de la PVP, mais qui pourrait contribuer à l'élargissement de cette bande.

Deux hypothèses peuvent être proposées pour interpréter cette différence majeure entre les deux pH : soit des mécanismes d'oxydation totalement différents sont mis en jeu à pH 8 et à pH 11,5 ; soit un même mécanisme d'oxydation est mis en jeu aux deux pH et les mêmes produits d'oxydation sont formés mais leur stabilité dépend du pH. Nous verrons par la suite que le vieillissement thermique permettra de trancher entre les deux hypothèses.

Nous avons également observé une évolution des chromatogrammes en SEC [Figure III-14] lors de l'immersion de la PVP dans la javel aux pH 8 et 12.

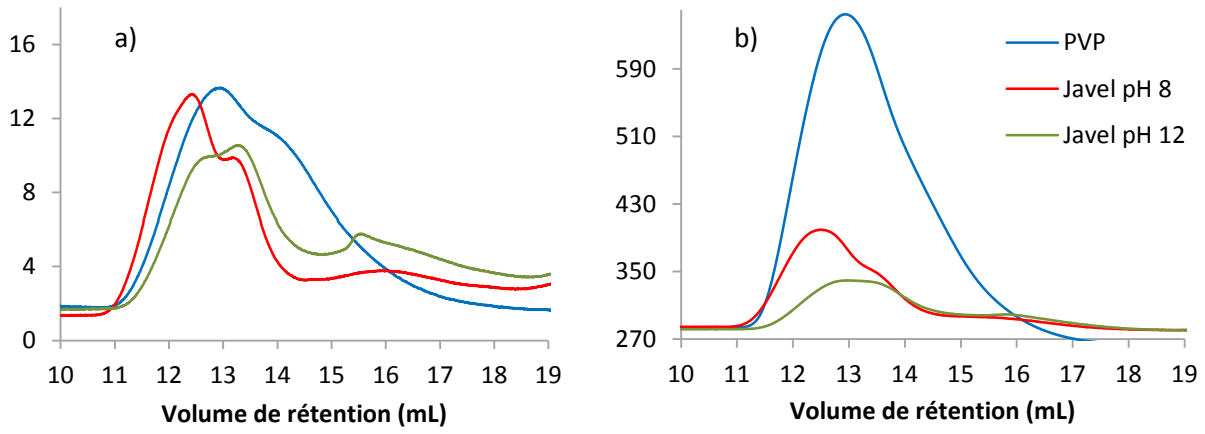


Figure III-14 : Chromatogrammes d'échantillons de PVP (Bleu), PVP à pH 8 (rouge) et PVP à pH 12 (vert) après 6 jours d'immersion dans la javel [4000 ppm CLT, 20°C]. Concentration ≈ 5 mg mL^{-1}. Détecteur RI (a) et détecteur DP (b)

L'évolution du signal après vieillissement donne plusieurs informations :

- à pH 8 (rouge) : Le détecteur RI montre un déplacement du maximum de 12,9 mL à 12,4 mL signifiant la formation de macromolécules de masse plus élevée qui proviendraient de réaction de réticulation. Il en va de même pour l'épaulement qui se décale de 14 mL à 13,1 mL. On observe également la formation d'un pic large entre 15 et 17 mL. L'apparition de ce nouveau pic, à des volumes de rétention plus importants, traduit la formation de macromolécules de plus faible masse issues de réactions de coupures de chaînes. Le détecteur DP montre les mêmes résultats avec un déplacement du maximum de 13 mL à 12,5 mL. De plus, la baisse d'intensité du pic observée avec le détecteur DP traduit une baisse de la viscosité de la PVP analysée. Cette interprétation se base sur le fait que nous n'observons pas de diminution du signal sur le détecteur RI et donc pas de diminution de la concentration (détecteur RI = K_{RI} x dn/dc x concentration). Or le détecteur DP est sensible à la fois à la

concentration (stable) et à la viscosité (détecteur DP = K_V x viscosité intrinsèque x concentration). C'est donc la viscosité qui diminue et cela traduit des coupures de chaînes lors du vieillissement.

- à pH 12 (vert) : On observe les mêmes évolutions qu'à pH 8, mais avec plus de produits de faible masse et moins de produits de masse élevée à pH 12. Le maximum se déplace de 12,9 mL à 12,6 mL tandis que la double distribution se resserre avec un deuxième maximum à 13,4 mL (14 mL à t0). Enfin le pic large correspondant aux faibles masses à 15,5 mL est plus intense qu'à pH 8.

En conclusion, quel que soit le pH, des coupures de chaînes de la PVP interviennent lors du vieillissement dans la javel, mais également des réactions de réticulation, surtout à pH 8. Ceci peut s'expliquer par une plus grande quantité de macroradicaux formés dans la javel à pH 8, radicaux qui peuvent se recombiner rapidement en milieu liquide, favorisant ainsi la réticulation aux dépens des processus de coupures de chaîne [138].

2.1.2 *Vieillissement provoqué par les radicaux hydroxyles*

Pour étudier l'impact des radicaux hydroxyles, il est nécessaire de mettre en contact la PVP avec cette espèce transitoire. Pour cela nous avons utilisé un montage qui consiste à irradier à 365 nm une suspension de TiO_2 contenant 16 g L^{-1} de PVP.

Au préalable, une expérience a été réalisée sans TiO_2 pour caractériser l'effet d'une l'irradiation directe de la PVP. Après 20 h d'irradiation, il n'est intervenu aucune modification significative de la structure chimique de la PVP observable par IR, tandis que des variations significatives du spectre infrarouge de la PVP apparaissent lorsque l'irradiation est effectuée en présence de TiO_2 [Figure III-15].

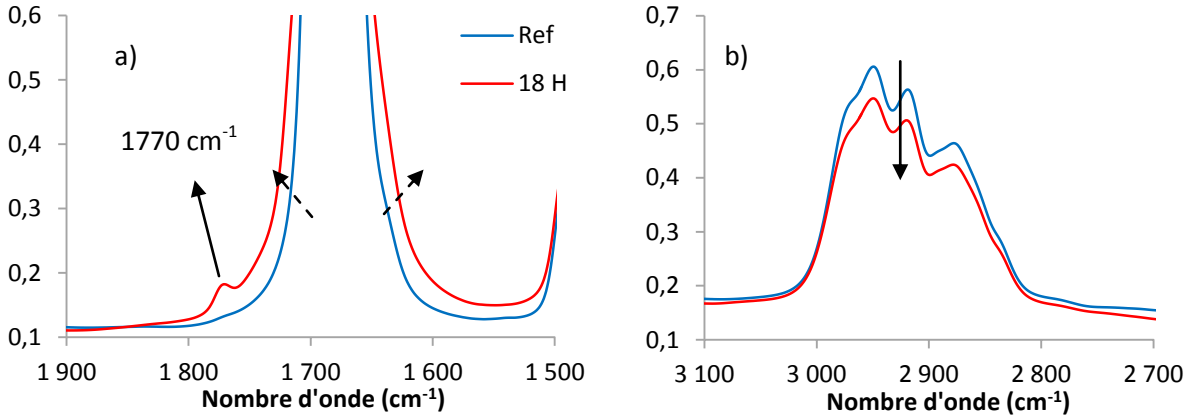


Figure III-15: Spectres infrarouge d'un dépôt de PVP sur substrat ZnSe après irradiation à 365 nm dans une suspension de TiO_2 pendant 20 h (bleu) ([PVP] = 16 g L^{-1}, 20°C). a) 1900-1500 cm^{-1}, b) 3100-2700 cm^{-1})

De la même manière que pour la PVP au contact de la javel à pH 8, on observe la formation d'une bande d'oxydation à 1770 cm^{-1} ainsi que la diminution des bandes caractéristiques des groupes C-H (3000-2800 cm^{-1}). Egalement, l'élargissement de la bande amide de la PVP suggère la formation de produits d'oxydation dont le maximum de la bande d'absorption n'est pas directement observable, comme par exemple des acides carboxyliques qui absorbent vers 1720-1680 cm^{-1} s'ils sont aliphatiques.

Toutes ces similitudes entre le vieillissement par immersion dans l'eau de javel et celui réalisé avec les radicaux hydroxyles corroborent le rôle important joué par les radicaux hydroxyles dans le processus d'oxydation de la PVP au contact de la javel.

2.1.3 *Vieillissement thermooxidatif*

Pour valider notre hypothèse concernant l'influence des radicaux hydroxyles, nous avons soumis des films de PVP à un vieillissement thermooxydatif.

Ce type de vieillissement est connu pour mettre en jeu un mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne [139-141] et peut permettre de mettre en place un protocole de vieillissement simple pour reproduire l'influence des radicaux hydroxyles dans un milieu comme l'eau de javel.

Les résultats obtenus [Figure III-16) montrent de fortes similitudes entre les vieillissements par thermooxydation, action de la javel et radicaux hydroxyles (TiO_2).

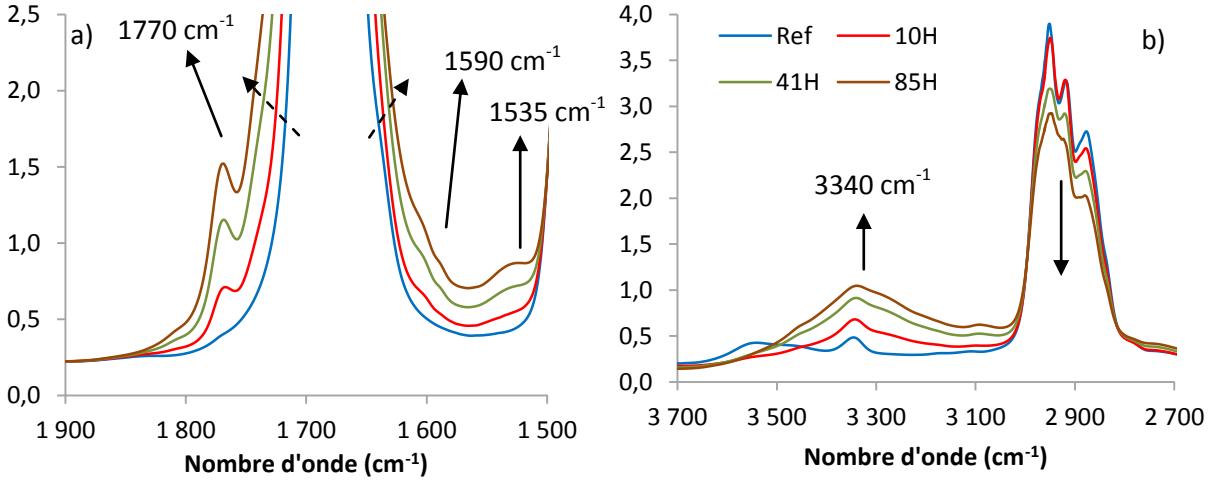


Figure III-16: Spectres infrarouge d'un film de PVP après 41 h d'oxydation à 140°C (bleu) [a) 1900-1500 cm^{-1}, b) 3700-2700 cm^{-1}]

Nous observons en effet la formation d'une bande IR à 1770 cm^{-1}, l'élargissement de la bande amide de la PVP, ainsi que la diminution de l'intensité de la bande correspondant aux groupes C-H (3000-2800 cm^{-1}).

Nous avons choisi de ne pas présenter l'évolution des groupes –OH dans le cas de la PVP en milieu aqueux car cette dernière est très hydrophile et il serait très hasardeux de pouvoir dissocier l'eau adsorbée/absorbée de la formation de groupes –OH résultant de l'oxydation. Mais, dans le cas d'un film solide soumis à un vieillissement thermooxydatif, où nous pouvons être certains de la non-adsorption d'eau durant le vieillissement, nous observons une bande d'oxydation à 3340 cm^{-1}. Cette bande large peut être attribuée à la vibration OH de groupes acide carboxylique (RCOOH) ou bien à la formation de groupes -NH.

Pour caractériser les produis formés, des traitements de dérivation spécifiques sont effectués pour identifier les fonctions chimiques créées au cours du vieillissement, et notamment un traitement pour identifier les fonctions acide carboxylique. Précisons que les traitements avec SF_4 ne peuvent être réalisés sur la PVP car elle réagit avant oxydation. Nous avons donc fait un traitement NH_3 [Figure III-17].

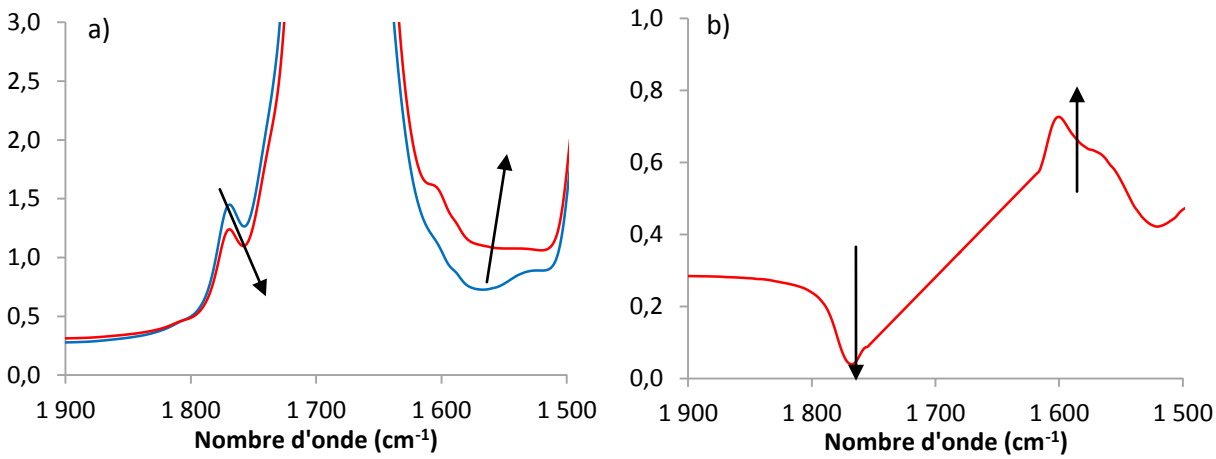
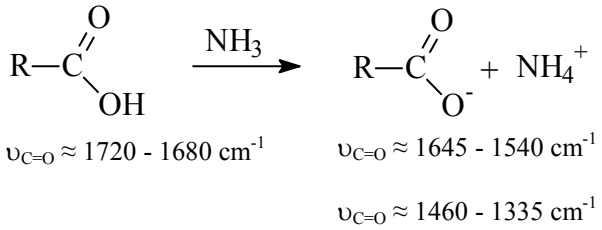


Figure III-17: Spectres infrarouge d'un film de PVP après 60 h d'oxydation à 140°C et 1 h de traitement à l'ammoniac (bleu) [a) 1900-1500 cm^{-1}, b) spectre de différence avant/après traitement : 1900-1500 cm^{-1}]

Le traitement chimique réalisé avec NH_3 montre la formation d'une bande à 1600-1560 cm^{-1} tandis que la zone vers 1770 cm^{-1} diminue. Cette diminution correspond à des acides carboxyliques car quand ce dernier, sortant vers 1730-1720 cm^{-1} et contribuant à la large bande observée ici (entre 1600 et 1800 cm^{-1}), est transformé en sel d'ammonium, la vibration

de la liaison C=O de l'acide est remplacée par la vibration de la fonction CO_2^-, qui se situe habituellement entre 1650-1540 cm^{-1} selon la réaction suivante.



Un traitement NH_3 a également été réalisé sur du succinimide seul et aucune réaction n'a été observée après 4 h de traitement prouvant la non réactivité de ce type de groupement vis-à-vis de l'ammoniac.

On peut donc en conclure que des acides carboxyliques, formés au cours du vieillissement thermooxydatif à 140°C, participent à l'élargissement de la bande amide de la PVP [Figure III-16]. Ceci est également vrai dans le cas de l'eau de javel à pH 8. Par contre à pH 12 ces acides se trouvent sous forme carboxylate (≈ 1590 cm^{-1}).

Le traitement NH_3 nous a donc permis de caractériser la formation d'acides carboxyliques comme produits d'oxydation dont on ne peut voir directement le maximum, habituellement situé entre 1720-1680 cm^{-1}, car masqué par la bande amide de la PVP.

La PVP thermooxydée évolue également au niveau macromoléculaire comme on peut le voir sur la figure III-18 avec le changement de distribution de la masse molaire du polymère au cours du vieillissement.

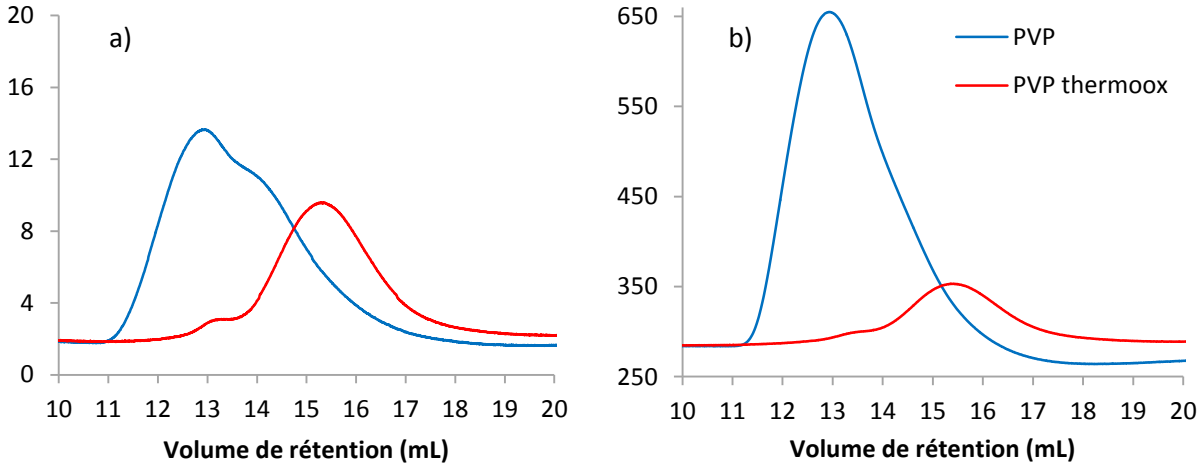


Figure III-18 : Chromatogrammes d'échantillons de PVP (bleu) et PVP thermooxydée (rouge) à 140°C pendant 150 h. Concentration ≈ 5 mg mL^{-1}. Détecteur RI (a) et détecteur DP (b)

Sur le détecteur RI [Figure III-18a], le déplacement du maximum de 13 mL à 15,3 mL met en évidence des coupures de chaînes. La baisse d'intensité du signal correspond à une baisse de la concentration pouvant être attribuée à des produits insolubles observés lors de la dissolution. Les chromatogrammes obtenus avec le détecteur DP [Figure III-18b] montrent également un déplacement du maximum de 13 mL à 15,8 mL ainsi qu'une importante baisse de l'intensité du pic après thermooxydation. De la même façon que pour la PVP au contact de l'eau de javel, cette baisse est attribuée à une diminution de la viscosité correspondant à des coupures de chaînes.

La formation de produits insolubles peut être causée par de la réticulation et/ou la modification de la solubilité par un changement de fonctions chimiques lors du vieillissement. Il apparaît aussi que les coupures de chaînes sont beaucoup plus importantes que celles observées lors du vieillissement dans la javel. Ceci peut s'expliquer par l'effet du milieu dans lequel a lieu le vieillissement. Des travaux ont en effet démontré qu'un même type de vieillissement d'un polymère en milieu liquide ou bien solide ne conduit pas aux mêmes évolutions en terme de coupures de chaînes et réticulation [138]. Le milieu liquide donne lieu à une plus grande proportion de réactions de réticulation car il permet une plus grande mobilité des radicaux qui peuvent alors facilement se recombiner, alors qu'en phase solide, où la mobilité moléculaire est moindre, les réactions de coupure de chaînes sont favorisées. On peut ainsi expliquer pourquoi un même mécanisme d'oxydation amène à une stœchiométrie différente et s'accompagne de réactions de réticulation quand la PVP est soumise à un vieillissement dans la javel en phase liquide, alors que ce sont essentiellement des réactions de coupures de chaînes qui ont lieu quand des films de PVP sont soumis à un vieillissement thermooxydatif.

2.1.4 *Mécanisme d'oxydation de la PVP sous l'impact des radicaux hydroxyles*

En se basant sur les résultats expérimentaux, nous pouvons proposer un mécanisme d'oxydation de la PVP dans la javel, et en présence de radicaux hydroxyles.

La première bande qui nous intéresse est celle qui se développe à 1770 cm^{-1}, accompagnée d'une bande à 1700 cm^{-1} masquée par la bande amide intense de la PVP mais qui participe à l'élargissement de cette dernière au cours du vieillissement. La bande à 1770 cm^{-1} a été attribuée à un groupement succinimide [137], qui est un imide cyclique, et peut résulter de

l'attaque de radicaux hydroxyles sur le carbone secondaire en position alpha de l'atome d'azote sur le cycle pyrrolidone [Schéma III-1].

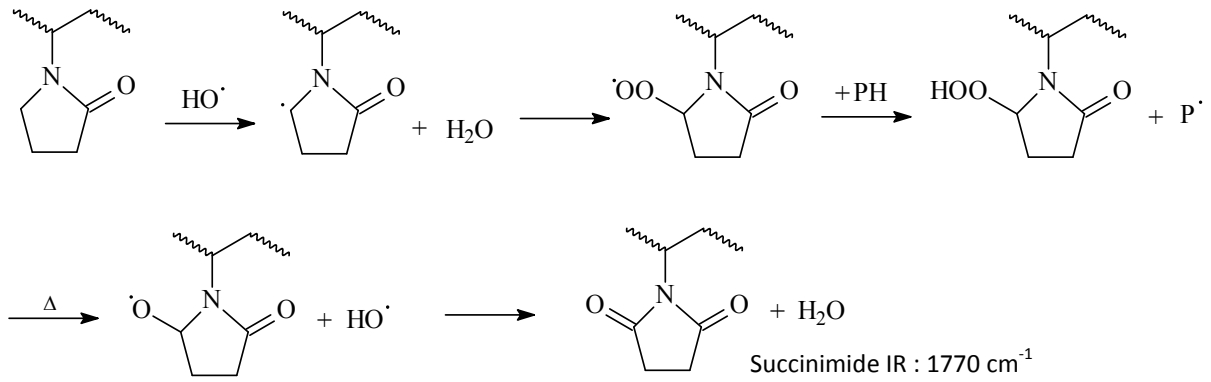


Schéma III-1 : Mécanisme réactionnel conduisant à la formation d'un succinimide par attaque de radicaux hydroxyles

Des acides carboxyliques (élargissement de la bande amide de la PVP), qui se trouvent sous forme carboxylates quand le vieillissement est effectué à pH 12, ont été identifiés par des traitements NH_3 et HCl respectivement. La bande qui se développe à 3340 cm^{-1} peut être en partie attribuée à une fonction NH d'un amide secondaire provenant de l'ouverture du cycle pyrrolidone. La formation de ces groupes met en jeu l'hydrolyse du succinimide selon le mécanisme suggéré par Hassouna et al. [136] et reporté sur le Schéma III-2.

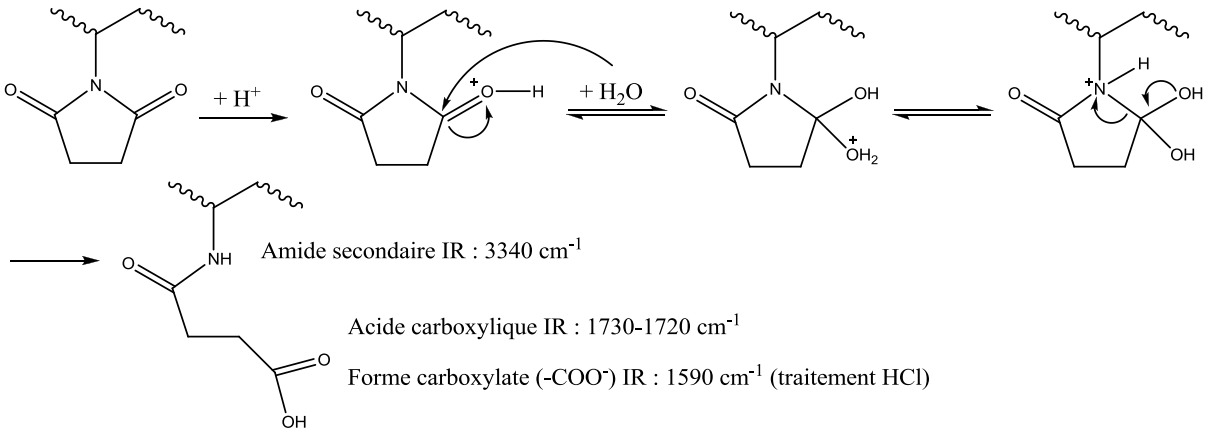


Schéma III-2 : Mécanisme de formation d'amide secondaire et acide carboxylique par hydrolyse du groupe succinimide

Ce mécanisme réactionnel est valable si l'environnement comporte de l'eau et des protons. Ceci est vrai en milieu aqueux mais pas en thermooxydation à 140°C. On peut donc proposer

le mécanisme suivant [Schéma III-3] mettant en jeu un mécanisme radicalaire pour ouvrir le cycle pyrrolidone de la PVP.

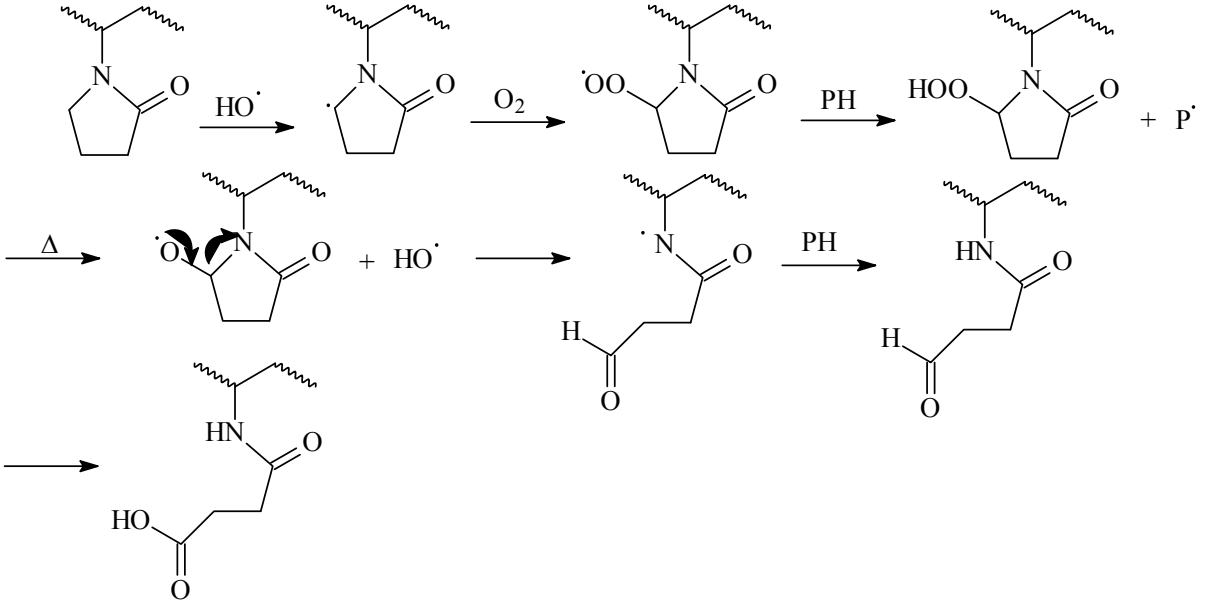


Schéma III-3 : Mécanisme de formation d'acide carboxylique par ouverture radicalaire du cycle pyrrolidone

Un autre mécanisme d'ouverture du cycle pyrrolidone a été proposé par Wienk et al. [50] mettant en jeu une réaction ionique avec ClO^- comme proposé dans le schéma III-4. Cette réaction interviendrait avant oxydation du cycle en succinimide.

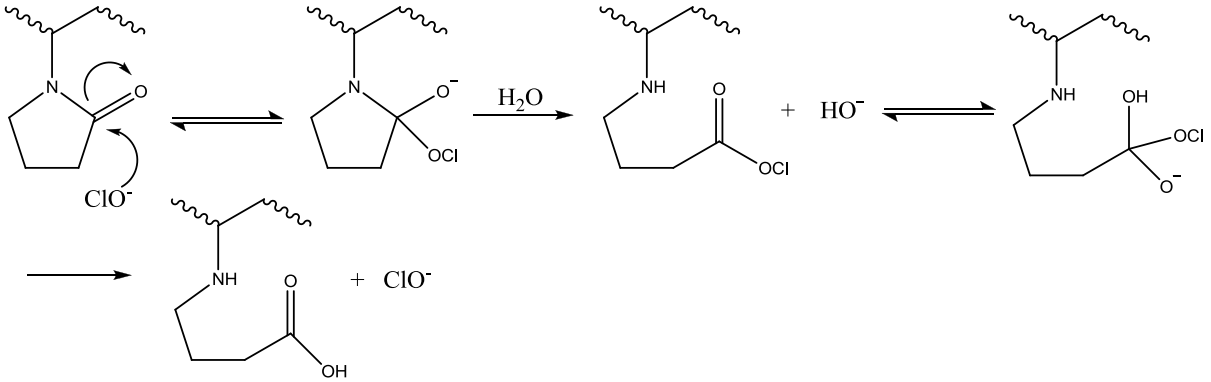


Schéma III-4 : Mécanisme de formation d'acide carboxylique par ouverture du cycle pyrrolidone avec les ions ClO^-

Enfin, en se basant sur les résultats obtenus en SEC et la diminution de masse molaire moyenne de la PVP lors de l'oxydation (thermooxydation, pH 8 et pH 12), il est possible d'envisager une coupure en β après l'attaque d'un radical hydroxyle sur le carbone de la chaine macromoléculaire en alpha de l'atome d'azote du cycle pyrrolidone [Schéma III-5].

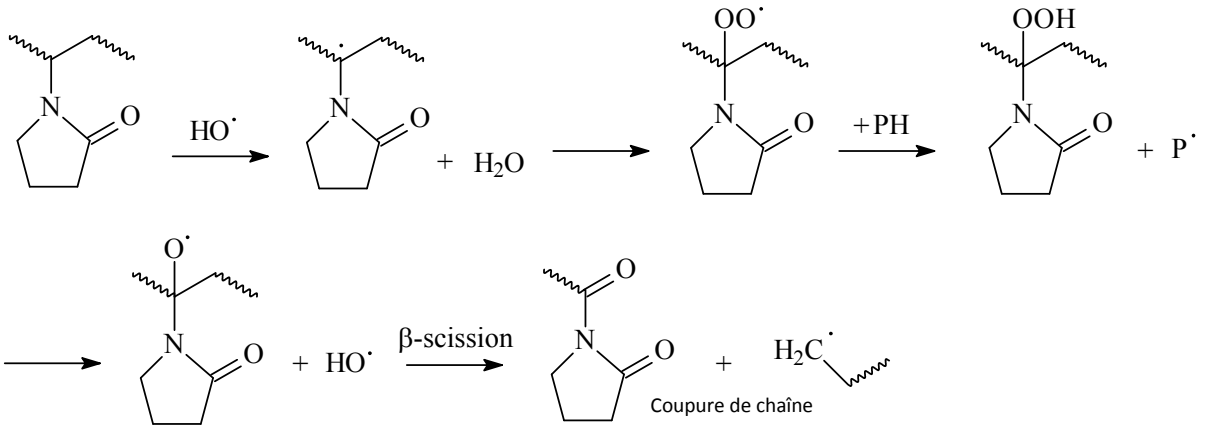


Schéma III-5 : Proposition de mécanisme de coupure de chaîne conduisant à la formation d'un imide non cyclique

Ce mécanisme de coupures de chaînes conduit à la formation d'un imide non cyclique qui possède une vibration infrarouge à 1735 cm^{-1}. Cette bande n'est pas directement détectable car masquée par la bande amide intense de la PVP. Cependant, la formation de ce produit d'oxydation peut participer à l'élargissement de la bande de la PVP.

Enfin, lorsque la PVP subit un vieillissement en phase liquide dans la javel, les radicaux mis en jeu dans les réactions précédemment décrites peuvent se recombiner provoquant la réticulation de la PVP. Nous ne détaillerons pas plus cette voie d'évolution. En effet l'objectif final de ce travail de thèse est de comprendre le mécanisme de vieillissement de fibres PES/PVP qui sont vieillies dans la javel à l'état solide.

2.2 Vieillissement de polyethersulfone et autres polymères hydrophobes

Contrairement à la PVP, le PES montre une très grande résistance à l'oxydation au contact de l'eau de javel. En effet, l'immersion d'un film de PES pendant 176 h dans une solution à 13 000 ppm et pH 8 ne provoque aucune modification chimique observable en spectroscopie IR. De plus, aucune évolution des masses molaires n'a été observée en SEC et DSC.

La photocalyse hétérogène réalisée avec une suspension de TiO_2 n'a pas non plus montré d'oxydation du polymère. Dans ce cas particulier, précisons qu'il a été nécessaire de travailler avec une importante quantité de TiO_2 pour empêcher la phototransformation directe du PES (ce dernier est très photosensible [142-144]), et la non-réactivité des $^{\bullet}OH$ observée pourrait ainsi être expliquée. En effet, le film de PES étant placé au centre du dispositif d'irradiation, et les $^{\bullet}OH$ ayant une durée de vie très courte (de l'ordre de la nanoseconde) [145], ces derniers peuvent se recombiner avant d'atteindre la surface du polymère à cause de l'effet d'écran du TiO_2 qui empêche la formation des radicaux au contact de la surface du polymère. Notons à ce titre que même les analyses de la surface du film de PES par IR-ATR n'ont pas révélé d'oxydation.

De plus, le PES étant un polymère très stable thermiquement, aucune oxydation a été observée après 330 h 140 °C.

En conclusion, la non-oxydabilité du PES par une solution d'hypochlorite de sodium peut être expliqué de deux façons différentes :

- La première est la grande hydrophobicité du PES qui empêcherait l'oxydation du fait de la non-diffusion de la solution au sein du film. Cette explication n'est pas totalement convaincante car nous n'avons trouvé aucune trace d'oxydation même à l'extrême surface en faisant des analyses XPS et infrarouge en mode ATR.
- La seconde est liée à la structure chimique même du PES. Il est connu que les étapes de propagation d'un mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne nécessitent l'arrachement d'un hydrogène labile sur le polymère [146]. Or le PES ne dispose d'aucune partie aliphatique et donc d'aucun hydrogène labile pour permettre le processus d'oxydation radicalaire en chaîne. Seul l'arrachement d'un atome d'hydrogène peu labile sur le cycle benzenique pourrait intervenir.

Pour valider l'une de ces deux hypothèses, nous avons étudié l'impact de l'eau de javel sur plusieurs polymères hydrophobes possédant des parties aliphatiques. Ces polymères sont le polystyrène (PS), le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE). La labilité des atomes d'hydrogène de ces polymères est connue et décroît dans l'ordre suivant : PS > PP > PE.

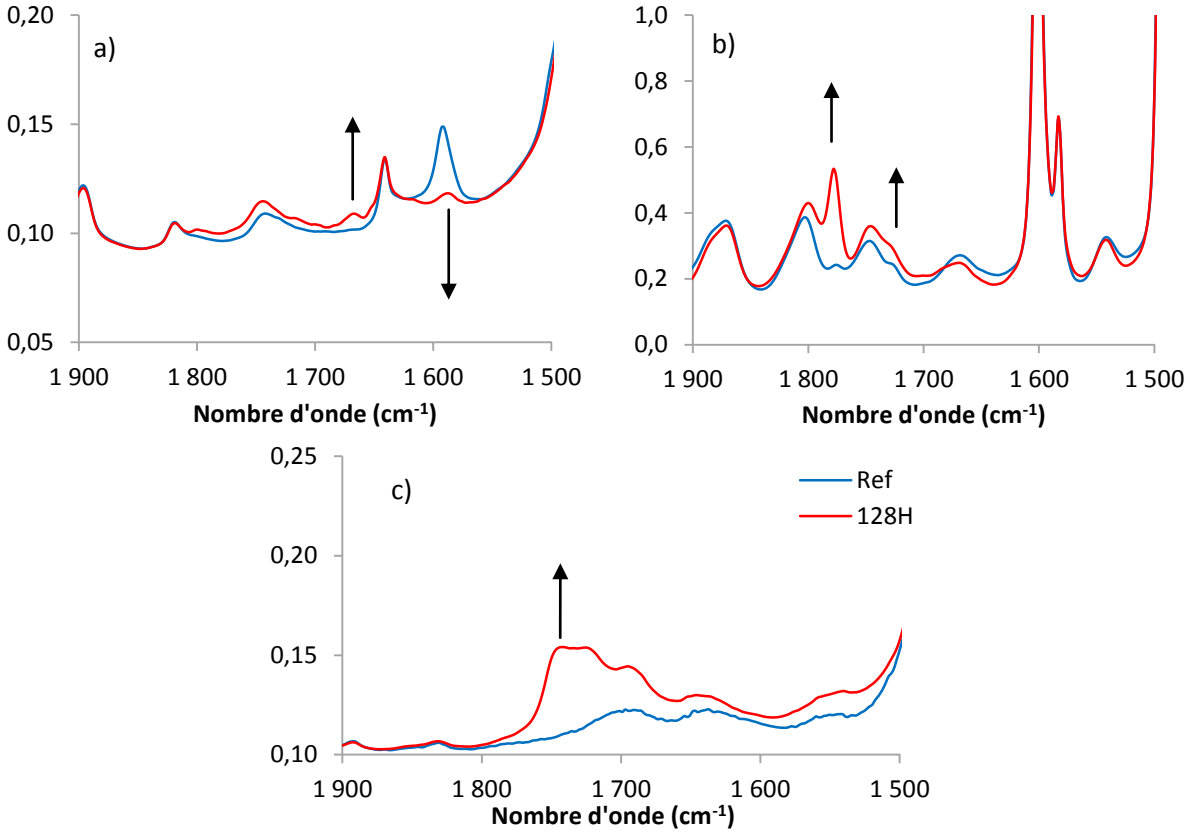


Figure III-19: Spectres infrarouge de films de PE (a), PS (b), PP (c) après 128 h d'immersion dans la javel à 4000 ppm et pH 8 (zone 1900-1500 cm^{-1})

En se concentrant sur la zone des carbonyles, et en mesurant l'aire de la bande IR des carbonyles correspondant aux produits d'oxydation formés dans chaque polymère après un même temps de contact avec l'eau de javel, nous avons obtenu les résultats suivants: PS (5, 35) > PP (3, 74) > PE (0, 055). Des polymères hydrophobes s'oxydent donc dans l'eau de javel s'ils ont des hydrogènes labiles.

Ceci nous prouve que l'hydrophobicité du PES n'est pas responsable de sa non-oxydation mais que c'est sa structure chimique qui en est à l'origine. La présence d'hydrogène labile est donc un facteur clé pour permettre l'oxydation par les radicaux $^{\bullet}OH$ lorsqu'un polymère, même hydrophobe, est immergé dans l'eau de javel.

2.3 Vieillissement de mélanges physiques PES/PVP

Les membranes de filtration étant constituées de mélanges PES et PVP à 5 % en masse, il est indispensable d'étudier le vieillissement de ces deux matériaux en mélange pour infirmer/confirmer une éventuelle synergie lors de l'oxydation des fibres.

Notons que l'impact des radicaux hydroxyles (par irradiation en présence de TiO_2) n'a pu être caractérisé dans le cas des films de mélange PES/PVP car nous ne sommes pas en mesure de savoir si la non-réactivité que nous avons constatée est due à un facteur chimique ou à un effet d'écran de TiO_2 en forte concentration dans la solution pour éviter l'irradiation directe du composant PES du mélange.

2.3.1 *Vieillissement de films PES/PVP au contact de l'hypochlorite de sodium*

L'évolution du spectre IR d'un film de mélange PES/PVP, à 5% en PVP, immergé dans l'eau de javel jusqu'à 176 h à 4000 ppm et pH 8 est représentée sur la figure III-20.

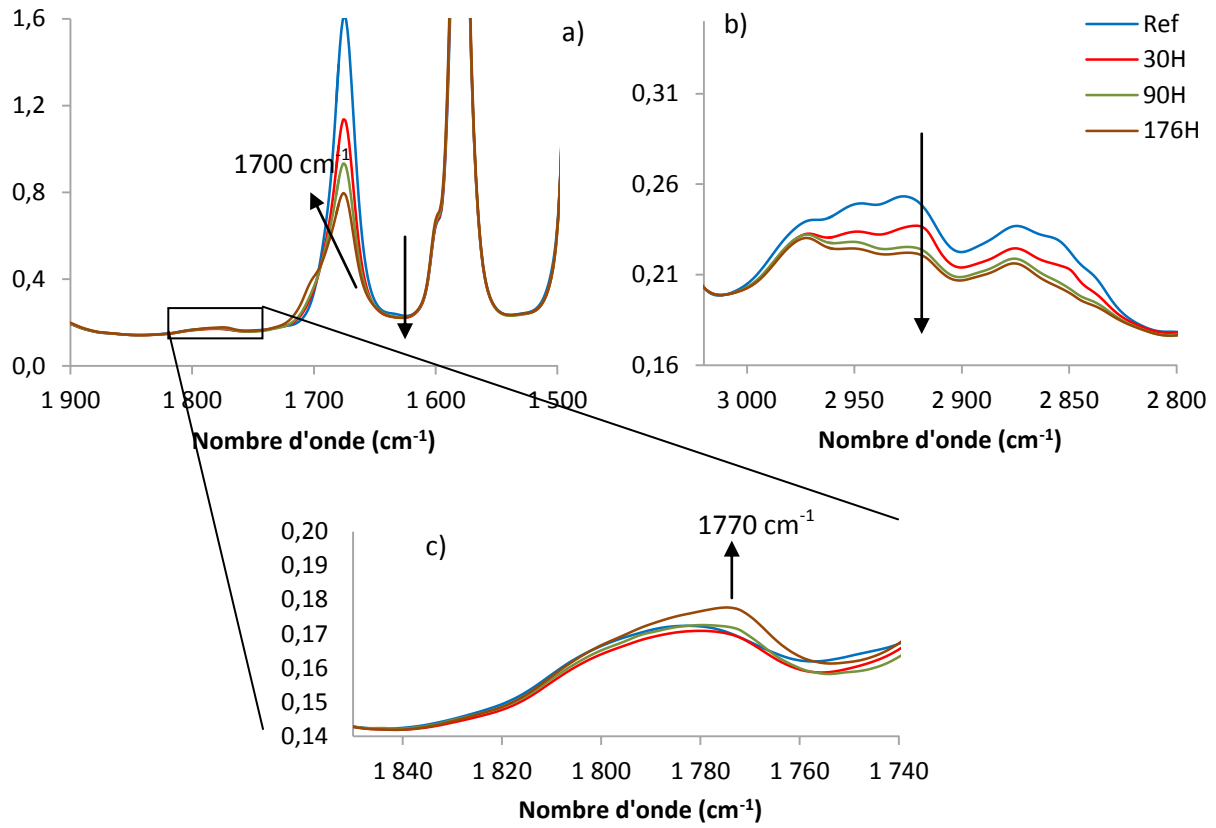


Figure III-20: Spectres infrarouge d'un film de PES/PVP (5%) après 176 h d'immersion dans la javel à 4000 ppm et pH 8 (bleu) [a) 1900-1500 cm^{-1}, b) 3020-2800 cm^{-1}, c) 1840-1750 cm^{-1}]

Ces résultats montrent la formation des bandes à 1700 et 1770 cm^{-1} attribuées précédemment au groupe succinimide. Cette formation est accompagnée de la diminution de la bande amide de la PVP (1680 cm^{-1}) et de celle de la bande caractéristique des groupes C-H aliphatique (3000-2800 cm^{-1}).

Ces résultats obtenus sur les mélanges sont cohérents avec les observations précédemment faites sur le vieillissement de la PVP et du PES au contact de la javel. La PVP est oxydée tandis que le PES ne montre aucune évolution détectable par spectroscopie IR.

Un vieillissement identique a été réalisé sur un film de PES/PVP à 50 % en PVP. Les résultats, après 48 h d'immersion, sont reportés sur la figure III-21 :

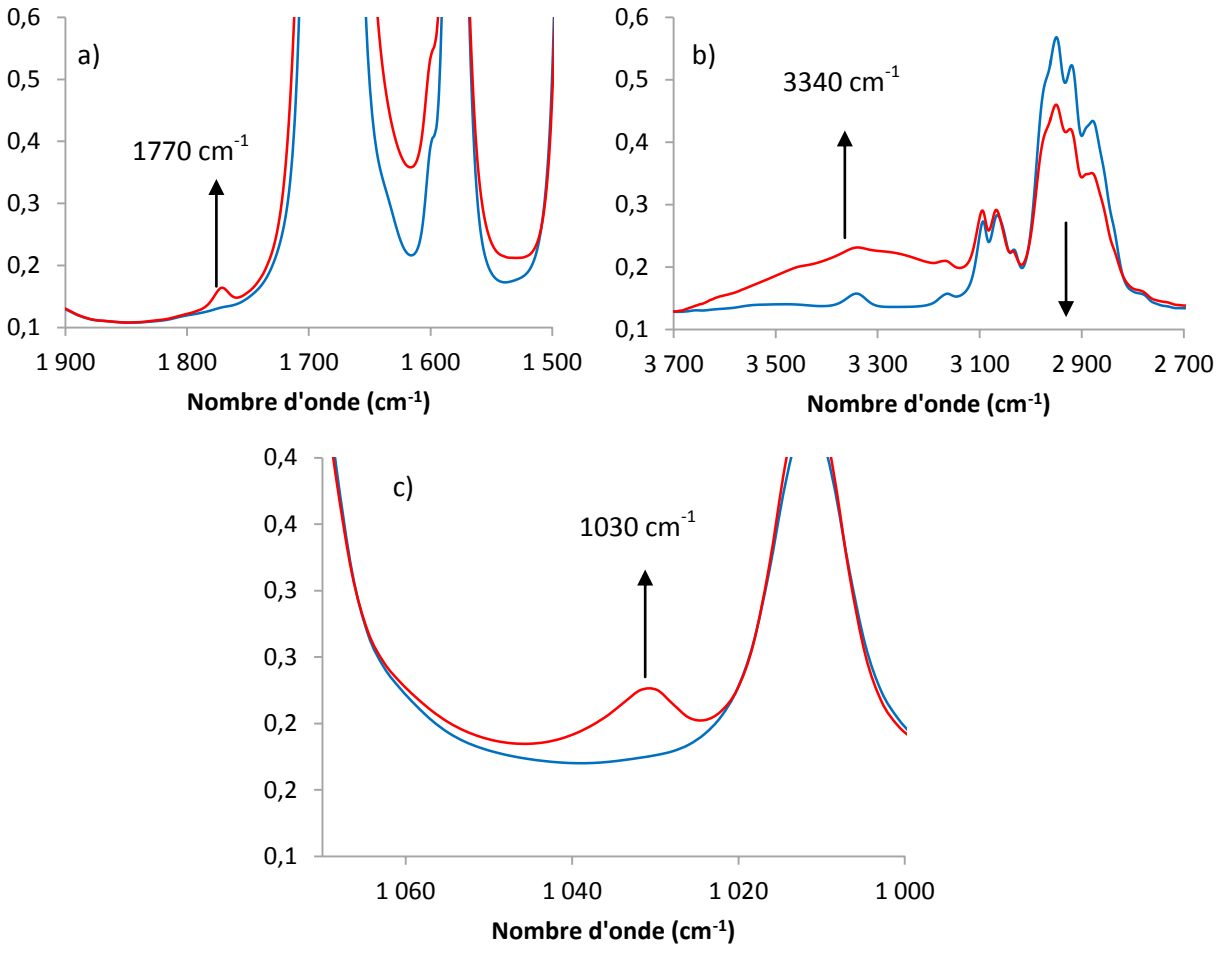


Figure III-21: Spectres infrarouge d'un film de PES/PVP (50%) après 48 h d'oxydation dans l'hypochlorite de sodium à 4000 ppm et pH 8 (rouge) [a) 1900-1500 cm^{-1}, b) 3700-2700 cm^{-1}, c) 1070-1000 cm^{-1}]

Les résultats montrent une nouvelle fois la formation de la bande du succinimide à 1770 cm^{-1} ainsi que la baisse des C-H aliphatique de la PVP dans le domaine 3000-2800 cm^{-1}. La

formation d'une bande d'oxydation à 3340 cm^{-1} peut être attribuée à des fonctions acides carboxyliques et/ou NH correspondant au vieillissement de la PVP au sein du mélange.

Cependant une nouvelle bande d'oxydation se développe à 1030 cm^{-1}. D'après les précédents résultats, celle-ci n'est pas liée à la PVP oxydée au contact de la javel. Il pourrait donc s'agir d'une oxydation du PES bien que ce dernier, sous forme d'homopolymère, ne s'oxyde pas au contact de la javel ; ce serait donc un effet de mélange. La formation d'une bande d'oxydation à 1030 cm^{-1} a déjà été observée par Gaudichet et al [61] dans le cas du vieillissement de membranes PSU/PVP au contact de la javel. Les auteurs avaient attribué cette bande à la formation d'un groupement acide sulfonique ($-SO_3H$). Cependant ce type de fonction se traduit aussi par la présence d'une bande de vibration en dessous de 3275 cm^{-1} attribuée aux fonctions S-OH liées par liaisons hydrogènes [146], ce que nous n'avons pas observé. Notons qu'Arkhangelsy et al. [100] ont également observé la formation d'une bande à 1030 cm^{-1} dans le cas de membranes PES/PVP au contact de la javel et l'ont également attribuée à la formation d'une fonction acide sulfonique en se basant sur les travaux de Gaudichet et al. [61] Or nous avons vu précédemment que le PES n'est pas oxydé au contact de la javel, ne présente pas de coupures de chaînes quantifiables par SEC ou formation de nouvelles fonctions chimiques observables par spectroscopie IR.

D'après les tables de spectroscopie infrarouge, une bande à 1030 cm^{-1} peut correspondre à la formation d'un phénol orthosubstitué sur le cycle aromatique du PES. Cette addition est possible par l'attaque d'un radical $^{\bullet}OH$ sur le noyau aromatique du PES. Cette réaction est connue et possible dès l'instant où des radicaux hydroxyles sont présents dans le milieu [147].

Le fait que cette bande n'apparaisse qu'avec une concentration en PVP de 50 % dans le film (un test a été réalisé à 20 % de PVP et la bande à 1030 cm^{-1} n'a pas été observée) laisse supposer un rôle important de la PVP à ce niveau. Le mécanisme proposé précédemment pour la formation du succinimide [Schéma III-1], fait intervenir la formation de radicaux hydroxyles qui pourraient réagir sur le PES, étant donné que dans le film de mélange ces deux polymères sont intimement liés. Une autre hypothèse pourrait être la réaction d'un intermédiaire réactionnel de la PVP sur le PES.

Pour vérifier l'hypothèse de l'hydroxylation du cycle aromatique du PES, un traitement chimique a été réalisé avec SF_4. Le résultat de ce traitement observable sur la figure III-22 montre la diminution de la bande à 1030 cm^{-1} après 72 h de traitement sans formation de

bande de dérivation. Ceci correspond à la réactivité de la fonction –OH d'un phénol orthosubstitué dont nous supposions l'existence [Figure III-22].

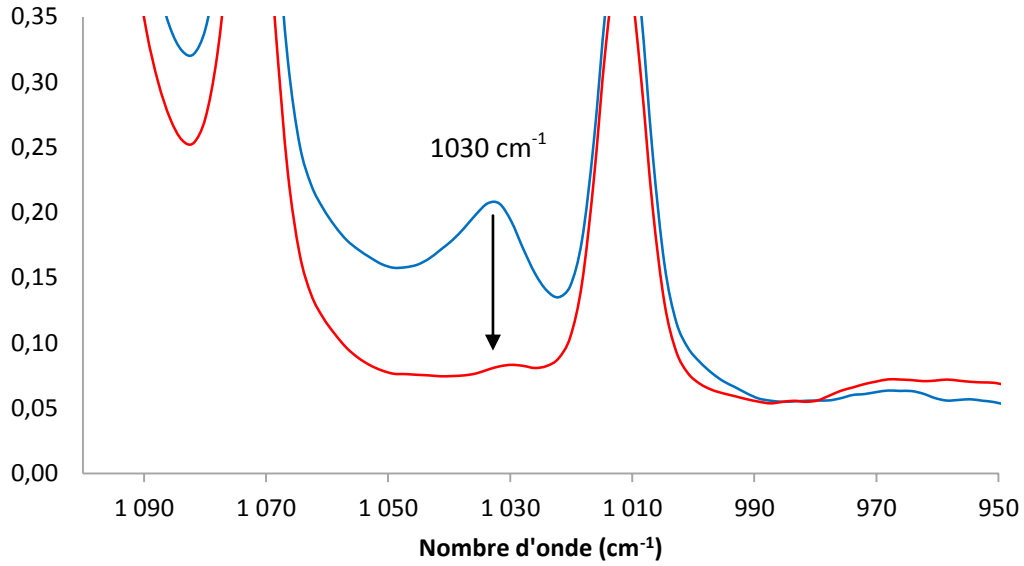


Figure III-22: Spectres infrarouge d'un film de PES/PVP (50%) après 330 h de thermooxydation à 140°C et 72 h de traitement SF_4 (rouge) [1100-950 cm^{-1}]

Nous avons aussi réalisé un traitement SF_4 sur un film de PES mélangé à de l'acide benzènesulfonique : ce mélange présente une bande IR à 1030 cm^{-1} et un traitement SF4 fait disparaître cette bande mais en créant une bande de dérivation à 1631 cm^{-1}. Ce résultat supplémentaire confirme l'hydroxylation du cycle aromatique du PES conduisant à la formation de la bande à 1030 cm^{-1} dans les mélanges riches en PVP.

Ceci nous amène à proposer le mécanisme suivant pour l'oxydation du PES sans coupure de chaîne.

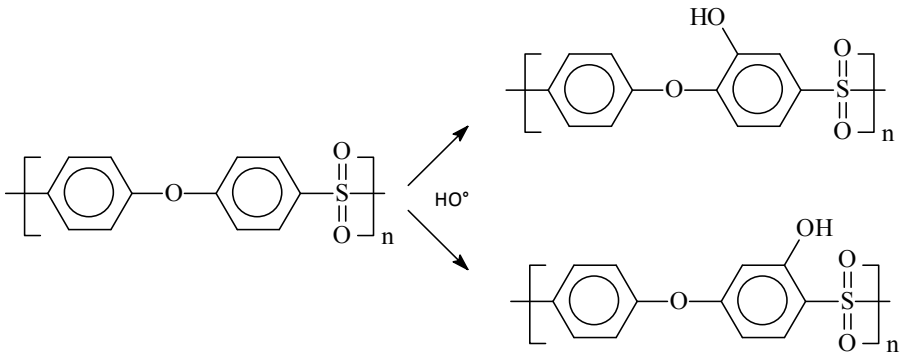


Schéma III-6 : Proposition de mécanisme d'hydroxylation du cycle aromatique du PES par les radicaux hydroxyles

Enfin, nous avons étudié d'éventuelles réactions de coupures de chaînes et réticulations en analysant le mélange PES/PVP en SEC [Figure III-23].

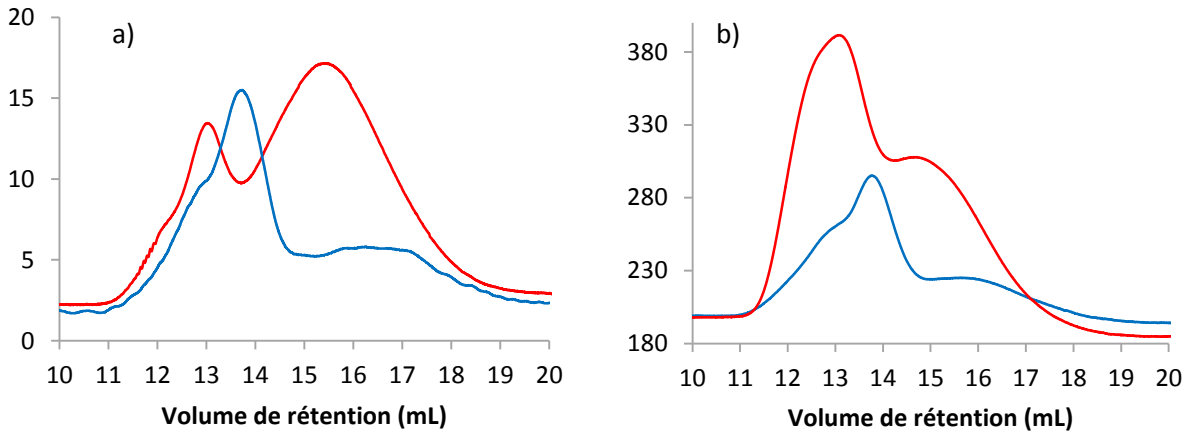


Figure III-23 : Chromatogrammes dans la NMP d'un mélange PES/PVP 50% (à environ 5 mg mL^{-1}) après 6 jours de vieillissement au contact de la javel à 4000 ppm et pH 8 (bleu). Détecteur RI (a) et détecteur DP (b)

Rappelons tout d'abord que le premier pic observé sur les chromatogrammes correspond à la PVP tandis que le second est la somme du PES et de la PVP.

Les chromatogrammes du détecteur RI [Figure III-23a] montrent un déplacement du pic de la PVP (13 mL) vers un volume de rétention plus important (13,7 mL). Cela nous montre que des réactions de coupures de chaînes ont lieu dans la PVP au cours du vieillissement. De plus, le pic correspondant à l'addition PES/PVP a fortement baissé d'intensité tout en se décalant vers un volume de rétention plus important (de 15,5 mL à 16,3 mL). L'explication est que la concentration en PES analysé (qui est sensible sur ce détecteur) a baissé ce qui traduirait la formation d'insolubles au cours du vieillissement. Ce phénomène a été observé lors de la solubilisation du film pour l'analyse. Il y aurait donc des réactions de réticulations et de coupures de chaînes en compétition lors du vieillissement de mélange PES/PVP.

Les chromatogrammes du détecteur DP [Figure III-23b] montrent une nouvelle fois un déplacement du pic de la PVP de 13 mL à 13,7 mL. De plus un épaulement très net, ainsi qu'une baisse d'intensité du pic, apparaissent sur le chromatogramme après vieillissement. Nous pouvons donc confirmer les réactions de coupures de chaînes au sein de la PVP. La baisse d'intensité du signal sur ce détecteur caractérise une baisse de la viscosité et donc des réactions de coupure de chaîne pour les deux polymères. Enfin, nous observons aussi la baisse de l'intensité ainsi que le déplacement du pic correspondant à la somme PES/PVP comme

pour le détecteur RI. Nous pouvons donc conclure que la PVP dans un mélange PES/PVP subit des réactions de coupures de chaînes mais également des réactions de réticulation lorsqu'elle est immergée dans la javel en phase solide et mélangée à du PES. Le PES quand à lui est soumis à des réactions de coupures de chaînes et de réticulation tout comme la PVP. Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus pour le PES seul en contact avec la javel. Nous pouvons donc confirmer l'effet inducteur de la PVP sur la dégradation du PES lors de l'oxydation de cette dernière. Cet effet n'a été observé que pour un mélange à 50 % car les essais réalisés sur des mélanges à 20 % et 5 % en PVP n'ont pas montré de variation de l'allure du chromatogramme pendant le vieillissement que ce soit pour le PES ou la PVP (cette dernière n'est pas visible dans un mélange à 5 %).

Le mécanisme d'hydroxylation du cycle aromatique du PES ne serait donc pas le seul à entrer en jeu mais les fonctions chimiques associées aux réactions de coupure de chaîne et de réticulation ne sont pas observables par spectroscopie IR.

2.3.2 *Vieillissement de films PES/PVP en thermooxydation*

Le vieillissement en thermooxydation à 140 °C de films de mélanges PES/PVP est effectué pour valider l'hypothèse d'une réaction radicalaire dans l'eau de javel. Le comparatif de ces deux vieillissements nous aidera à comprendre l'influence des radicaux dans un mélange PES/PVP.

Dans le cas d'un film PES/PVP 5 % vieilli à 140 °C jusqu'à 330 h, on peut voir nettement la diminution de la bande amide de la PVP à 1680 cm^{-1} [Figure III-24a].

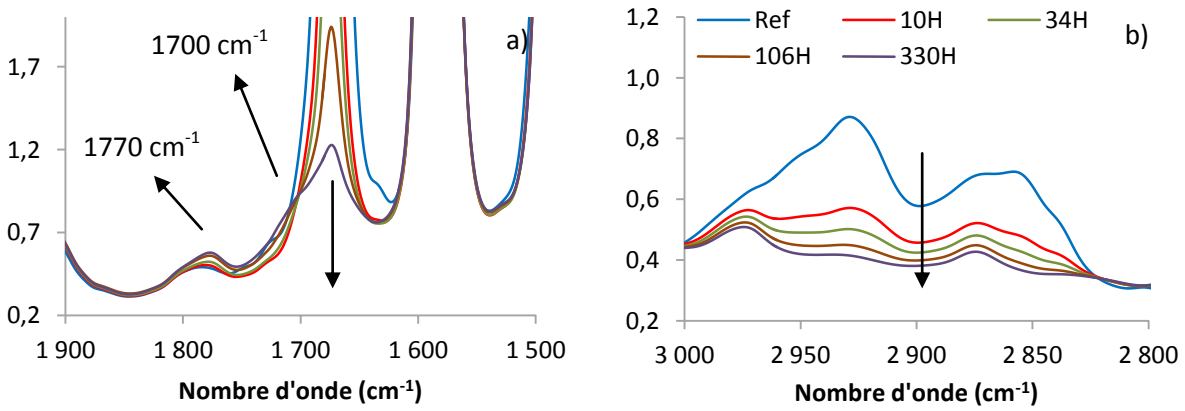


Figure III-24: Spectres infrarouge d'un film de PES/PVP (5%) après 330 h de thermooxydation à 140°C [a) 1900-1500 cm^{-1}, b) 3000-2700 cm^{-1}]

Cette diminution est accompagnée par la formation de bandes d'oxydation à 1700 et 1770 cm^{-1}. Nous retrouvons également la diminution des bandes associées aux groupes C-H

de la PVP [Figure III-24b] ce qui confirme un mécanisme tout à fait similaire entre le vieillissement dans l'eau de javel et le vieillissement en thermooxydation.

Les analyses en SEC effectuées sur ce mélange n'ont montré aucune évolution de la masse molaire du PES. Le problème est identique lors des traitements chimiques car l'essentiel des modifications est attribué à la PVP ne représentant que 5% de la masse totale du mélange.

Par contre, en portant le taux de PVP dans le mélange PES/PVP à 50 % on peut améliorer la « visibilité » des modifications de la PVP au sein du mélange. Ainsi nous observons toujours la diminution de la bande amide de la PVP (1680 cm^{-1}) accompagnée de formation de bandes d'oxydation à 1770 et 1700 cm^{-1} [Figure III-25a].

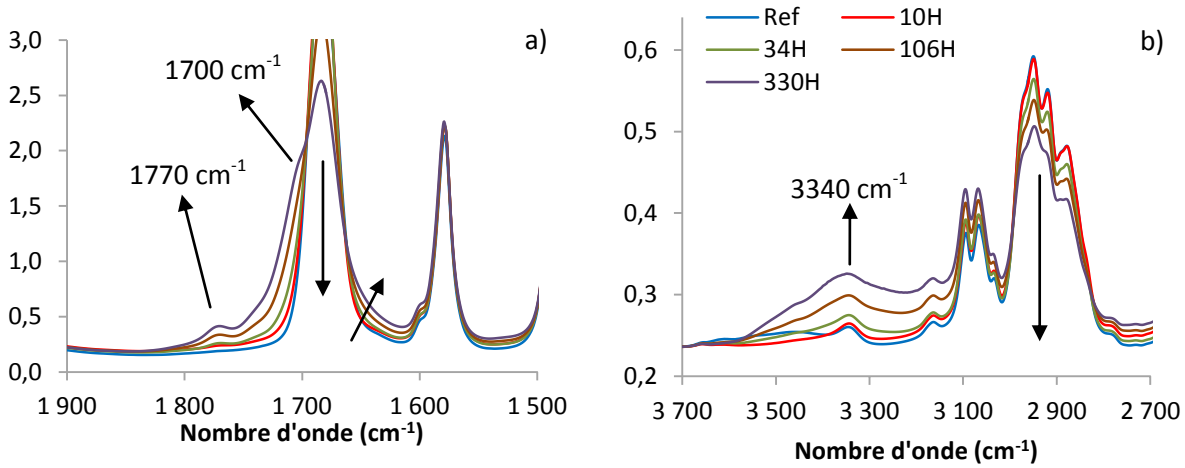


Figure III-25: Spectres infrarouge d'un film de PES/PVP (50%) après 330 h de thermooxydation à 140°C [a) 1900-1500 cm^{-1}, b) 3700-2700 cm^{-1}]

De même, nous observons nettement la diminution des bandes des groupes C-H de la PVP qui est accompagnée par la formation d'une bande à 3340 cm^{-1} [Figure III-25b].

Comme nous l'avons vu précédemment, ces modifications proviennent exclusivement de la PVP, auxquelles s'ajoutent la bande d'oxydation à 1030 cm^{-1} attribuée à l'oxydation du PES [Figure III-26].

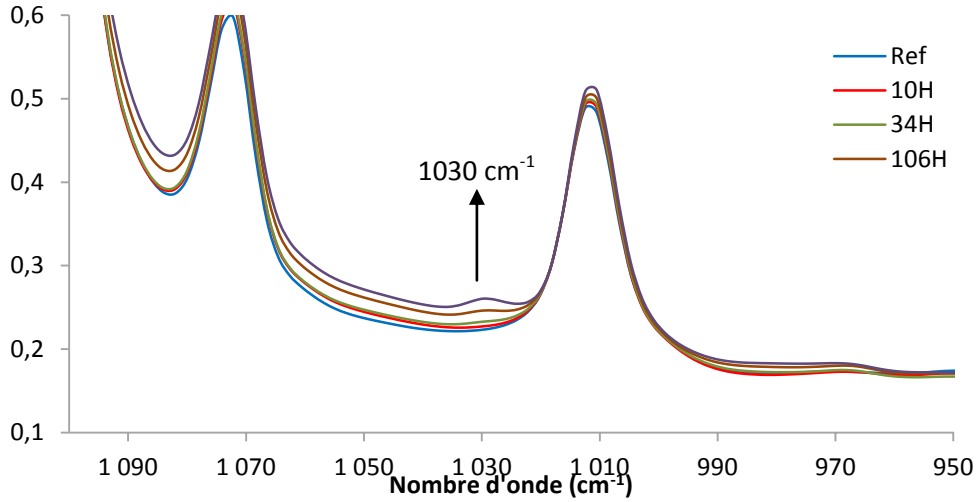


Figure III-26: Spectre infrarouge d'un film de PES/PVP (50 %) après 330 h de thermooxydation à 140°C (bleu) [1100-950 cm^{-1}]

Cette bande, qui a précédemment été observée dans le cas de l'immersion d'un film PES/PVP 50 % dans la javel, est présente dans le cas d'un mélange suffisamment riche en PVP. Par ailleurs, il faut rappeler que cette bande n'est pas présente dans le cas de la PVP seule en vieillissement par thermooxydation et/ou javel : il y a donc une synergie entre le PES et le taux de PVP dans le mélange. La PVP oxydée réagit avec le PES pour former cette bande à 1030 cm^{-1}. Cette synergie se fait avec une période d'induction comme on peut le voir sur la figure III-27 ci-dessous.

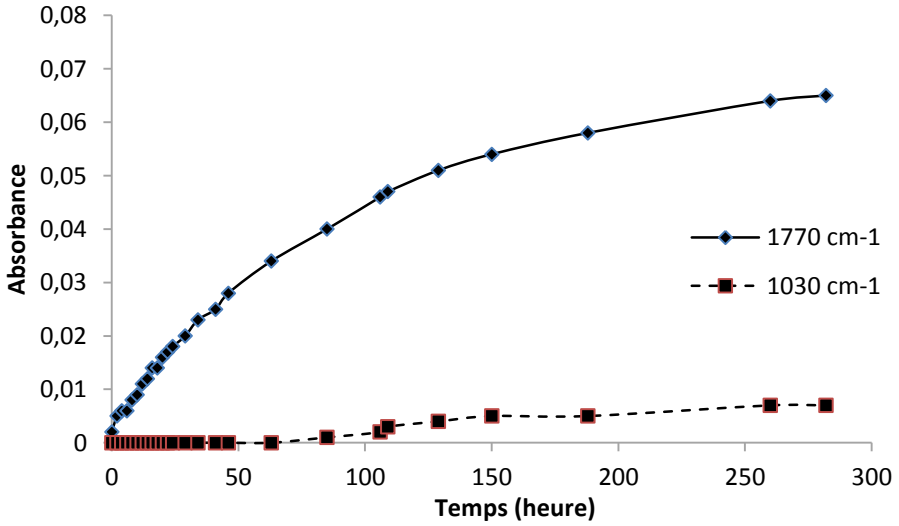


Figure III-27 : Evolution de l'absorbance en spectroscopie IR des bandes à 1770 et 1030 cm^{-1} d'un film PES/PVP thermooxydé à 140°C

L'analyse par SEC du mélange PES/PVP après thermooxydation confirme cette synergie [Figure III-28].

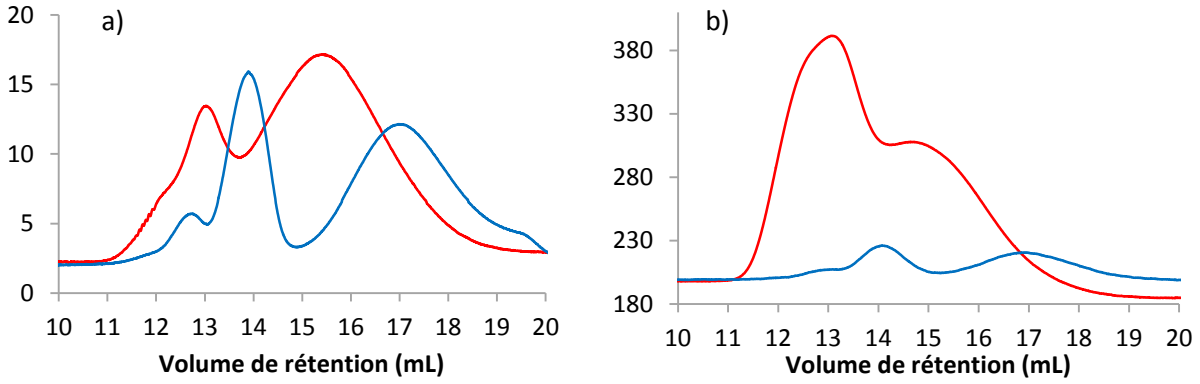


Figure III-28 : Chromatogrammes dans la NMP d'un mélange PES/PVP 50 % (concentration ≈ 5 mg mL^{-1}) après 150 h de vieillissement thermooxydatif à 140°C (bleu). Détecteur RI (a) et détecteur DP (b)

D'après le détecteur RI [Figure III-28a] nous observons un décalage du chromatogramme vers des volumes de rétention plus importants ce qui caractérise de nombreuses réactions de coupures de chaînes, que ce soit pour la PVP ou le PES. Cependant nous observons, comme pour la PVP seule, une importante baisse des pics sur le détecteur DP [Figure III-28b]. Ceci caractérise une baisse de la viscosité à cause de la formation d'espèces insolubles observées lors de la dissolution du film après vieillissement. Ces espèces insolubles provenant de coupures de chaînes responsables de la baisse de la viscosité.

Rappelons enfin que le PES analysé après thermooxydation ne montre aucune variation de sa masse molaire. L'évolution du PES dans un mélange PES/PVP confirme l'hypothèse d'une réaction d'un produit de dégradation de la PVP ou d'un intermédiaire radicalaire, les radicaux hydroxyles étant les plus probables, pour expliquer la présence de cette bande d'oxydation du PES observée en spectroscopie IR dans un mélange PES/PVP. Celle-ci pourrait donc être caractéristique de coupures de chaînes au sein du PES du fait de l'oxydation de la PVP dans un premier temps.

3 Conclusion

La première conclusion de cette étude est que l'oxydation de la PVP au contact de l'eau de javel dépend du pH de la solution. Ceci est une conséquence directe de l'évolution des concentrations des espèces chimiques de la javel en fonction du pH. Le PES quand à lui n'est pas oxydé dans la gamme de concentration et de pH utilisés dans ce travail.

Le vieillissement à pH 8 montre la formation de produits d'oxydation qui sont également observés dans le cas d'un vieillissement par thermooxydation ou par irradiation d'une suspension de TiO_2, c'est-à-dire attaque de radicaux $^{\bullet}OH$. Ces deux expériences complémentaires prouvent que le mécanisme d'oxydation de la PVP est de type radicalaire, et permet d'expliquer la formation de groupes succinimide, produits clés d'oxydation. Cependant des mécanismes ioniques peuvent aussi intervenir, notamment l'hydrolyse de ce groupe en acide carboxylique/carboxylates, réaction favorisée à pH 12.

Les vieillissements dans la javel et en thermooxydation ont également permis de mettre en évidence des réactions de coupures de chaînes et de réticulation. Les vieillissements en phase solide favorisent les réactions de coupures de chaînes tandis que les vieillissements en phase liquide favorisent les réactions de réticulation de la PVP.

Les coupures de chaînes, qui n'ont pu être quantifiées, peuvent être à l'origine d'une fragilisation de la structure qui a été observée sur les films qui se désagrégeaient très facilement après vieillissement lorsqu'il y avait un fort pourcentage de PVP. A l'opposé, les mélanges à 5 % de PVP ne sont pas concernés par cette fragilisation.

Il reste maintenant à vérifier si le vieillissement des membranes polymères PES/PVP suit le même type d'évolution que celui des mélanges PES/PVP, ce qui pourrait permettre d'expliquer leur perte de propriétés mécaniques sur le long terme.

Chapitre 4 : Caractérisation et vieillissement de membranes polymères PES/PVP au contact de l'hypochlorite de sodium

Après avoir caractérisé les films de polymères modèles utilisés pour fabriquer les membranes de filtration en PES/PVP et étudié leur vieillissement au contact de la javel et des radicaux hydroxyles, nous avons abordé l'étude du vieillissement des membranes. Les membranes possèdent des structures particulières, poreuses, qui les différencient des films modèles. Le changement de géométrie et de morphologie du mélange de polymères PES/PVP pourrait avoir une influence sur le vieillissement et nous allons au cours de ce chapitre infirmer/confirmer la concordance entre les résultats obtenus lors de l'étude du vieillissement des films modèles (chapitre 3) et le vieillissement des membranes. Les protocoles de vieillissement employés sont les mêmes pour permettre une comparaison des résultats entre films et membranes.

1 Caractérisation initiale des membranes

Comme énoncé précédemment, les membranes possèdent une structure très différente des films. Ces structures vont être caractérisées pour tenter ensuite de déterminer si la nanostructure a une influence sur le vieillissement du matériau membranaire.

1.1 Membranes planes

Les membranes planes sont caractérisées par leur géométrie plane comme leur nom l'indique ainsi que par la présence d'un support physique sous la membrane [Image IV-1]. Ce support physique est appelé « support non-tissé » et est constitué d'un polyester inerte. Il sert à soutenir physiquement la membrane composée d'un mélange PES/PVP.

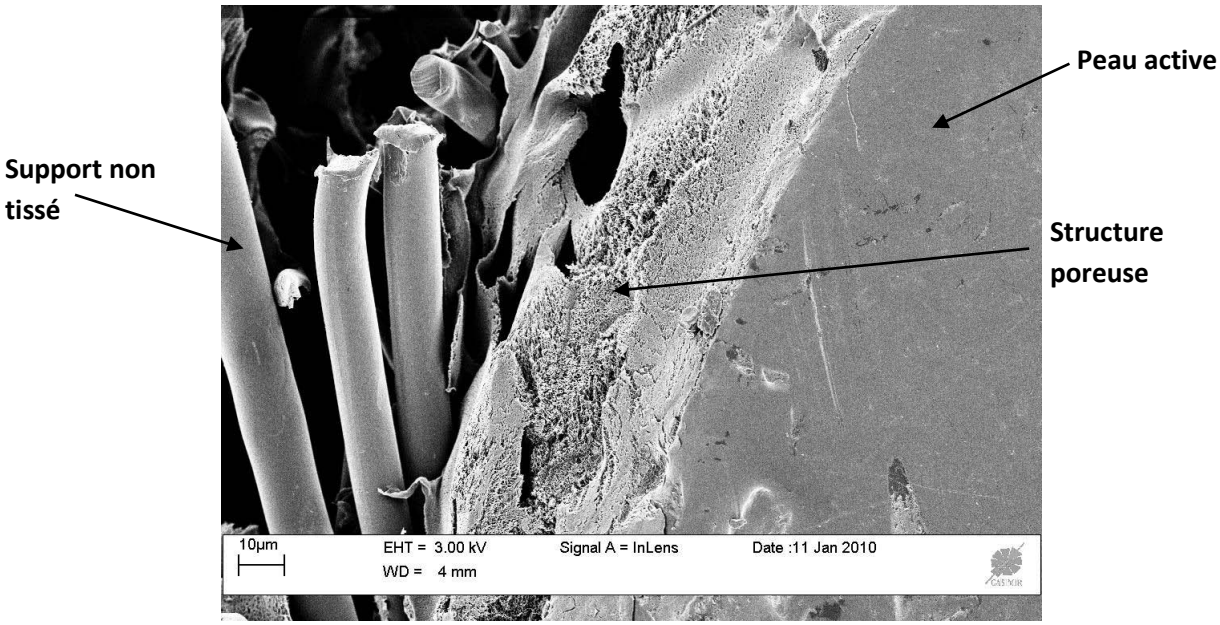


Image IV-1 : Image MEB d'une membrane plane vue sur la tranche (x 2000)

Comme on peut le voir sur l'image MEB ci-dessus, le support a une structure fibreuse contrairement à la membrane qui a une structure poreuse. L'épaisseur de la membrane est d'environ 30 à 40 µm sans le support non-tissé. Avec le support elle fait environ 180 µm.

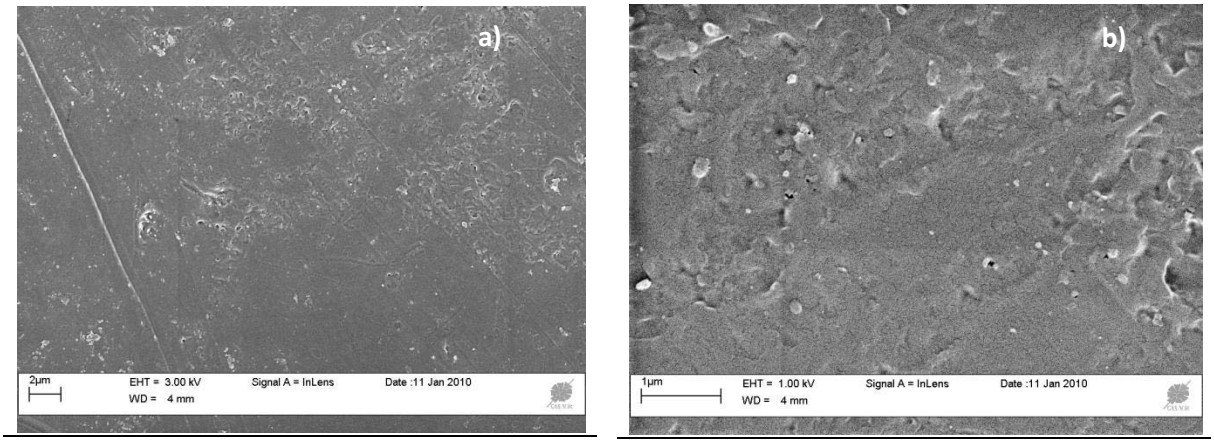


Image IV-2 : Images MEB d'une membrane plane sur la peau active (a) : x 10 000) et (b) : x 50 000)

La porosité de la « peau active » (1-10 nm) est difficilement observable au MEB. C'est une partie particulièrement dense qui sert à donner à la membrane ses propriétés sélectives (cf. chapitre 1). Si nous regardons la structure en dessous de cette partie spécifique nous observons la présence d'une importante porosité.

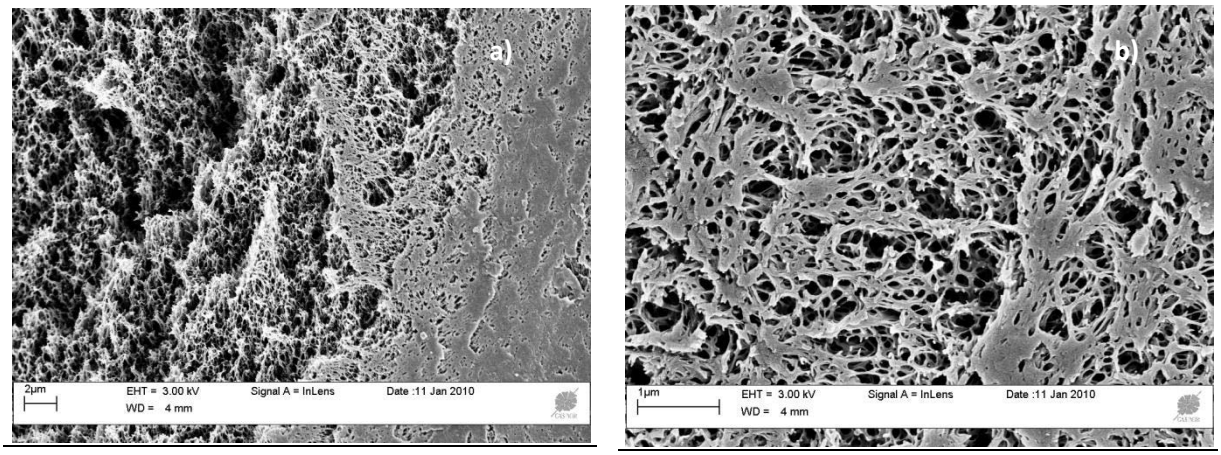


Image IV-3 : Images MEB d'une membrane plane sur une zone poreuse [a) : x 10 000) et (b) : x 50 000]

Les analyses infrarouge réalisées sur la surface de la membrane permettent d'obtenir le spectre suivant :

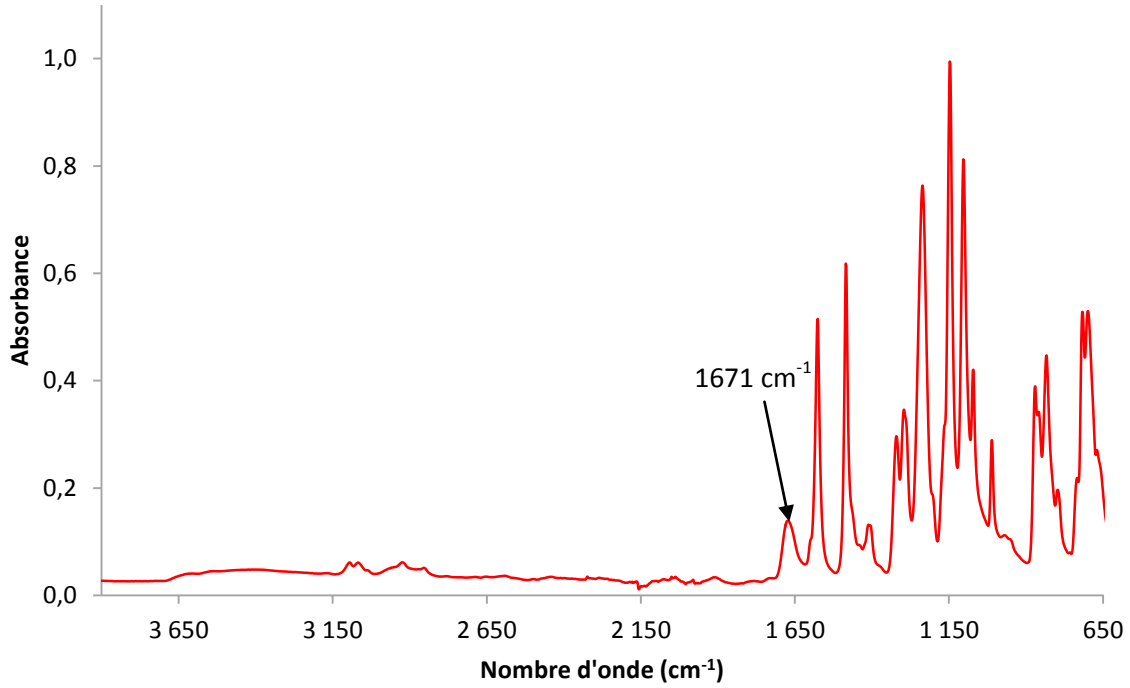


Figure IV-1 : Spectre IR-ATR diamant de la peau active d'une membrane plane PES/PVP

La seule bande attribuable à la PVP se trouve à 1671 cm^{-1} et correspond à la fonction amide de ce polymère. La position de cette bande est variable car elle est fonction de l'hydratation du matériau. Les décalages peuvent aller de 1655 à 1685 cm^{-1} sans évolution de son intensité. Les autres bandes du spectre reporté sur la figure IV-1 sont attribuées au PES de la même manière que dans le chapitre 3. D'après les analyses faites en IR-Transmission sur des films PES/PVP à différents pourcentages, le ratio observé entre la bande amide de la PVP

(1671 cm^{-1}) et la bande du noyau aromatique du PES (1575 cm^{-1}) dans cette analyse IR-ATR de la surface des membranes nous permet de déterminer que le pourcentage de PVP est d'environ 5 %. Ce pourcentage est une moyenne sur l'épaisseur analysée à la zone de contact qui est d'environ 3 µm dans le cas d'un ATR diamant.

Il est à noter également que la concentration en PVP est assez hétérogène à la surface de la membrane avec des variations d'environ 30 % en fonction de la zone analysée. Une cartographie IR-ATR [Figure IV-2] a été réalisée sur les membranes pour confirmer ce résultat obtenu sur une moyenne de 30 points de mesure.

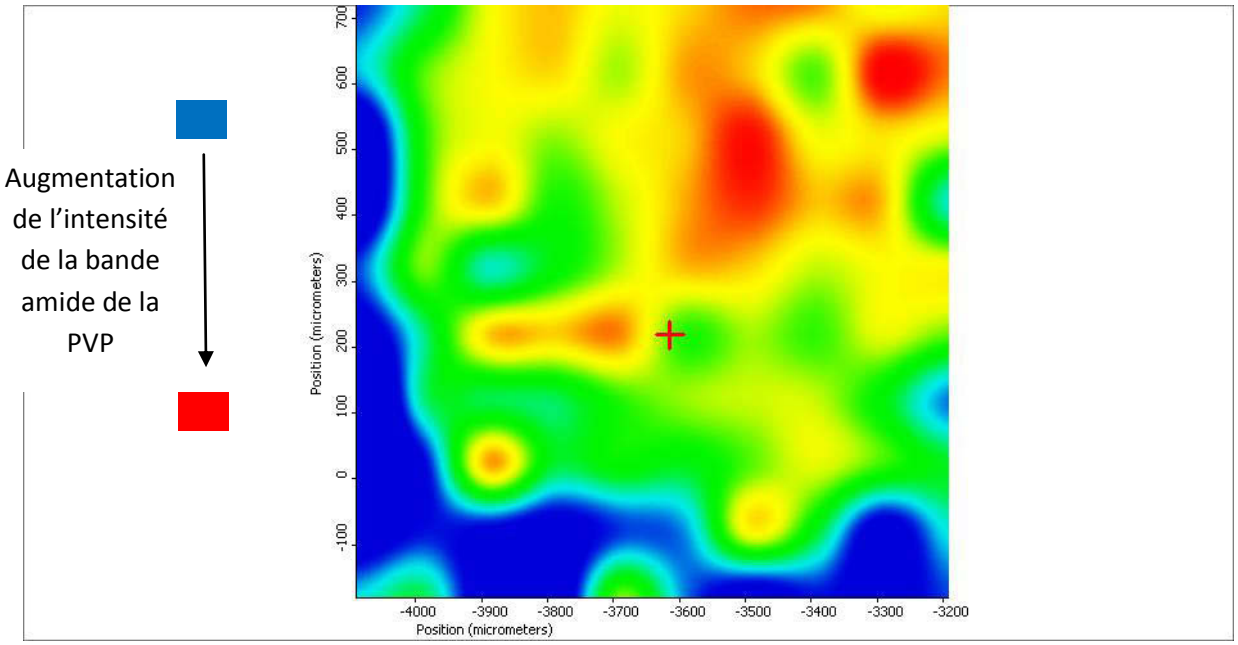


Figure IV-2 : Cartographie IR-ATR diamant de la bande amide de la PVP contenue dans la peau active d'une membrane plane PES/PVP

Le taux de PVP à la surface de la membrane est une donnée qu'il faut relativiser car la concentration en PVP, ne varie pas seulement en fonction de la zone analysée, mais varie également en fonction de l'épaisseur. Plus on s'enfonce dans la structure de la membrane et plus le taux de PVP diminue comme en atteste les résultats ci-dessous [Figure IV-3 et IV-4]:

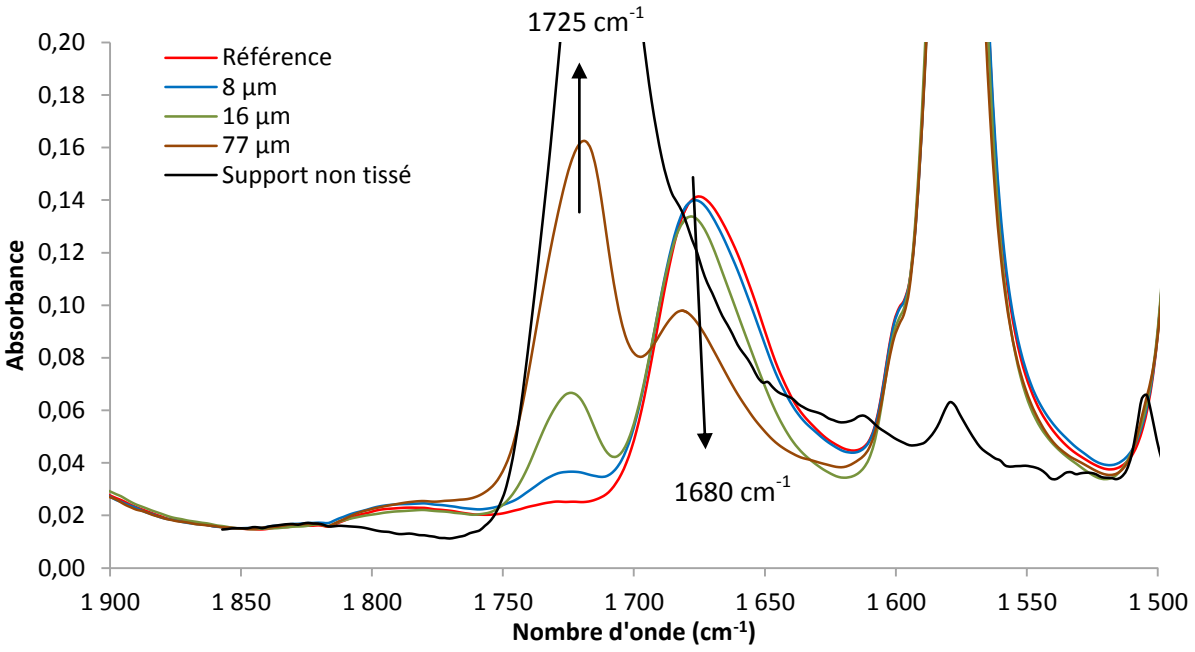


Figure IV-3 : Spectres IR-ATR diamant d'une membrane plane neuve analysée à différentes profondeurs après abrasion en partant de la peau active de la membrane

Dès les premiers micromètres (8 µm) d'abrasion de la surface de la membrane, on remarque l'apparition d'une bande à 1725 cm^{-1}. Cette bande correspond au support non tissé qui sert à maintenir physiquement la structure de la membrane. La concentration en PVP va en diminuant tandis que le support est de plus en plus observable au fur et à mesure des abrasions.

Pour traiter les données, il faut évaluer l'intensité d'une bande par rapport à une bande de référence. Nous avons évalué l'intensité des bandes à 1680 cm^{-1} et 1725 cm^{-1} par rapport à une bande à 1575 cm^{-1} représentant les liaisons C=C du noyau aromatique du PES. Tout au long de ce travail, les mentions à une absorbance relative correspondront à un calcul de ce type.

L'intensité de la bande amide de la PVP et celle de la bande ester du support non tissé, évoluent au cours de l'abrasion de la façon suivante :

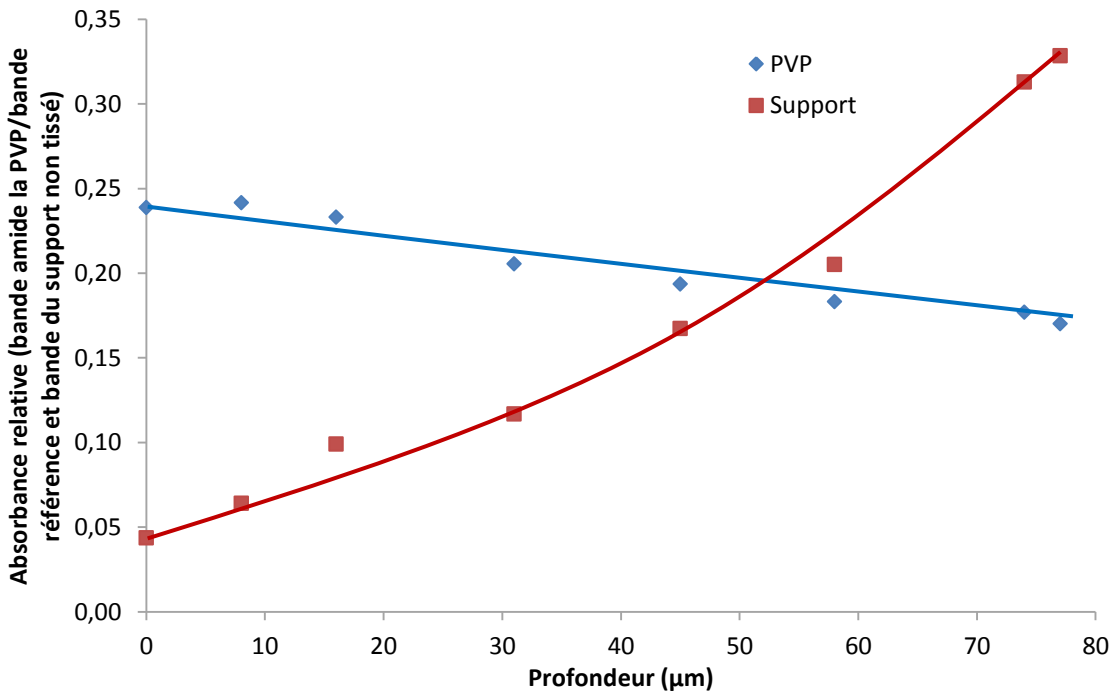


Figure IV-4 : Evolution de l'absorbance relative de la PVP et de la bande ester du support non tissé de la membrane en fonction de la profondeur

On peut noter que l'apparition progressive de la bande à 1725 cm^{-1} correspondant au support de la membrane sera gênante pour observer les modifications chimiques de la PVP si nous voulons observer le phénomène dans la profondeur. En effet, nous avons vu dans le chapitre précédent que l'on observait la modification de la PVP au contact de la javel principalement par la formation d'un épaulement à 1700 cm^{-1} qui se situe alors juste entre la bande du support et celle de la PVP.

L'apparition du support, après des abrasions de faible épaisseur alors qu'il se trouve à 30/40 µm de profondeur d'après les analyses MEB, est due au fait que pour réaliser l'analyse ATR nous faisons un point de pression (40 Newton avec une clé dynamométrique) sur la membrane qui se « compacte ». L'épaisseur analysée est toujours de 3 µm mais avec la compression de la structure il ne s'agit plus des 3 premiers micromètres de la membrane mais des 3 premiers micromètres de la membrane compressée. Il en va ainsi pour toutes les analyses ATR sur les membranes.

1.2 Membranes fibres creuses

Les membranes fibres creuses possèdent une géométrie cylindrique et n'ont aucun support physique à la différence des membranes planes.

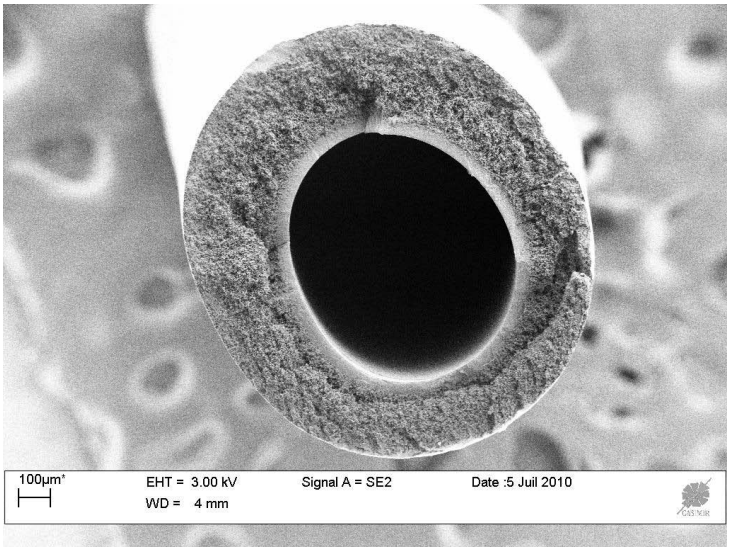


Image IV-4 : Image MEB d'une fibre creuse coupée après immersion dans l'azote liquide (x 50)

L'absence de support rigide est due à la géométrie de la membrane. Cette absence rend cette dernière fragile d'un point de vue physique.

De la même manière que pour la membrane plane, on remarque que la structure est de plus en plus poreuse au fur et à mesure que l'on va du centre de la fibre (zone de filtration) vers l'extérieur.

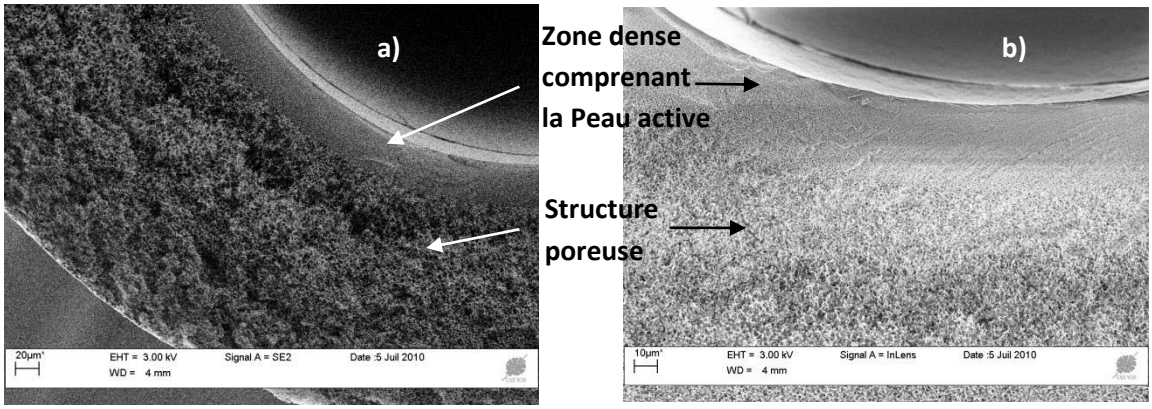


Image IV-5 : Images MEB d'une vue en coupe d'une fibre creuse [a) : x 250 et b) : x 500]

Cette différence est observée quand on compare les faces internes et externes de la fibre. La face interne montre une surface très dense qui donne ses propriétés de sélectivité à la membrane tandis que la surface externe est très poreuse et permet au fluide de sortir sans contrainte comme on peut le voir sur les images ci-dessous.

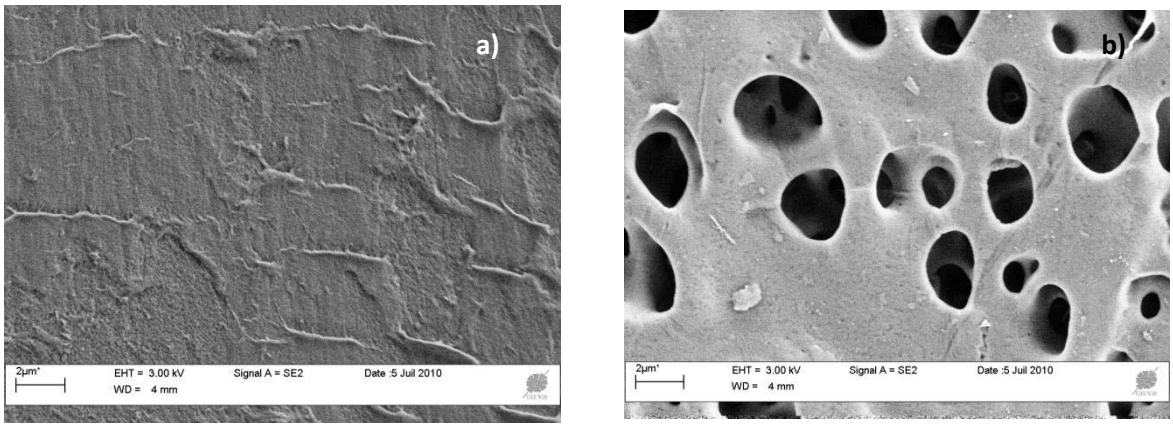


Image IV-6 : Images MEB de la peau active (a) et de la face arrière (b) d'une fibre creuse (x 5000)

Comme la perméation a lieu de l'intérieur vers l'extérieur de la fibre, c'est la partie intérieure de la membrane (avec la peau active) qui sert à la séparation des particules. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'étudier le centre de la fibre en l'ouvrant sur la longueur pour effectuer les analyses nécessaires.

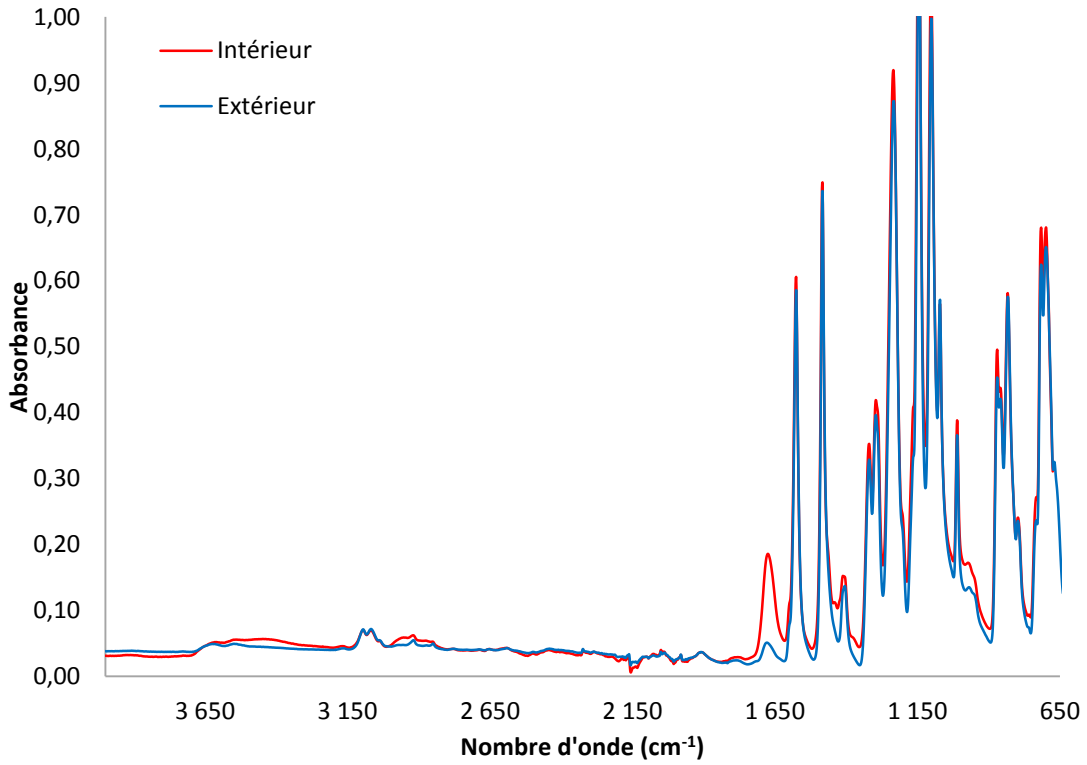


Figure IV-5 : Spectres IR-ATR diamant des faces intérieures et extérieures d'une fibre creuse

Comme on peut le voir sur les spectres IR-ATR ci-dessus [Figure IV-5], la PVP est en concentration plus faible à l'extérieur qu'à l'intérieur. Le rapport en faveur de la concentration de la PVP à l'intérieur de la fibre est de 5 pour 1. En effet, le taux de PVP observé dans le cas d'une fibre creuse, évalué par spectroscopie IR à l'aide de films denses de concentration connue en PVP, est d'environ 5 % sur la face interne et de 1 % sur la face externe.

Il y a donc dans les fibres creuses un profil de concentration de la PVP dans la profondeur. Cette concentration est calculée en évaluant l'intensité de la bande amide de la PVP à 1680 cm^{-1} par rapport à la bande servant de référence à 1575 cm^{-1} [Figure IV-5].

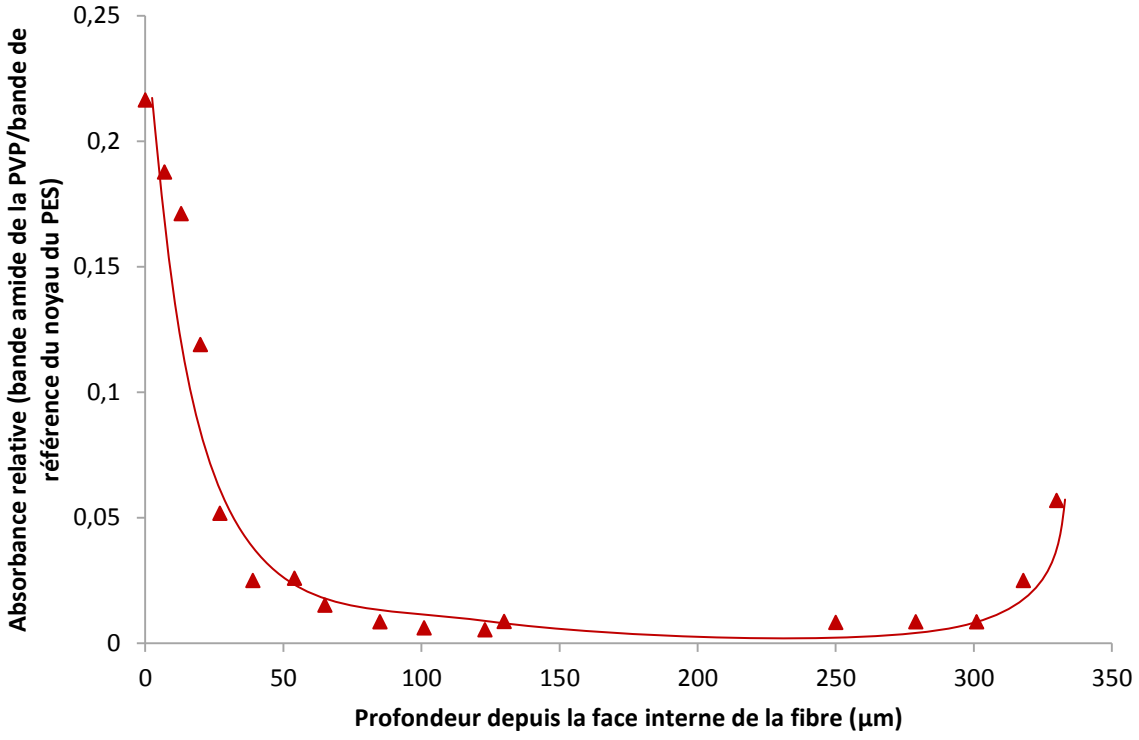


Figure IV-6 : Evolution de la concentration en PVP dans une fibre creuse en fonction de la profondeur à partir de la peau active

Ce profil [Figure IV-6] montre qu'il y a une concentration élevée de PVP à l'intérieur de la fibre (peau active) alors qu'ensuite la concentration devient négligeable quand on va vers le cœur de la structure de la fibre au-delà de 40 µm de profondeur. Enfin la concentration en PVP augmente à nouveau légèrement en arrivant à l'extérieur de la fibre.

Enfin, nous avons réalisé des analyses XPS pour évaluer le taux de PVP à l'extrême surface de la fibre [Tableau IV-1]. Cette analyse prend en compte les dix premiers nanomètres environ.

Tableau IV-1 : Analyse XPS De la face interne d'une fibre creuse neuve

Elément	C	O	N	S	Autre	S/N
Fibre neuve - intérieur	71.3	20.1	4.2	4.4	-	**1.0**

Le PES possède un soufre dans sa structure chimique et la PVP possède un azote. Le rapport 1 pour 1 entre ses deux molécules montre que nous avons un taux de 50 % de PVP en nombre atomique en surface sur les premiers nanomètres correspondant à la peau active. Ce taux de 50 % correspond à un taux massique de 31,3 % si on le pondère par les masses molaires atomiques des motifs de répétition du PES et de la PVP qui sont respectivement de 232 et 111 g mol^{-1}.

2 Effet de l'hypochlorite de sodium sur la structure chimique des membranes

L'eau de javel étant un milieu oxydant, il est suspecté d'avoir un effet dégradant sur les membranes PES/PVP [1]. Nous avons confirmé dans le chapitre précédent que l'eau de javel avait un effet dégradant notable sur la structure de la PVP et que cela pouvait entrainer une oxydation du PES dans le cas des mélanges. Cependant la structure des membranes est très différente de la structure des films denses utilisés précédemment, et cette morphologie pourrait modifier la réactivité.

L'étude faite ici va permettre d'étudier l'impact de l'eau de javel sur les membranes PES/PVP en surface et dans l'épaisseur de la structure. L'effet du pH ayant été démontré dans le chapitre précédent, nous travaillerons à pH 8 et 11,5 pour vérifier l'impact de ce paramètre dans le cas des membranes.

Enfin il est important de noter que l'immersion statique dans l'eau déminéralisée n'a aucun effet sur la structure chimique de la fibre : le taux de PVP reste constant par rapport au PES après 9 mois d'immersion.

2.1 Image MEB

Les images MEB réalisées sur les membranes immergées dans la javel ont été réalisées à l'ICCF et au ISCR et montrent une surface dont la structure a été altérée par le contact avec la solution. De précédents travaux [148, 149] ont montrés que le MEB n'était pas un outil adapté pour évaluer la porosité des membranes, cependant il donne un bon aperçu de la structure générale de celle-ci comme on peut le voir sur l'image IV-7

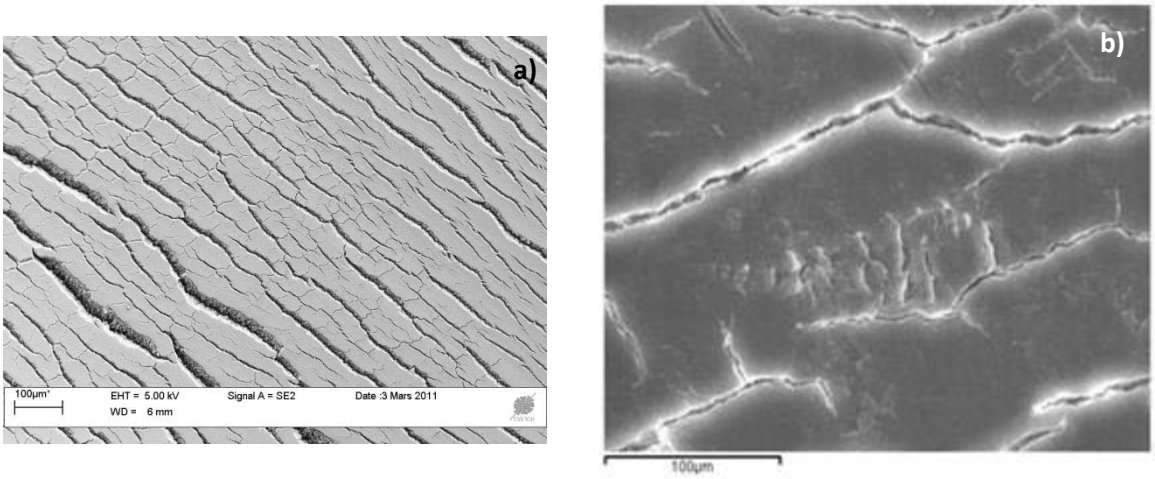


Image IV-7 : Images MEB de la peau active d'une fibre creuse (x 100) (a) et d'une membrane plane (x 250) (b) après immersion dans l'hypochlorite de sodium à 400 ppm pendant 10 jours à pH 8 à température ambiante.

Nous observons la formation de craquelures importantes sur la surface après immersion dans la javel. Les observations sont analogues pour les membranes planes et pour les fibres creuses. Les fibres vieillies sont beaucoup plus fragiles et se cassent beaucoup plus facilement lors de manipulations que les fibres neuves. Cette fragilité de la partie PES/PVP est difficilement appréciable pour les membranes planes car la présence du support mécanique empêche d'évaluer ce genre de phénomène.

En ce qui concerne les fibres creuses, on observe que la peau active enrichie en PVP n'a plus le même aspect comme en atteste les images ci-dessous [Image IV-8] par rapport aux observations précédentes [Image IV-5]:

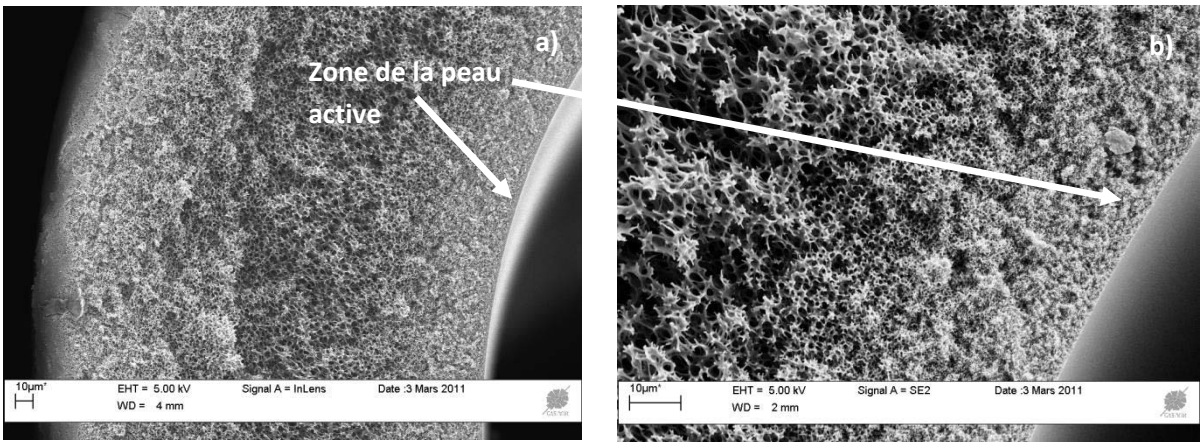


Image IV-8 : Images MEB de la peau active d'une fibre creuse (x 100) (a) (x 250) (b) après immersion dans la javel à 400 ppm pendant 10 jours à pH 8

Les deux hypothèses pour expliquer ce changement sont que la PVP, qui est hydrosoluble, a pu être « lessivée » au cours de l'immersion ou bien qu'elle a été transformée du fait de son oxydation par l'eau de javel. Quoi qu'il en soit, la zone active de la membrane a subi d'importante modifications et cela va changer ses propriétés de sélectivité et donc de filtration.

2.2 Analyse IR

2.2.1 *Membranes planes*

Le suivi IR-ATR a été réalisé au cours du vieillissement accéléré de membranes planes par immersion statique dans une solution à 400 ppm en chlore libre total à température ambiante. L'évolution de la structure chimique a été suivie pendant 100 jours. Nous avons montré dans le chapitre précédent que le pH avait un effet important sur le vieillissement, de la PVP notamment.

Dans le cas du vieillissement de membrane plane à pH 8, nous observons une diminution de la bande amide de la PVP à 1680 cm^{-1} qui est accompagnée par la formation d'une bande à 1700 cm^{-1} ainsi qu'une bande de plus faible intensité à 1770 cm^{-1} [Figure IV-7]. Ces observations sont similaires à celles observées dans le cas du vieillissement des films modèles à 5 % de PVP.

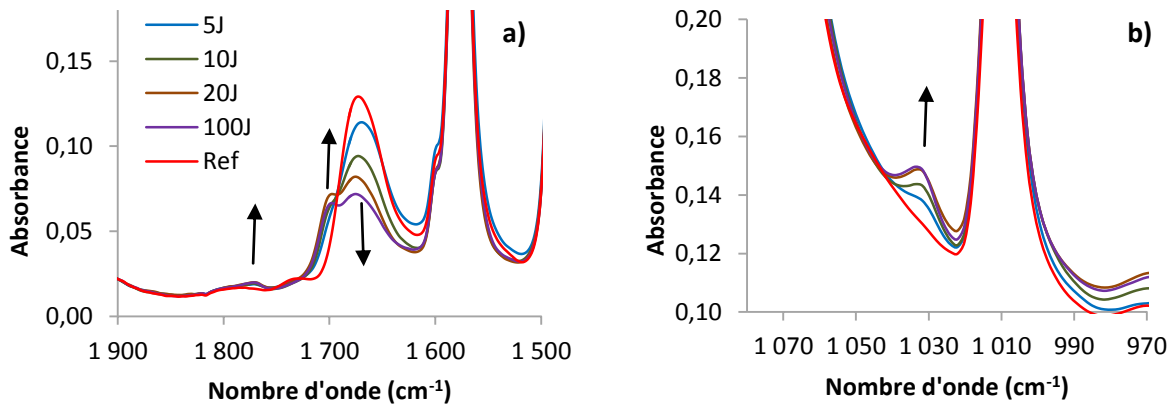


Figure IV-7 : Spectre IR-ATR diamant d'une membrane plane immergée dans la javel à pH 8 et 400 ppm de chlore libre total [a) : zone 1900-1500 cm^{-1}, b) : zone 1080-970 cm^{-1}]

Parallèlement, on observe la formation d'une bande à 1030 cm^{-1} qui n'était observable que dans le cas d'un film PES/PVP possédant au moins 50 % de PVP. Ces observations sont cohérentes avec ce que nous savons de la composition de la membrane. En effet, nous avons observé pour les fibres creuses un taux massique de PVP d'un peu plus de 30 % à l'extrême surface de la membrane tandis que le taux chute de plus en plus tandis qu'on s'enfonce dans la structure. On peut alors supposer une structure équivalente pour la membrane plane à l'observation de ces résultats. Nous avons donc à l'extrême surface des modifications chimiques qui se rapprochent de ce que nous observions dans le cas des mélanges avec 50 % PVP tandis que plus en profondeur nous pouvons anticiper un comportement plus proche des taux voisins de 5 % de PVP.

Il est également important de noter que la structure poreuse des membranes, très différente des films denses, peut favoriser la migration des réactifs dans la structure et permettre une oxydation plus importante.

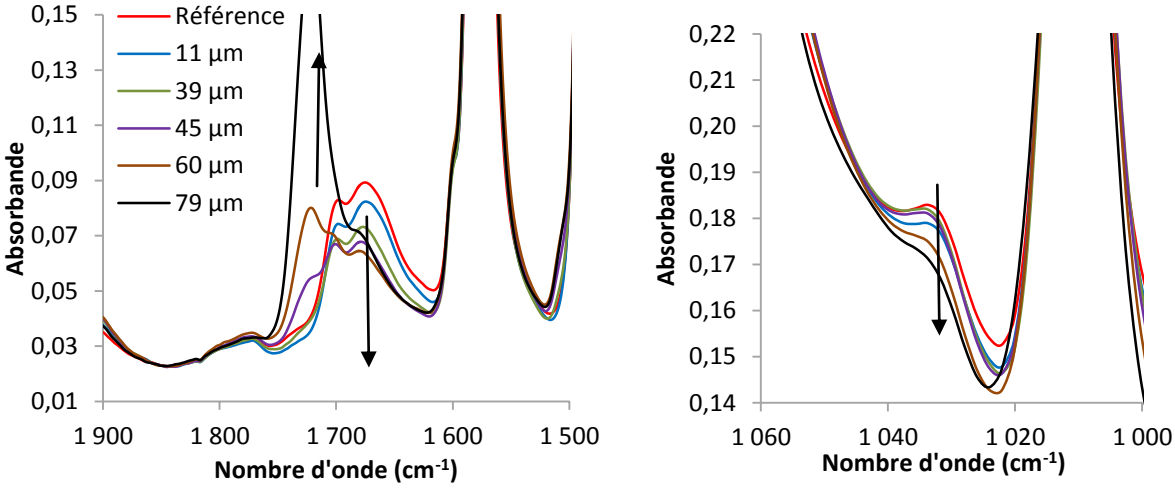


Figure IV-8 : Spectres IR-ATR diamant d'une membrane plane vieillie 100 jours (400 ppm et pH 8) analysée à différentes profondeurs après abrasion [a) : zone 1900-1500 cm^{-1}, b) : zone 1080-970 cm^{-1}]

L'oxydation de la PVP dans l'épaisseur de la membrane montre que nous avons une oxydation sur l'ensemble de la structure ce qui met en évidence la diffusion des espèces oxydantes à l'intérieur du matériau. La bande à 1030 cm^{-1} diminue également lentement mais sans totalement disparaître ce qui pourrait signifier (comme suggéré dans le chapitre 3) que la formation de cette bande est liée à la présence et à l'oxydation de la PVP (la PVP est toujours visible après 79 µm d'abrasion comme on peut le voir sur la figure IV-9).

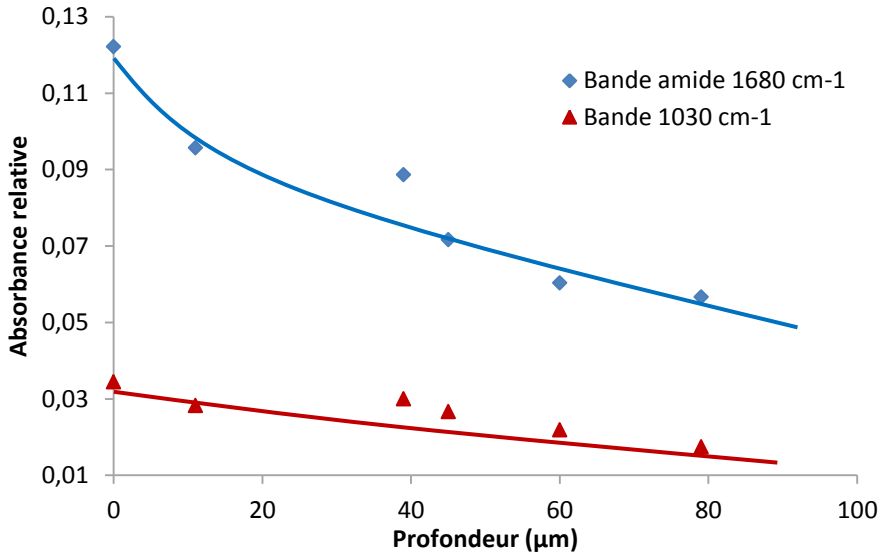


Figure IV-9 : Evolution de l'intensité relative de la bande amide de la PVP (1680 cm^{-1}) et de la bande d'oxydation à 1030 cm^{-1} d'une membrane plane vieillie 100 jours (400 ppm et pH 8) analysée à différentes profondeurs après abrasion

Les vieillissements réalisés à pH 11,5 montrent un résultat différent : on observe en effet seulement une légère diminution de la bande amide de la PVP après 100 jours mais pas de bande d'oxydation observable à 1700 cm^{-1} ou 1770 cm^{-1} [Figure IV-10].

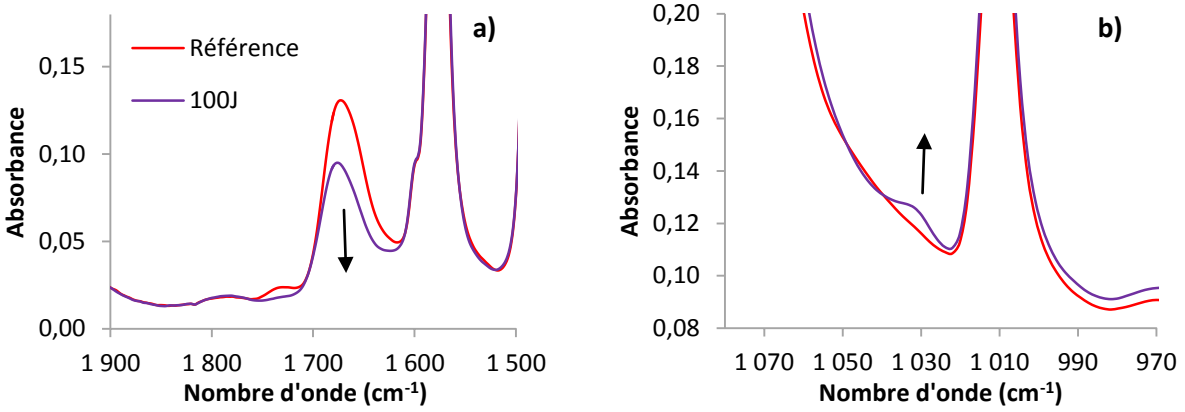


Figure IV-10 : Spectres IR-ATR diamant d'une membrane plane immergée dans la javel à pH 11,5 et 400 ppm de chlore libre total [a) : zone 1900-1500 cm^{-1}, b) : zone 1080-970 cm^{-1}]

Cette observation est peut-être simplement due au fait que les produits d'oxydation de la PVP sont caractérisés par la formation d'une bande à 1700 cm^{-1}. Cette bande forme un épaulement avec la bande amide de la PVP à 1680 cm^{-1}. Les premiers produits d'oxydation formés ne sont pas observables pour des taux d'oxydation faible car la bande correspondante est convoluée avec la bande plus intense de la PVP à 1680 cm^{-1} [Figure IV-7].

On observe également une bande d'oxydation à 1030 cm^{-1} comme pour le pH 8. En conclusion, comme pour les films denses, ces résultats montrent que l'oxydation est moins importante à pH 11,5 qu'à pH 8.

Comme observé sur les figures IV-11a et IV-11b, la vitesse de formation des produits d'oxydation à pH 8 initialement rapide est ensuite ralentie jusqu'à atteindre un plateau montrant une faible vitesse de transformation. Le pH 11,5 montre lui une transformation lente mais sans ralentissement. Les bandes du succinimide à 1700 et 1770 cm^{-1} n'étant pas observables à pH 11,5 il n'a pas été possible d'en réaliser une comparaison avec le pH 8.

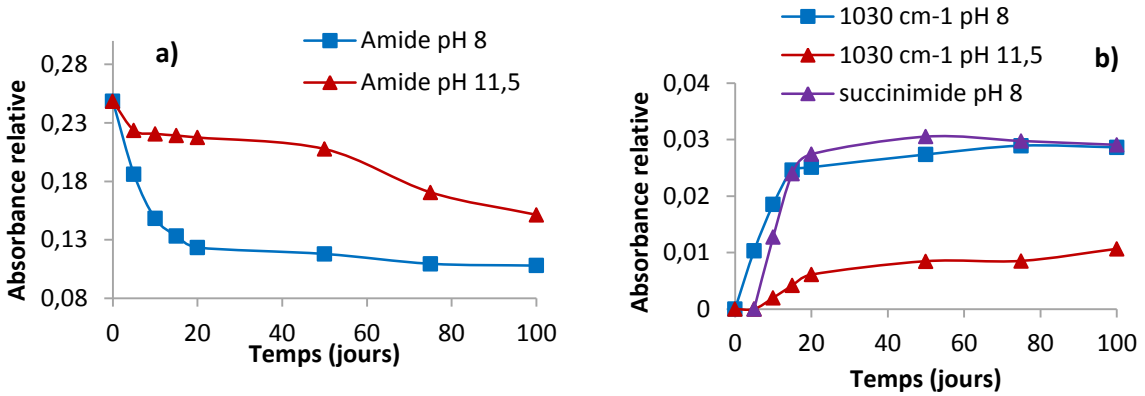


Figure IV-11 : Evolution de l'intensité relative de la bande amide de la PVP (a), du succinimide (1700 cm^{-1}) de la bande d'oxydation et à 1030 cm^{-1} (b) d'une membrane plane immergée dans la javel à pH 8 et 11,5 et 400 ppm de chlore libre total en fonction du temps

On voit également sur la figure IV-11b que la bande du succinimide à 1700 cm^{-1} et la bande d'oxydation à 1030 cm^{-1} se forment à la même vitesse à pH 8. Cela peut être dû à des vitesses de réaction identiques, ou bien à deux réactions dépendantes l'une de l'autre via des intermédiaires réactionnels si le produit absorbant à 1030 cm^{-1} se forme avec des produits de dégradation de la PVP.

2.2.2 *Fibres creuses*

De la même manière que les membranes planes, nous avons analysé les fibres creuses au niveau de la peau active pour suivre l'évolution de la structure chimique au cours du vieillissement par immersion dans l'eau de javel [Figure IV-12].

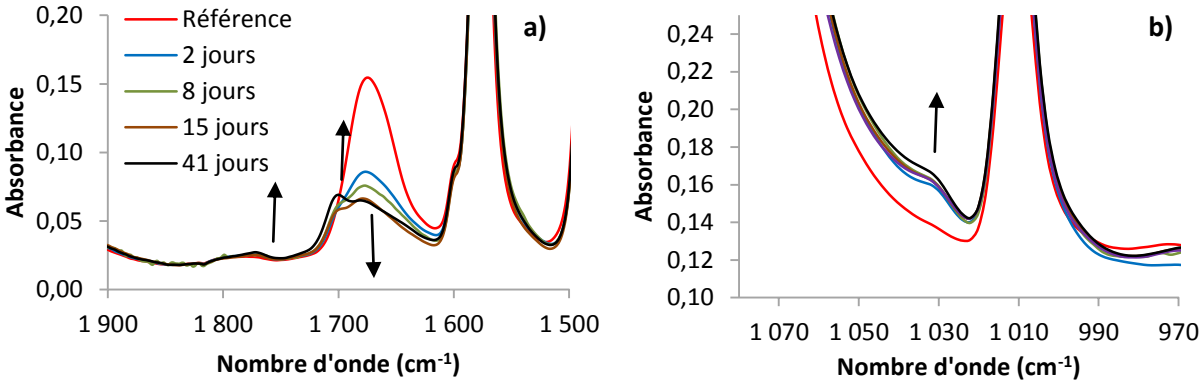


Figure IV-12 : Spectres IR-ATR diamant d'une fibre creuse immergée dans la javel à pH 8 et 400 ppm de chlore libre total [a) : zone 1900-1500 cm^{-1}, b) : zone 1080-1000 cm^{-1}]

Comme pour les membranes planes, nous observons pour les fibres creuses à pH 8 la diminution de la bande amide de la PVP à 1680 cm^{-1} ainsi que la formation des bandes

d'oxydation à 1770 et 1700 cm^{-1}. Là encore, ces évolutions sont accompagnées de la formation d'une bande d'oxydation à 1030 cm^{-1}.

Le profil dans l'épaisseur réalisé après 41 jours de vieillissement nous montre les résultats suivants :

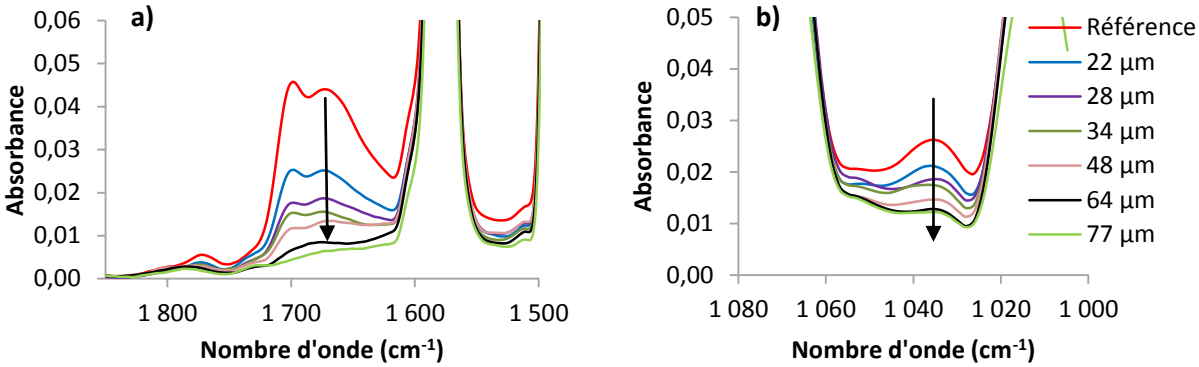


Figure IV-13 : Spectres IR-ATR diamant d'une fibre creuse vieillie 41 jours (400 ppm et pH 8) analysée à différentes profondeurs après abrasion [a) : zone 1900-1500 cm^{-1}, b) : zone 1080-1000 cm^{-1}]

Nous voyons sur la figure IV-13, comme pour les membranes planes, que la concentration en produit d'oxydation, tant de la partie PVP (1700 cm^{-1}) que PES (1030 cm^{-1}), est intimement liée à la concentration de la PVP dans l'épaisseur de la fibre. En effet, quand la PVP diminue en concentration, le produit d'oxydation à 1030 cm^{-1} diminue également comme on peut le voir sur la figure IV-14.

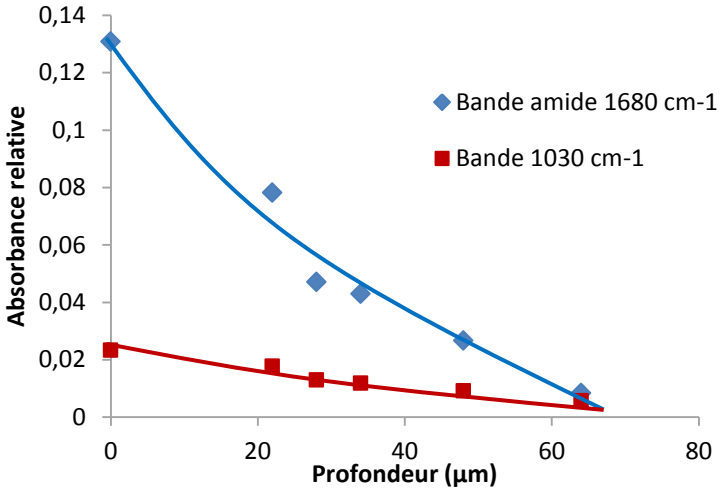


Figure IV-14 : Evolution de l'intensité relative de la bande amide de la PVP (1680 cm^{-1}) et de la bande d'oxydation à 1030 cm^{-1} d'une fibre creuse vieillie 41 jours (400 ppm et pH 8) analysée à différentes profondeurs après abrasion

Le même vieillissement a été fait à pH 11,5 et a donné les résultats suivants :

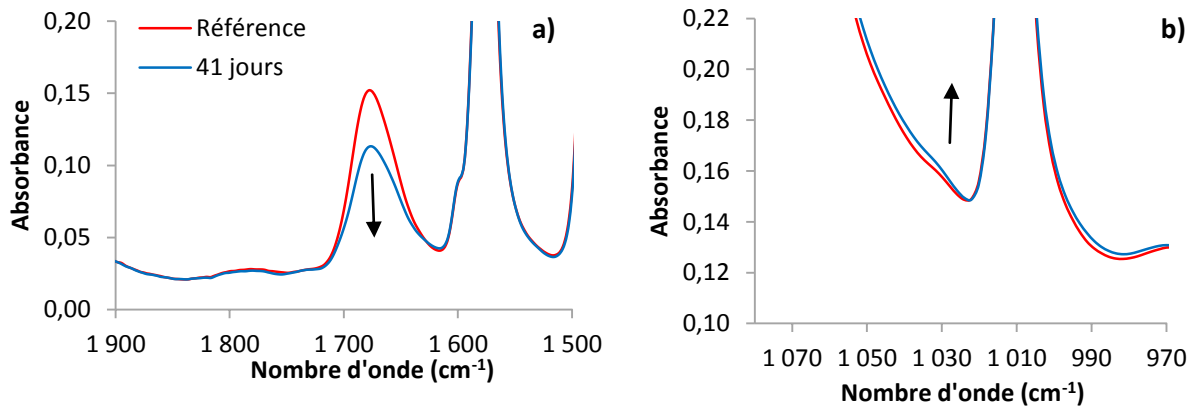


Figure IV-15 : Spectres IR-ATR diamant d'une fibre creuse immergée dans la javel à pH 11,5 et 400 ppm de chlore libre total [a) : zone 1900-1500 cm^{-1}, b) : zone 1080-970 cm^{-1}]

Nous observons une nouvelle fois que le pH a une forte influence sur les modifications de la structure chimique des matériaux membranaires et que les modifications à pH 11,5 sont de plus faible intensité avec une diminution de la bande amide de la PVP à 1680 cm^{-1} sans formation de produits d'oxydation, et seulement une très légère augmentation à 1030 cm^{-1}.

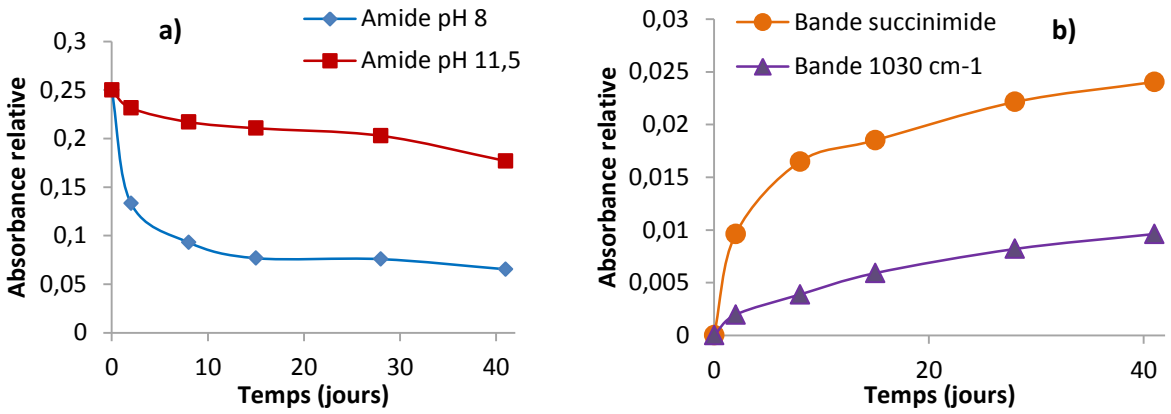


Figure IV-16 : Evolution de l'intensité relative de la bande amide de la PVP à pH 8 et 11,5 (a), du succinimide (1700 cm^{-1}) de la bande d'oxydation et à 1030 cm^{-1} à pH 8 (b) d'une fibre creuse immergée dans la javel à 400 ppm de chlore libre total en fonction du temps

Comme on le constate sur la figure IV-16, la diminution de la bande amide en fonction du temps et du pH se fait dans un premier temps très rapidement à pH 8 avant de ralentir et de devenir plus lente. A pH 11,5, la diminution est plus lente mais n'atteint pas encore un plateau. La concentration en PVP diminue à un rythme constant et la formation des produits d'oxydation est identique à celle observée dans le cas des membranes planes. L'oxydation de

la PVP, suivie via la bande du succinimide à 1700 cm^{-1}, se fait rapidement dans une première étape avant de ralentir tandis que la formation de la bande à 1030 cm^{-1} est lente et constante.

2.2.3 *Conclusion*

Comme pour les films denses PES/PVP, les modifications chimiques observées sur les matériaux membranaires, après immersion dans l'eau de javel, portent essentiellement sur la partie PVP avec diminution de la bande amide à 1680 cm^{-1} et formation de bandes d'oxydation attribuées au succinimide à 1700 et 1770 cm^{-1}. On observe également la formation d'une bande à 1030 cm^{-1} qui a été attribuée dans le chapitre précédent à une hydroxylation du noyau aromatique du PES via l'addition d'un radical hydroxyle. Le profil d'oxydation réalisé par abrasion successive a montré que si la PVP était enlevée, alors les bandes d'oxydation à 1700 et 1030 cm^{-1} disparaissaient, montrant le lien entre la formation de ces produits.

L'effet du pH est encore une fois mis en avant avec de très faibles modifications à pH 11,5, contrairement au pH 8 qui est beaucoup plus oxydant.

Enfin on remarque que les différences des processus d'oxydation entre les membranes planes et fibres creuses sont quasi inexistantes. La géométrie et la présence d'un support mécanique ne changent pas les modifications chimiques observées par spectroscopie IR.

2.3 Analyses XPS

L'analyse XPS va permettre de dire si la PVP est simplement modifiée chimiquement ou si ses formes oxydées sont également dissoutes dans l'eau au fur et à mesure de son immersion.

Des analyses XPS ont été réalisées sur une fibre neuve et une fibre immergée dans l'eau de javel à 400 ppm pendant 70 jours [Tableau IV-2].

Tableau IV-2 : Analyse XPS en pourcentage atomique avant/après immersion dans la javel pendant 70 jours à 4000 ppm et pH 8

	C	O	N	S	Autres	S/N
Fibre neuve - intérieur	71.3	20.1	4.2	4.4	-	**1.0**
Fibre vieillie - intérieur	69.5	21.7	0.8	6.7	-	**8.4**
PES seul (théorique)	75	18.8	-	6.3	-	**-**
PVP seule (théorique)	75	12.5	12.5	-	-	**-**

Après vieillissement nous pouvons noter la forte diminution du taux d'azote qui passe de 4,2 % à 0,8 % signifiant le départ des formes oxydées de la PVP lors du vieillissement. On ne retrouve pas cependant le ratio théorique du PES seul (75 % de carbone, 18,8 % d'oxygène) et on note même une augmentation du taux d'oxygène lors du contact avec l'eau de javel. Il y a donc bien altération et oxydation de la structure chimique du PES au cours du vieillissement dans l'eau de javel lorsque ce dernier est mélangé avec la PVP. L'hydroxylation du noyau aromatique du PES est probablement à l'origine du changement du taux d'oxygène.

2.4 Analyse SEC

Les analyses en SEC et DSC réalisées sur le PES après immersion dans la javel n'avaient pas montrées de variation significative de la masse molaire au cours du vieillissement contrairement à la PVP.

Ces mêmes analyses ont été réalisées sur les membranes de filtration avant et après immersion dans la javel et nous avons obtenu les chromatogrammes suivants avec les détecteurs RI et DP [Figure IV-17]:

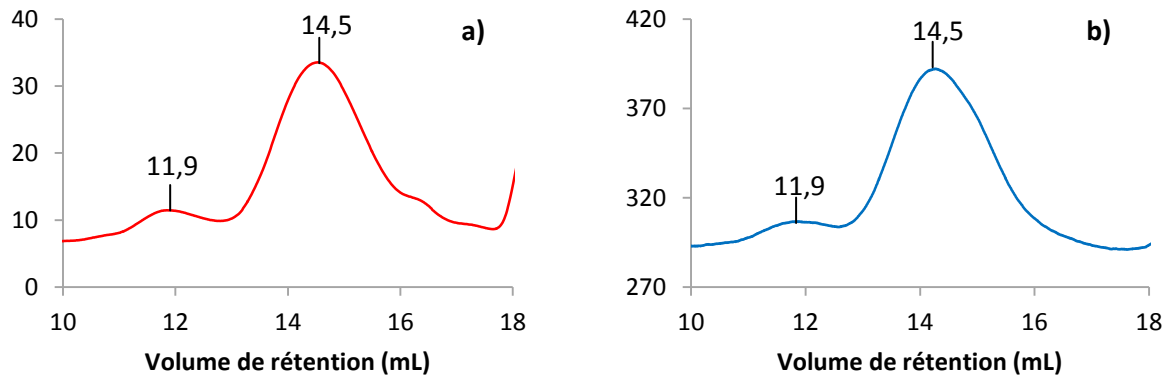


Figure IV-17 : Chromatogrammes d'une fibre neuve en signal RI (a) et DP (b)

Sur la figure IV-17, on peut observer une double distribution à 11,9 mL et à 14,5 mL. Si l'on compare ces chromatogrammes à ceux que nous avons obtenus en analysant un PES commercial (cf. chapitre 3) nous n'observons pas de différence notable, et la contribution de la PVP n'est pas détectée du fait de sa concentration inférieure à 5 % dans la fibre.

Les calculs faits après l'analyse de 5 échantillons différents de membrane dissoute donnent les résultats suivants :

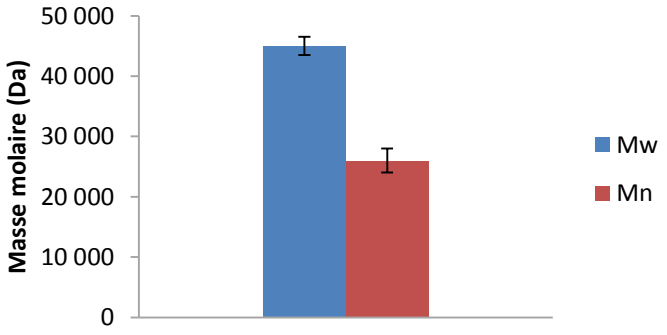


Figure IV-18 : Masse molaire en nombre et en poids (Da) d'une fibre creuse neuve analysée en SEC

-M*w* = 46 000 +/- 2 000 Da

-Mn = 26 000 +/- 2 000 Da

-L'indice de polydispersité est de 1,78 +/- 4 %

Les résultats montrent une bonne reproductibilité et une bonne précision avec une erreur globale comprise entre 4 % pour M*w* et 8 % pour Mn.

Ensuite, les analyses en SEC d'une membrane en contact 92 jours avec de l'eau de javel à 4000 ppm et pH 8 permettent d'obtenir les chromatogrammes suivant :

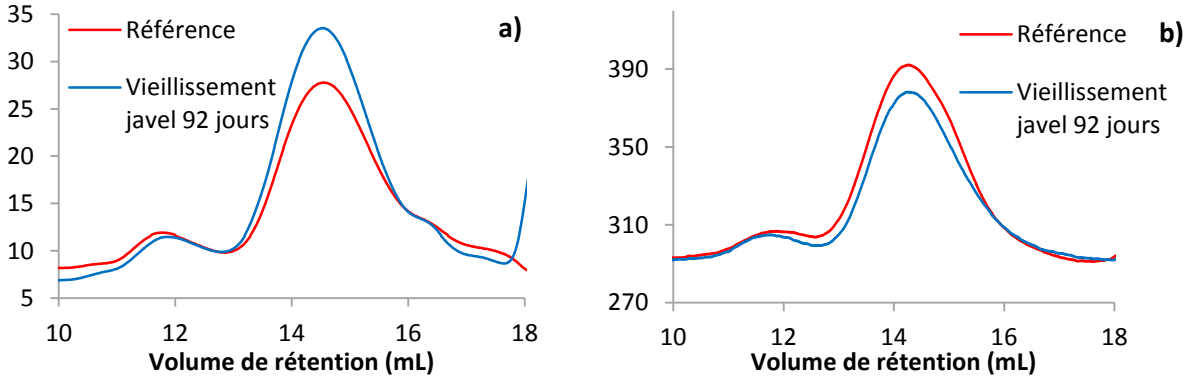


Figure IV-19 : Chromatogrammes d'une fibre vieillie au contact de la javel à 4000 ppm et pH 8 en signal RI (a) et DP (b)

Les concentrations et temps d'exposition ont été augmentés car nous n'observions pas de changement après 40 jours à 400 ppm et pH 8.

La double distribution est présente à 11,9 mL et 14,5 mL et nous n'observons pas de changement notable dans l'allure du chromatogramme pour les membranes vieillies au contact de la javel. Les faibles variations d'intensité sont attribuées aux concentrations injectées qui ne sont pas toujours strictement identiques. En conclusion, les variations sur les chromatogrammes sont très faibles par rapport à la référence.

Le calcul des masses nous donne les résultats suivants :

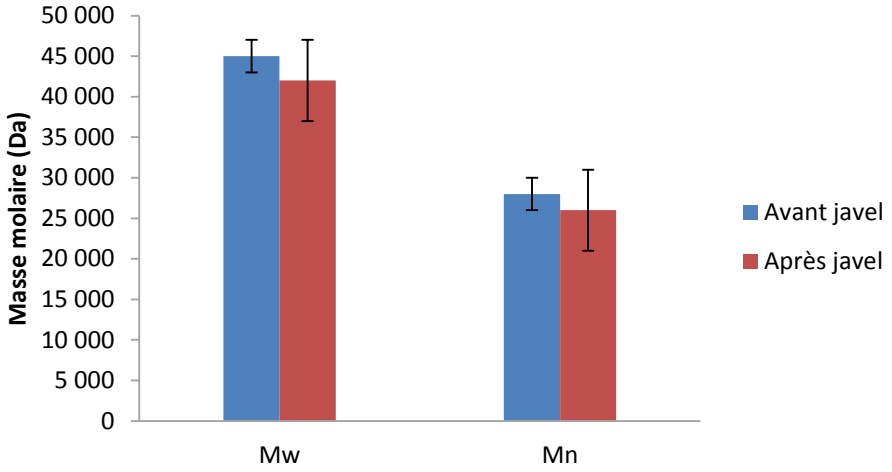


Figure IV-20 : Masse molaire en nombre et en poids (Da) d'une fibre creuse analysée en SEC avant et après vieillissement dans la javel à 4000 ppm pendant 70 jours à pH 8

-M*w* = 42 000 +/- 4 000 Da

-Mn = 28 000 +/- 6 000 Da

-IP = 1, 48 +/- 15%

Nous pouvons conclure qu'il n'y a pas de variation significative de M*w* et Mn au cours du vieillissement car l'incertitude sur ces mesures est trop importante par rapport à la variation moyenne observée. On observe également que l'incertitude sur les mesures augmente après contact avec l'eau de javel.

2.5 Analyse AFM Vita

La PVP étant en plus forte concentration à l'extrême surface interne que dans le cœur de la structure, les analyses comme la SEC, et dans une moindre mesure la spectroscopie IR en mode ATR, moyennent les résultats sur l'épaisseur de l'échantillon, diluant la dégradation de la PVP et la rendant difficilement détectable. Les analyses de surface ne sont pas représentatives du « bulk ».

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la PVP et le PES peuvent subir des changements de masse molaire en poids et en nombre lorsqu'ils sont mis ensemble au contact de la javel comme dans le cas d'un film PES/PVP à 50 % en PVP.

L'AFM peut nous permettre d'étudier la variation de la température de transition vitreuse à l'extrême surface de la membrane. Contrairement à la DSC qui moyenne les résultats sur toute l'épaisseur de la fibre, la mesure de nano-Tg par AFM se fait à l'extrême surface et peut permettre d'étudier l'évolution de la nano-Tg dans la profondeur de la structure en réalisant un profil par abrasions successives.

La Tg varie selon la loi suivante [150] :

$$Tg = Tg\infty - K/Mn \qquad \text{(IV-1)}$$

Nous avons obtenus les résultats montrés sur le figure IV-21 :

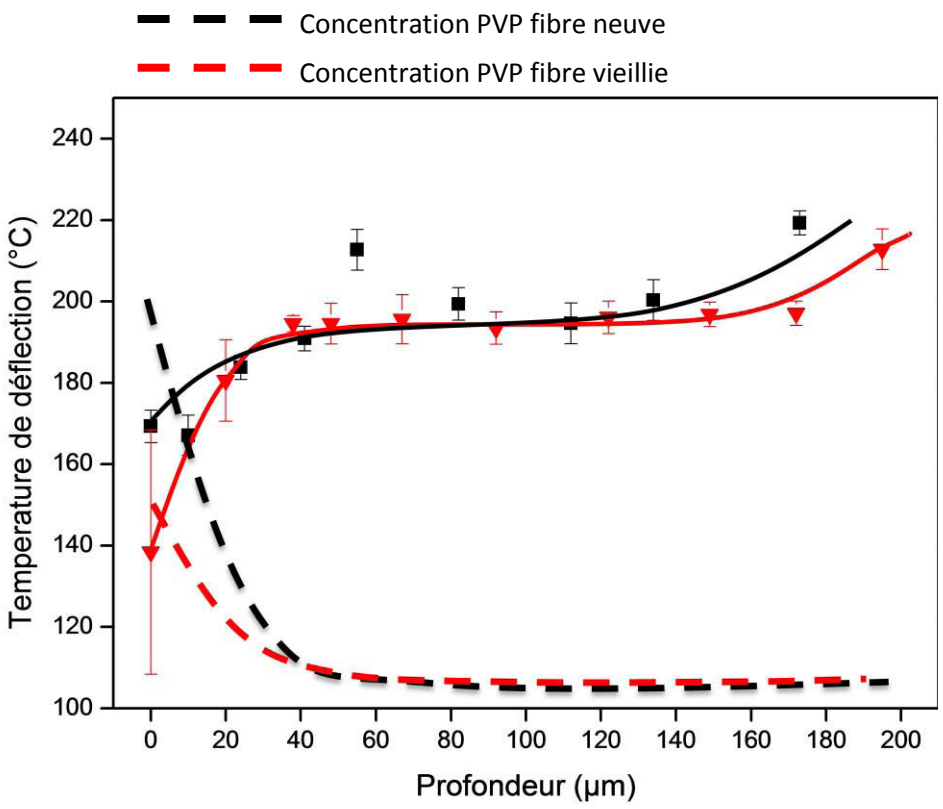


Figure IV-21 : Evolution de la température de déflection d'une fibre creuse neuve (■) et vieillie (▼) en fonction de la profondeur en relation avec le taux de PVP en fonction de la profondeur d'analyse.

La nano-Tg d'une fibre creuse neuve évolue d'environ 170°C au niveau de la peau active, correspondant approximativement à la Tg de la PVP, à environ 220 °C correspondant plutôt à la Tg du PES. On constate qu'il y a pas d'augmentation brutale de la Tg en passant d'une zone avec à une zone sans PVP. On peut ainsi observer que l'évolution de la Tg est proportionnelle à la concentration en PVP qui décroit progressivement en allant vers le cœur de la structure de la fibre.

L'analyse de la fibre vieillie a été plus délicate à cause de la structure « très abimée » à l'extrême surface : la valeur de la Tg de la peau active est donc très imprécise comme en atteste l'erreur sur les mesures. Malgré cela, on voit une nette diminution de la Tg après vieillissement ce qui prouve l'existence de coupures de chaînes dans la phase PVP après vieillissement au contact de l'eau de javel. L'analyse dans la profondeur ne montre pas de changement de la Tg du PES lorsque celui-ci n'est plus en présence de PVP, comme cela a été prouvé lors de l'étude de l'effet de l'eau de javel sur le PES seul.

En conclusion, nous pouvons affirmer que la PVP est très fortement dégradée au contact de la javel et qu'il est intervenu des coupures de chaînes de la PVP au niveau de la peau active de la

fibre creuse [la structure de la peau a fortement changée comme nous avons pu le voir sur les images MEB [Image IV-8].

3 Influence des espèces radicalaires

L'influence des espèces radicalaires a été démontrée dans le chapitre 2 et clairement mise en avant au niveau de la PVP. L'influence du pH apparaît clairement d'après les analyses en spectroscopie IR-ATR faites sur les membranes/fibres dans la partie 2.2 du chapitre 4. Nous allons mettre en œuvre dans le cas des membranes/fibres, les expériences de thermooxydation réalisées dans le chapitre 3. L'expérience avec du dioxyde de titane (formation de radicaux hydroxyles) ne sera pas reproduite car elle comporte les mêmes soucis techniques qui avaient empêché l'analyse des films de PES par ce procédé.

3.1 Thermooxydation

Comme pour les films de PES/PVP, nous allons étudier le vieillissement thermique des membranes. L'objectif est de caractériser le vieillissement oxydatif des membranes selon un processus radicalaire.

L'étude a été faite à une température de 100 °C dans une étuve ventilée. Il est important de rappeler que la température choisie provoque l'oxydation de l'homopolymère PVP, mais pas celle de l'homopolymère PES.

Les résultats obtenus sont les suivants :

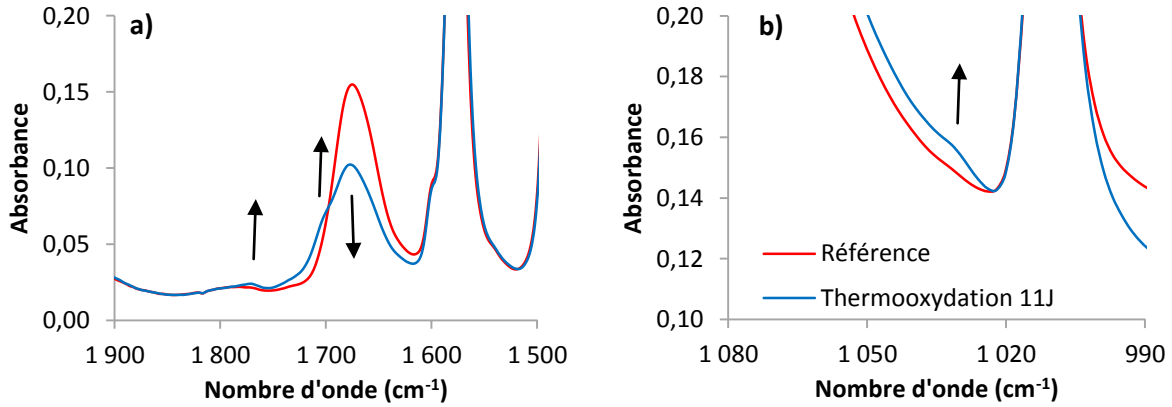


Figure IV-22 : Spectres IR-ATR d'une fibre creuse placée 11 jours en étuve à 100 °C [a) : zone 1900-1500 cm^{-1}, b) : zone 1080-990 cm^{-1}]

La bande amide de la PVP située à 1680 cm^{-1} diminue tandis que se forment des bandes à 1700 cm^{-1}, 1770 cm^{-1} et 1030 cm^{-1}. Ces formations et diminutions sont identiques à celles observées dans le cas d'une membrane immergée dans l'eau de javel, confirmant le rôle des radicaux dans les mécanismes réactionnels mis en jeu.

Les cinétiques d'oxydation dans les deux types de vieillissement sont reportées sur la figure IV-23.

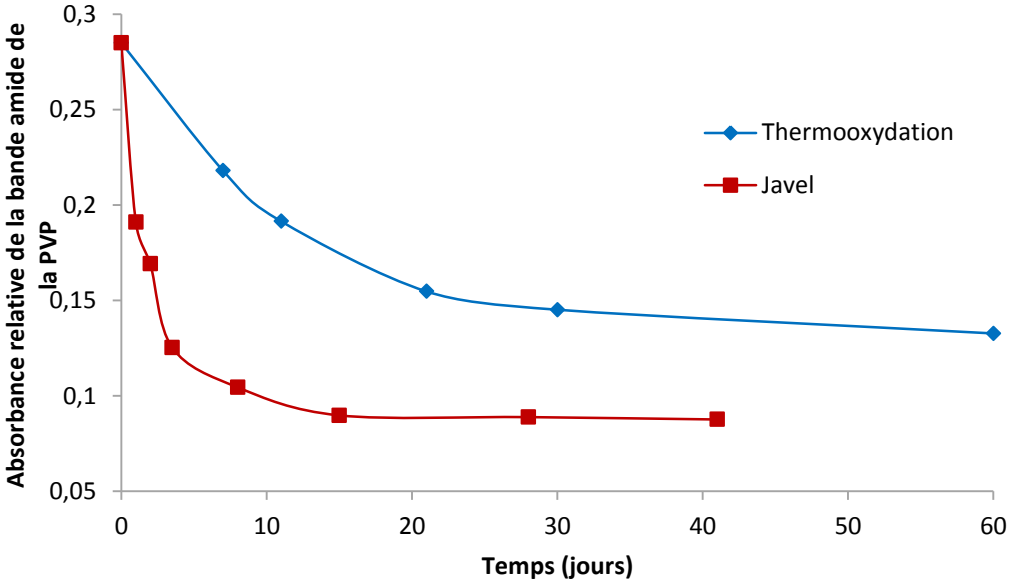


Figure IV-23 : Evolution de l'intensité relative de la bande amide de la PVP au cours du vieillissement thermooxydatif à 100°C et par contact avec la javel à pH 8 et 400 ppm en CLT en fonction du temps

Cette évolution nous montre que la comparaison des deux oxydations est qualitative et non quantitative car les évolutions, que ce soit au contact de la javel ou par thermooxydation, dépendent soit de la température soit de la concentration en espèces oxydante. Dans ce travail nous n'avons pas cherché à évaluer de correspondance température/concentration en CLT. Rappelons que lors d'un vieillissement par thermooxydation ou dans la javel, nous avons observé le développement de la bande à 1030 cm^{-1} uniquement dans le cas d'un mélange avec 50 % de PVP. Or dans une fibre, le taux de PVP est en moyenne beaucoup plus faible dans la structure, mais nous observons cependant la formation de cette bande. Comme dans le cas du vieillissement au contact de la javel, cela peut être attribué à la concentration plus élevée de PVP à l'extrême surface de la fibre (environ 30 % en masse).

La formation de la bande à 1030 cm^{-1} qui provient de l'oxydation du PES par la PVP oxydée ou un de ses intermédiaires réactionnels, confirme la synergie d'oxydation entre ces deux

polymères. La PVP oxydée, ou un de ses intermédiaires et/ou produits de réaction, réagit sur le PES pour former le produit absorbant à 1030 cm^{-1}, bande IR précédemment attribuée à un phénol ortho-substitué.

3.2 Effet d'un inhibiteur radicalaire

Si des radicaux sont mis en jeu lors du processus d'oxydation du matériau, on devrait pouvoir ralentir voire stopper le processus d'oxydation par l'ajout d'un inhibiteur radicalaire comme le tertiobutanol. Ce dernier a été ajouté à la solution d'eau de javel avec une concentration de 2 g L^{-1} et son influence a été étudiée de la même manière que pour les vieillissements classiques dans l'eau de javel. Ce type de protocole a été utilisé dans le travail de Causserand et al. [1] sur des membranes PSf/PVP.

Les résultats obtenus après 11 jours d'immersion à 400 ppm de chlore libre total sont montrés dans la figure IV-24 :

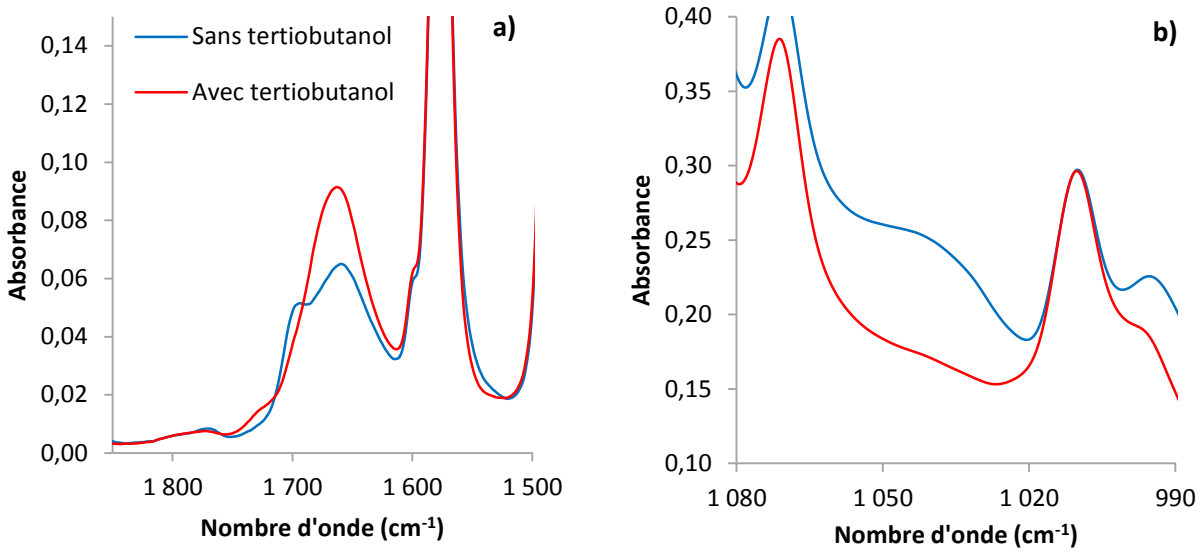


Figure IV-24 : Spectres IR-ATR diamant d'une fibre creuse immergée 11 jours dans la javel à pH 8 et 400 ppm de chlore libre total avec et sans tertiobutanol à 2 g L^{-1} [a) : zone 1900-1500 cm^{-1}, b) : zone 1080-990 cm^{-1}]

Le vieillissement d'une fibre PES/PVP immergée dans l'eau de javel sans tertiobutanol provoque l'apparition des bandes d'oxydation à 1700 cm^{-1}, 1770 cm^{-1} et 1030 cm^{-1}. Le même vieillissement, mais avec du tertiobutanol, ne montre la formation d'aucune bande d'oxydation. L'inhibiteur radicalaire est donc particulièrement efficace et montre que l'ajout de tertiobutanol empêche la formation des bandes d'oxydation de la PVP et du PES.

Cette expérience permet d'affirmer que le mécanisme d'oxydation de la PVP et du PES au contact de la javel met en jeu des réactions radicalaires et que la présence d'un inhibiteur ralentit très fortement son déroulement.

4 Effet de l'hypochlorite de sodium sur les propriétés mécaniques et sélectives des membranes

Dans l'industrie du lait ou du traitement de l'eau, la conséquence macroscopique du colmatage des membranes est la variation du flux à travers cette dernière. C'est cette donnée qui incite les industriels à effectuer des lavages et/ou rétrolavages pour tenter de retrouver le flux optimal.

Etant donné leur structure, les fibres creuses cassent quand elles perdent leurs propriétés mécaniques et doivent donc être changées. Pour caractériser cette perte des propriétés mécaniques, des mesures d'élongation à la rupture sur des fibres humides sont effectuées au LGC. L'humidité reflète mieux les conditions d'utilisation, c'est pour cette raison que l'élongation à la rupture ne sera pas étudiée sur les fibres thermooxydées.

Les membranes planes disposent d'un support mécanique qui empêche ce type d'analyse. Des mesures de µ-dureté et de nano-dureté en AFM ont été tentées mais le matériau est trop mou dans le premier cas et ne montre aucune variation significative dans le second.

Nous nous concentrerons donc sur les changements de propriétés mécaniques des fibres creuses et nous reporterons ci-dessous une partie des résultats obtenus par Bastien Pellegrin au cours de sa thèse au LGC. L'exploitation des résultats, qui a été l'objet de discussions entre nos deux laboratoires, permet de faire une analyse multi-échelle du vieillissement en corrélant la modification de la structure chimique avec l'évolution des propriétés mécaniques.

4.1 Effet de l'hypochlorite de sodium

Les fibres creuses ont été immergées dans l'eau de javel à 400 ppm en chlore libre total jusqu'à une durée de 28 jours à pH 8 et 11,5. Les analyses d'élongation à la rupture ont été réalisées au LGC avec des fibres humides sur 5 éprouvettes différentes [Figure IV-25].

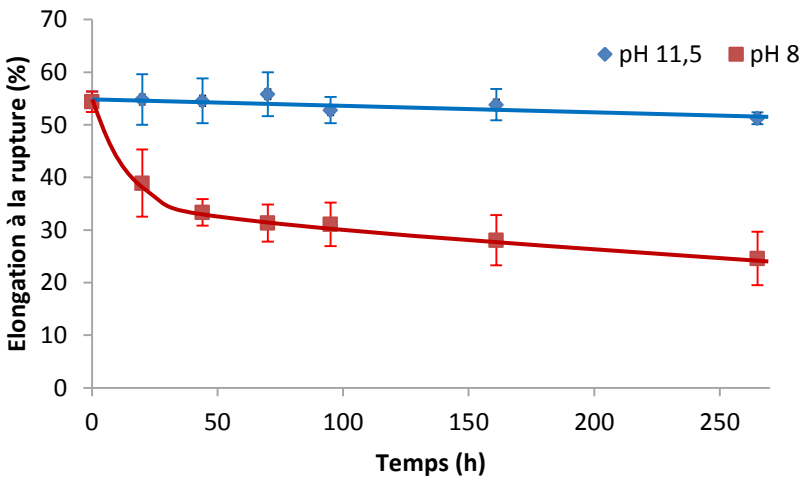


Figure IV-25 : Variation de l'élongation à la rupture de fibres creuses immergées jusqu'à 28 jours dans la javel à pH 8 et 11,5 et 400 ppm de chlore libre total

Les résultats obtenus montrent qu'un pH de 11,5 n'a que peu d'effet sur l'élongation à la rupture même après 28 jours d'immersion : une variation de 54 % à 51 % seulement. Cette variation étant comprise dans la barre d'erreur, elle n'est donc pas représentative d'une évolution significative. Le pH 8 montre quant à lui une très nette diminution des propriétés mécaniques avec une forte diminution initiale suivie d'une décroissance plus lente et linéaire. L'élongation à la rupture passe de 54,5 % à 24,5 %.

Nous avons tenté de corréler les modifications de structure chimique observées à pH 8 à la perte des propriétés mécaniques et avons obtenu les résultats suivant :

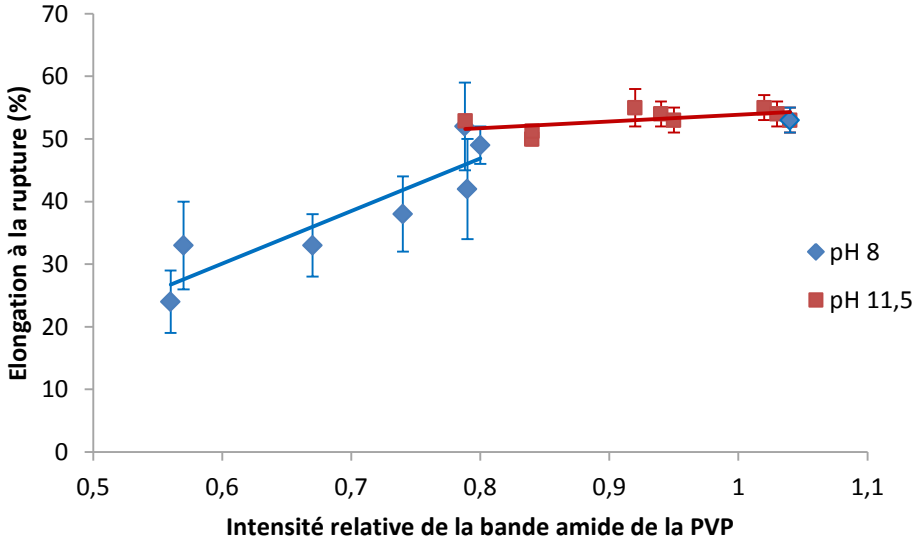


Figure IV-26 : Variation de l'élongation à la rupture d'une fibre creuse immergée jusqu'à 28 jours dans la javel à pH 8 et 11,5 et 400 ppm de chlore libre total en fonction de l'intensité relative de la bande amide de la PVP

L'évolution de l'élongation à la rupture en fonction de l'intensité de la bande amide de la PVP semble être linéaire pour un pH donné. Ceci prouve que la PVP à un rôle important dans le maintien des propriétés mécaniques de la fibre creuse et que sa disparition et/ou son oxydation entraine une perte des propriétés mécaniques et donc des ruptures.

Rappelons qu'à pH 8 nous avons mis en évidence d'importantes modifications de structure chimique (diminution de la bande amide de la PVP à 1680 cm^{-1} et formation de bandes d'oxydation à 1700 cm^{-1}, 1770 cm^{-1} et 1030 cm^{-1}) contrairement au pH 11,5 où très peu de modifications ont été observées.

Le contact avec l'eau de javel a également un effet important sur la perméabilité de la fibre creuse comme on peut le voir sur la figure IV-27 :

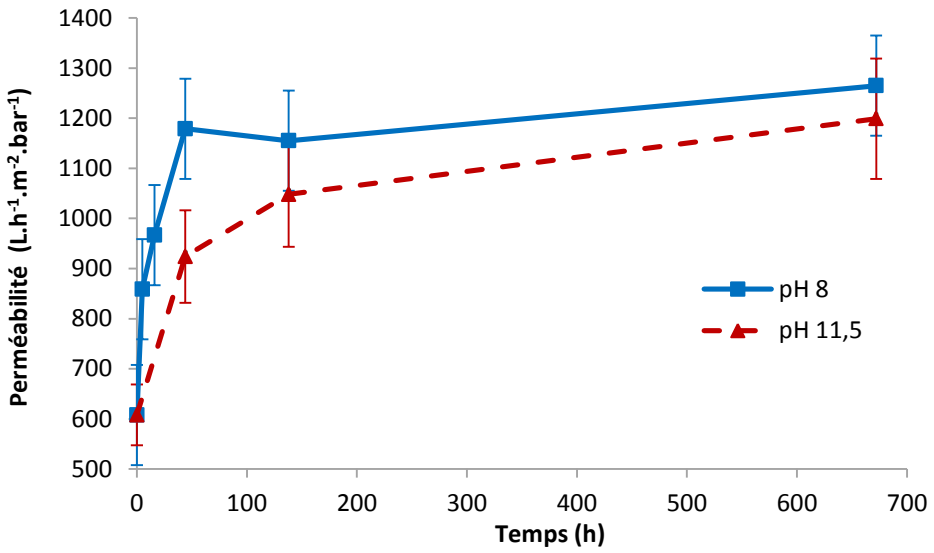


Figure IV-27 : Variation de la perméabilité d'une fibre creuse immergée 28 jours dans la javel à pH 8 et 11,5 et 400 ppm de chlore libre total

L'évolution de la perméabilité des fibres creuses montre une évolution plus rapide à pH 8 qu'à pH 11,5, mettant une nouvelle fois en avant le rôle important du pH. Cependant un plateau est atteint à partir de 125 h de vieillissement et l'écart entre l'effet des deux pH commence à se resserrer jusqu'à 700 h.

Les modifications chimiques observées par spectroscopie IR-ATR ont été corrélées à l'augmentation de la perméabilité au cours du temps. Les résultats suivants sont obtenus :

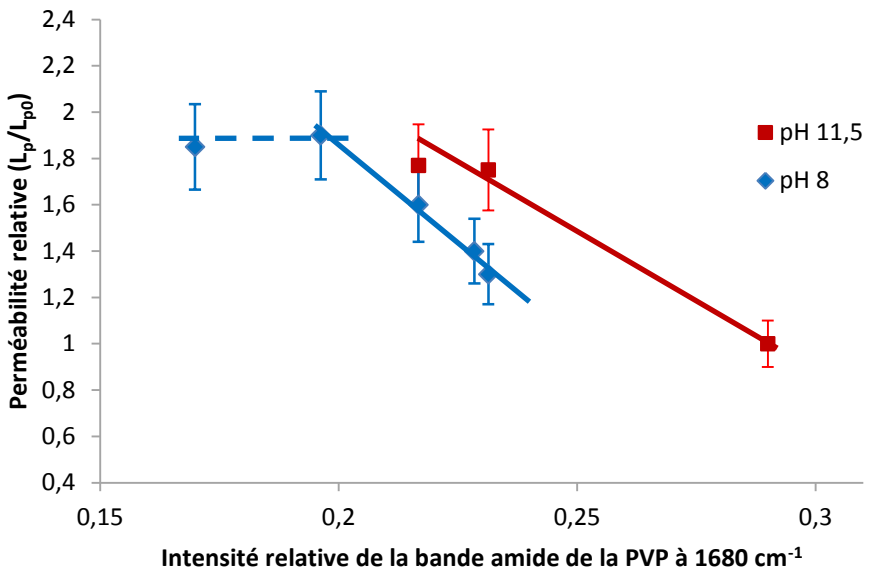


Figure IV-28 : Evolution de la perméabilité d'une fibre creuse immergée jusqu'à 41 jours dans la javel à pH 8 et 11,5 et 400 ppm de chlore libre total en fonction de l'intensité relative de la bande amide de la PVP

Il existe une relation linéaire entre la diminution de la bande amide de la PVP et l'augmentation de la perméabilité jusqu'à un certain niveau d'oxydation de la PVP car ensuite la perte de perméabilité semble stabilisée. Quel que soit le pH, la diminution de l'intensité de cette bande est accompagnée d'une augmentation de la perméabilité. Comme le taux de PVP présent dans la membrane diminue avec le temps et l'oxydation il y a deux possibilités pour expliquer ce phénomène : soit c'est l'oxydation de la PVP qui est directement responsable de l'augmentation de la perméabilité soit c'est la disparition de la PVP et de ses formes oxydées. Cette seconde hypothèse est plus probable étant donné que le rôle de la PVP est de conférer à la membrane un caractère hydrophile afin de limiter le colmatage par les particules hydrophobes présentent dans le fluide filtré. Bien sûr sa présence impacte aussi la porosité dans le sens d'une diminution. Le départ de PVP a donc 2 effets antagonistes sur la perméabilité: 1) diminuer l'hydrophilie ce qui a priori diminue la perméabilité à l'eau et 2) ouvrir la porosité ce qui augmente la perméabilité. Ce dernier effet semble le plus important d'après les résultats que nous avons obtenu [Figure IV-28].

4.2 Effet d'un inhibiteur radicalaire

L'ajout d'un inhibiteur radicalaire a permis de mettre précédemment en avant le rôle des radicaux dans le processus d'oxydation des membranes PES/PVP. L'évolution des propriétés chimiques étant corrélée avec la perte des propriétés mécaniques, l'ajout d'un inhibiteur radicalaire doit permettre de ralentir notablement la perte des propriétés mécaniques.

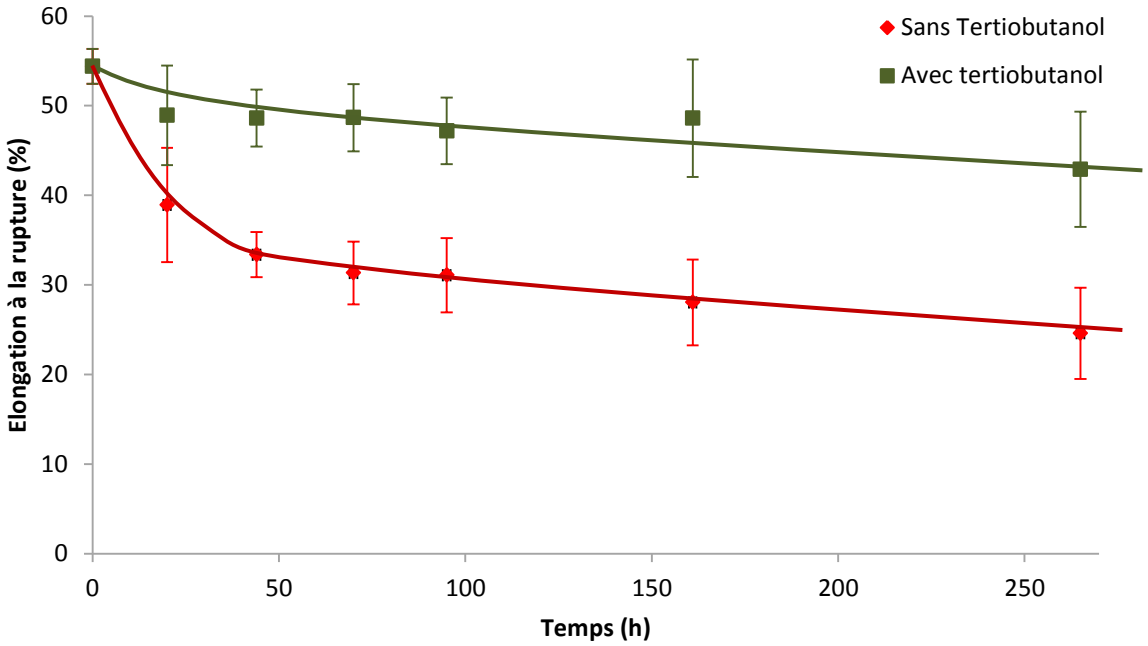


Figure IV-29 : Variation de l'élongation à la rupture d'une fibre creuse immergée 28 jours dans la javel à pH 8 et 11,5 et 400 ppm de chlore libre total avec et sans tertiobutanol à 2 g L^{-1}

Les résultats reportés sur la figure IV-29 ci-dessus montrent une baisse importante des propriétés mécaniques des fibres après 265 h d'immersion passant de 54,5 % à 24,5 %. L'ajout de tertiobutanol à la solution d'hypochlorite de sodium (eau de javel) permet de diminuer cette perte des propriétés mécaniques avec une baisse allant de 54,5 % à 42,9 % seulement. Les radicaux sont donc impliqués dans le processus d'oxydation des matériaux constitutifs des membranes et dans la perte des propriétés mécaniques.

5 Effet de la pression et/ou du rétrolavage sur les propriétés mécaniques des membranes

Sur site industriel, les membranes ne sont pas utilisées en simple immersion. En effet, les membranes sont assemblées dans des modules et sont soumises à un flux de filtration sous une pression constante (ΔP) lors de leur fonctionnement en filtration et à des inversions de pression lors de rétrolavages réguliers.

La question est de savoir comment la pression et la présence d'un flux à travers la structure influence la perte des propriétés mécaniques des membranes. Pour le savoir, le LGC a utilisé un pilote dans lequel ont été reproduites les conditions de pression standard utilisées dans le cadre de l'utilisation des membranes PES/PVP, à savoir une pression constante de 1,0 +/- 0,1 bar. Un premier essai a été fait en n'utilisant que de l'eau pure pour étudier uniquement l'influence de la pression, avant d'ajouter dans un deuxième essai l'eau de javel dans le circuit.

Les résultats ci-dessous [Figure IV-30] montrent l'évolution de la perméabilité au cours du temps dans le pilote ainsi que par immersion, en présence d'eau et d'eau de javel. Ces résultats sont des résultats préliminaires qu'il conviendra de confirmer par des travaux plus approfondis au LGC.

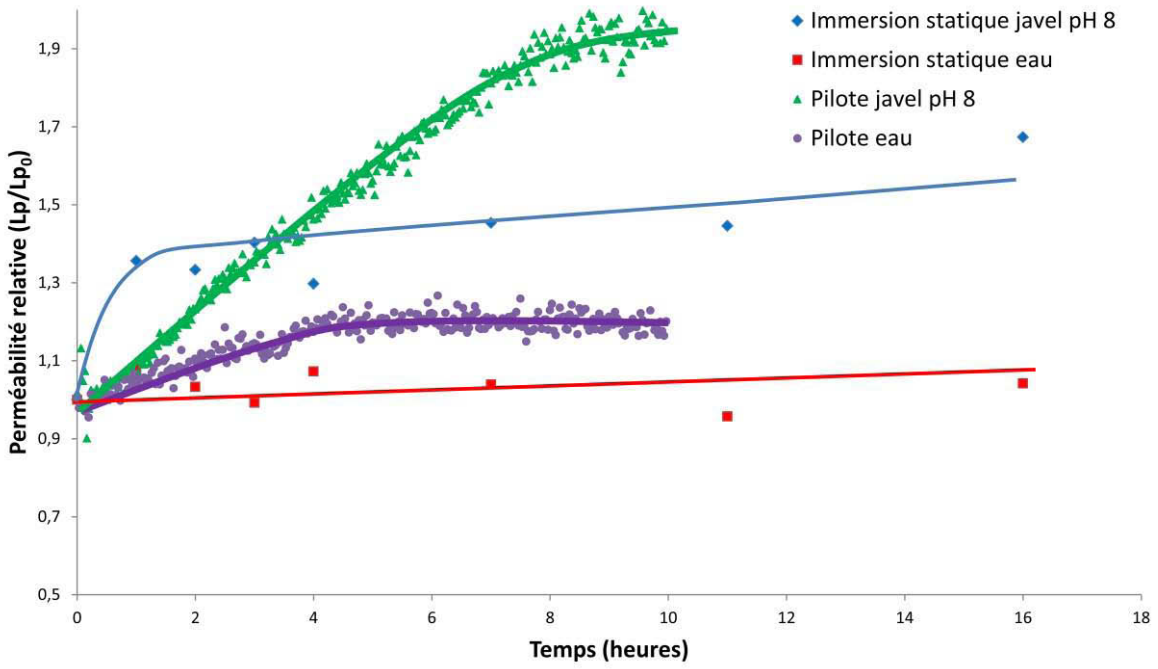


Figure IV-30 : Variation de la perméabilité d'une fibre creuse en immersion statique et en filtration tangentielle avec et sans javel à 400 ppm en chlore libre total et pH 8

Dans le cas de l'eau pure, nous observons que la pression augmente initialement la perméabilité qui se stabilise rapidement ensuite.

Concernant la filtration réalisée avec de l'eau de javel à 400 ppm, nous observons une augmentation beaucoup plus rapide et importante de la perméabilité en comparaison avec l'expérience en trempage statique. Ceci démontre l'importance de la prise en compte des paramètres inhérents au procédé de filtration afin de parvenir à réaliser un vieillissement en laboratoire représentatif d'un vieillissement sur site.

Les résultats d'élongation à la rupture sur les fibres dans les mêmes conditions sont tout aussi évocateurs comme on peut le voir sur la figure IV-31 :

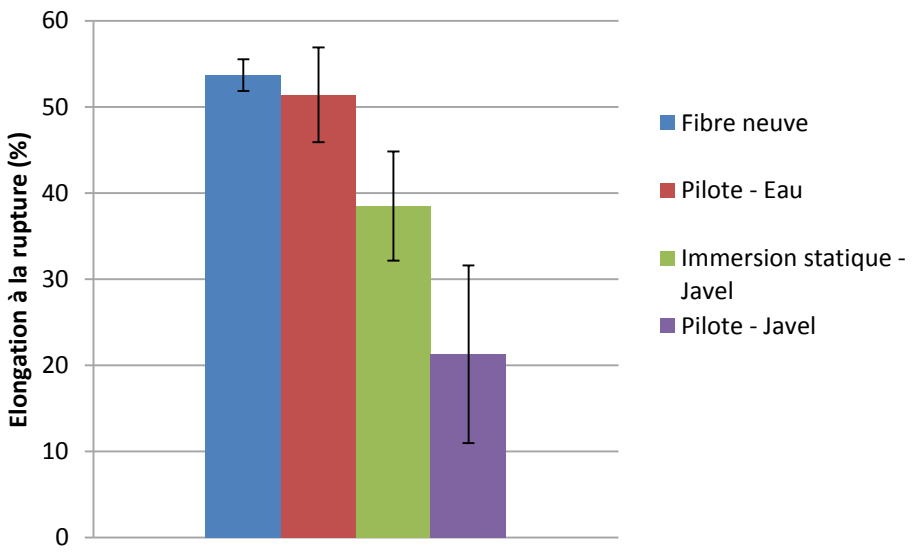


Figure IV-31 : Variation de l'élongation à la rupture d'une fibre creuse en immersion statique/utilisée en pilote avec ou sans javel à pH 8 et 400 ppm de chlore libre total pendant 24 heures

La filtration d'eau pure n'a pas d'effet notable sur l'élongation à la rupture qui reste inchangée par rapport à celui de membranes neuves. L'élongation à la rupture d'une fibre après immersion dans la javel est plus faible après 24 h d'immersion avec un passage de 54,5 % à moins de 40 %. A dose de chlore équivalente, le contact avec l'eau de javel en mode de filtration engendre une diminution beaucoup plus importante de l'élongation à la rupture, avec une valeur qui n'est plus que de 20 %. On remarque également que l'utilisation du pilote et l'oxydation au contact de la javel provoquent beaucoup d'incertitude sur les résultats.

Nous insistons ici sur le fait que ces résultats sont préliminaires et qu'il est difficile de mettre en évidence le paramètre responsable de telles différences. En effet, l'application d'une

pression hydrodynamique engendre un flux de filtration de la solution d'hypochlorite sur les membranes, mais également une recirculation et donc un renouvellement constant des espèces oxydantes en contact avec les fibres. Il est donc fort probable que ces deux paramètres puissent impacter de façon plus ou moins importante la vitesse d'oxydation. De futures expériences devront être réalisées dans ce sens.

6 Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre que les fibres creuses et les membranes planes en PES/PVP ont d'une composition chimique très proche, voire identique, malgré une structure totalement différente.

Au cours du vieillissement des membranes/fibres par immersion dans l'eau de javel nous avons mis en évidence des évolutions chimiques identiques à celles observées dans le cas des films denses de PES/PVP. Ces évolutions montrent une diminution de la bande amide de la PVP à 1680 cm^{-1} ainsi que la formation de bandes d'oxydation à 1700 cm^{-1} et 1770 cm^{-1} correspondant à la fonction succinimide de la PVP oxydée. Nous avons également observé la formation de la bande d'oxydation à 1030 cm^{-1} précédemment attribuée à une modification chimique du PES correspondant à l'hydroxylation d'un noyau aromatique.

Le taux de PVP est variable en fonction de la profondeur dans le matériau et la concentration de la PVP est d'environ 30 % à l'extrême surface et de 5 % en moyenne sur les 4 premiers micromètres. Ce gradient a été problématique pour caractériser d'éventuelles coupures de chaînes et/ou réactions de réticulation. Ces réactions qui peuvent accompagner les réactions d'oxydation, sont classiquement caractérisées par des analyses en SEC qui moyennent les évolutions sur toute l'épaisseur de l'échantillon. L'utilisation de méthode d'analyse de surface comme l'AFM en mode nano-Tg a permis de contourner ce problème. Nous avons pu ainsi montrer qu'intervient une forte diminution de la Tg de la PVP à l'extrême surface de la membrane après oxydation. Ceci prouve l'existence de coupures de chaînes dans le polymère, plus précisément dans la partie PVP, participant à la dégradation globale de la membrane. Enfin, l'ajout d'un inhibiteur de radicaux comme le tertiobutanol a montré l'intervention de ces espèces transitoires dans le processus d'oxydation de la membrane au contact de la javel. Le mécanisme de vieillissement chimique proposé au chapitre 3 est donc validé dans le cas des fibres creuses et des membranes.

L'étude des propriétés mécaniques a montré encore une fois l'importance du pH dans le processus d'oxydation avec une perte d'élongation à la rupture, quasiment inexistante à pH 11,5 contrairement au pH 8 où une perte de près de 50 % a été observée.

Nous avons pu corréler les évolutions chimiques observées au sein de la matrice PES/PVP de la membrane avec la perte des propriétés mécaniques. Les importantes modifications chimiques observées à pH 8 sont responsables de la perte des propriétés mécaniques des membranes. Au contraire, à pH 11,5 toutes les modifications chimiques ainsi que les pertes de propriétés mécaniques sont très faibles (légère diminution de la bande amide de la PVP) voire nulles (pas de perte de propriétés mécaniques).

Enfin, nous avons mis en évidence, en collaboration avec le LGC, l'importance de la pression et de la recirculation des espèces en tant que paramètres à prendre en compte dans le vieillissement des membranes. La perte des propriétés mécaniques des fibres creuses est beaucoup plus importante après 24 h dans le pilote que dans les même conditions en immersion statique. L'immersion statique effectuée en laboratoire n'est donc pas représentative d'un vieillissement sur site.

En ce qui concerne le vieillissement chimique, un indicateur moléculaire de vieillissement peut être, soit la perte de PVP (dans le cas des membranes planes), soit la formation de la bande d'oxydation du PES à 1030 cm^{-1} (dans le cas des membranes planes et des fibres creuses), car en début de dégradation, la bande à 1700 cm^{-1} est convoluée avec la bande amide de la PVP à 1680 cm^{-1}. La question qui se pose maintenant est de savoir si ces deux évolutions sont ou non un indicateur de perte des propriétés macroscopiques dans le cas d'un vieillissement dans un pilote de filtration. Les travaux qui sont actuellement au cours au LGC pourront répondre à ces questions.

Chapitre 5 : Comparaison entre les vieillissements accélérés en laboratoire et les vieillissements sur site

Après avoir réalisé des vieillissements en laboratoire, il est indispensable de vérifier si ces derniers sont effectivement représentatifs du vieillissement sur site industriel en condition d'usage réel. Pour ce faire, nous avons analysé des membranes provenant de modules industriels de filtration d'eau et de lait, et comparé ces résultats avec les vieillissements que nous avons effectués en laboratoire. La comparaison de ces résultats nous renseignera sur les paramètres importants à prendre en compte lors de la réalisation d'un vieillissement accéléré en laboratoire.

1 Vieillissement sur site industriel

Les membranes provenant de sites industriels doivent être extraites de leur module pour être analysées. Les différentes géométries (tubulaire pour les fibres creuses et spirale pour les membranes planes) nécessitent un protocole d'analyse approprié à chacune.

1.1 Membranes de filtration du lait

Les membranes de filtration du lait écrémé sont des membranes spirales qui ont été utilisées pendant quatre ans avant d'être retirées car leurs performances opérationnelles n'étaient plus acceptables.

Ces membranes ont subi des conditions d'usage très « rudes », le nettoyage chimique prenant environ 30 % du temps d'utilisation de la membrane. Nous avons vu précédemment que ce temps de nettoyage est nécessaire : le lait favorisant fortement le développement bactérien, il est donc indispensable pour des raisons d'hygiène de faire un nettoyage régulier.

Les membranes de filtration du lait ont été nettoyées dans les conditions suivantes :

Rétrolavage : non

Lavage chimique : Solution alcaline mélangée à de l'hypochlorite de sodium (CLT estimé à 200 ppm)

Temps d'utilisation : 8000 heures de fonctionnement en ultrafiltration de lait écrémé

Autre agent nettoyant utilisé : Solution acide (pH 1,6), solution alcaline (pH 11,4)

Température : 50°C

Ces conditions sont sévères et le temps d'exposition aux agents nettoyants très important. Le nettoyage inclut à la fois des produits acides et des produits basiques mais nous ignorons leur composition exacte. De plus, les températures auxquelles sont réalisées les nettoyages impliquent des réactions différentes de celles mises en jeu dans le cas d'une utilisation à température ambiante. En effet, à 50 °C, intervient une réaction irréversible de dismutation de l'ion hypochlorite (ClO^-) en ion chlorure (Cl^-) et ion chlorate (ClO_3^-). Cela change la composition chimique de la solution d'hypochlorite de sodium avec une disparition progressive de l'ion hypochlorite (ClO^-).

1.2 Membranes de filtration de l'eau

Les membranes de filtration d'eau ont été utilisées pendant cinq ans sur site industriel avant d'être retirées du fait de trop mauvaises performances de filtration.
Ces membranes ont subi des conditions d'usage plus douces que dans le cas de la filtration du lait car les eaux de type karstique sont peu chargées en éléments et nécessitent donc moins de cycles de nettoyage. Les membranes ont toutes subi le même cycle régulier de rétrolavage pour décoller les particules colmatant la surface.

Rétrolavage : 3 minutes toutes les 6 heures avec 10 ppm de CLT (pH 8)
Temps d'exposition : Les membranes ont été exploitées 8 heures par jour pendant 5 ans
Autre agent nettoyant utilisé : Soude
Température : ambiante

Dans ce cas, il n'y a pas de problème de température élevée qui pourrait modifier l'équilibre chimique de l'eau de javel utilisée lors du nettoyage.
Compte tenu des données qui nous ont été fournies, nous pouvons considérer que les fibres ont été en contact avec de l'eau de javel à 10 ppm en CLT pendant seulement 90 heures au cours de leurs 5 années d'utilisation.
La géométrie tubulaire des fibres et l'absence de support mécanique contrairement aux membranes planes, ont rendu possible l'étude de leurs propriétés mécaniques après usage (caractérisation effectuée au LGC). Il est important de noter que si le module industriel a été mis hors circuit c'est parce que sur les quelques milliers de fibres qu'il comptait, les cassures de plusieurs dizaines d'entre elles ainsi que leur colmatage ont entrainé une perte trop importante des propriétés de filtration.

2 Caractérisation de surface des membranes

La surface des membranes change au cours de l'utilisation du fait du colmatage par les particules filtrées et d'autres éventuelles modifications comme des craquelures. Il est important d'analyser la surface pour caractériser l'impact de l'utilisation de la membrane en condition d'usage sur sa structure physique et sur ses propriétés de filtration.

2.1 Membrane de filtration du lait

Les membranes de filtrations du lait ont été photographiées pour comparer la surface d'une membrane neuve et d'une membrane vieillie sur site.

Image V-1 : Photo comparative d'une membrane neuve et d'une membrane usagée

Comme on peut le voir sur l'image V-1, l'aspect extérieur de la membrane a fortement changé passant du brillant au mat et un décollement très aisé de la partie sélective sur la membrane usagée est observé lorsqu'on utilise un adhésif (phénomène non observé sur les membranes neuves). Celle-ci laisse facilement apparaître le support mécanique sous la partie filtrante de la membrane. Ce décollement de la partie filtrante a été réalisé de façon très simple avec un

adhésif, alors que ce même test ne provoque aucun décollement dans le cas d'une membrane neuve.

Les images réalisées avec un MEB montrent d'importants changements de surface entre les membranes neuves et vieillies :

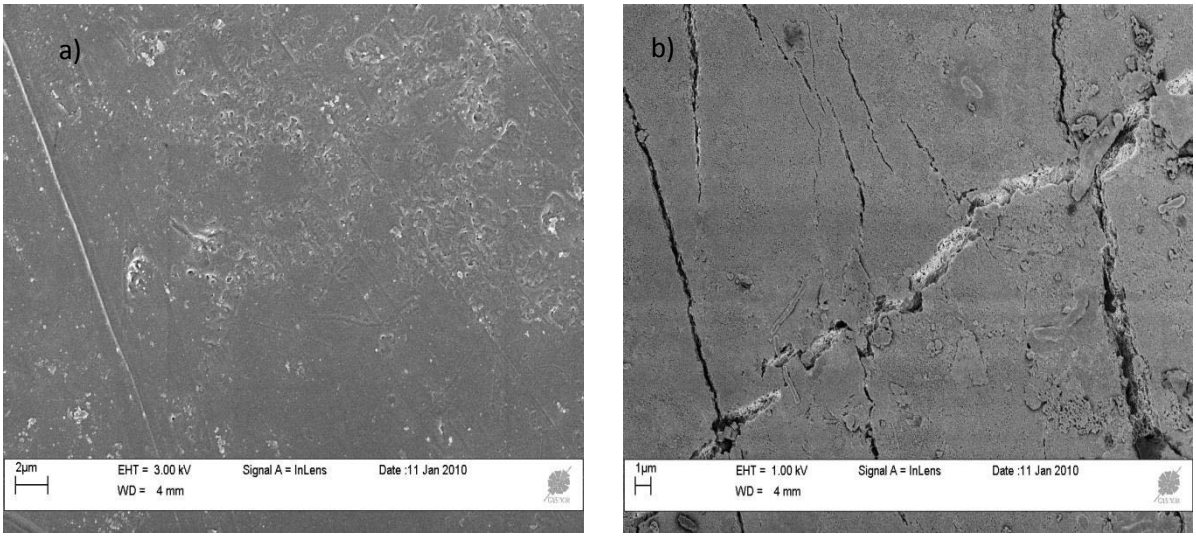


Image V-2 : Image MEB d'une membrane plane avant (a) et après (b) usage en conditions industrielles (grossissement x 10 000)

Nous observons ici nettement la formation de craquelures lors du vieillissement. De plus, la peau active faisant la sélectivité de la membrane n'est plus présente d'après les images reportées ci-dessous :

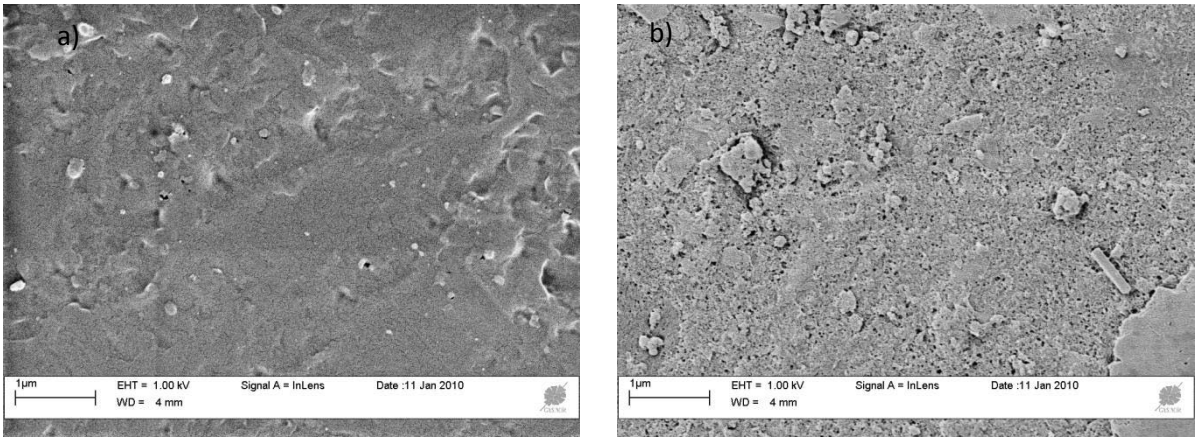


Image V-3 : Image MEB d'une membrane plane avant (a) et après (b) usage en condition industrielle (grossissement x 50 000)

La structure dense de la peau active laisse place à une structure beaucoup plus poreuse ce qui fait perdre à la membrane ses propriétés de sélectivité. De plus, des dépôts de matières organiques ont été observés lors de cette d'autopsie [4].

2.2 Membrane de filtration de l'eau

De la même façon que les membranes planes, les membranes de filtration d'eau ont été photographiées pour comparer les surfaces avant et après utilisation en condition industrielle. Elles ont été ouvertes pour pouvoir observer l'intérieur qui est la partie filtrante de la fibre. Précisons que la coupure au centre de la fibre est due au scalpel utilisé pour l'ouverture de la fibre sur la longueur.

Image V-4 : Photo comparative d'une fibre creuse neuve (a) et usagée (b)

La photo ci-dessus [Image V-4] montre une surface avec un léger jaunissement après utilisation sur site industriel. Il est à noter que ce jaunissement n'est pas observé à l'extérieur des fibres. Le changement de couleur observé peut provenir d'un dépôt de matières inorganiques (comme le fer par exemple) qui pourrait provoquer ce changement d'aspect.
Les images MEB montrent bien une surface modifiée après usage en condition industrielles [Image V-5]. D'importantes craquelures sont observées sur toute la surface intérieure de la fibre.

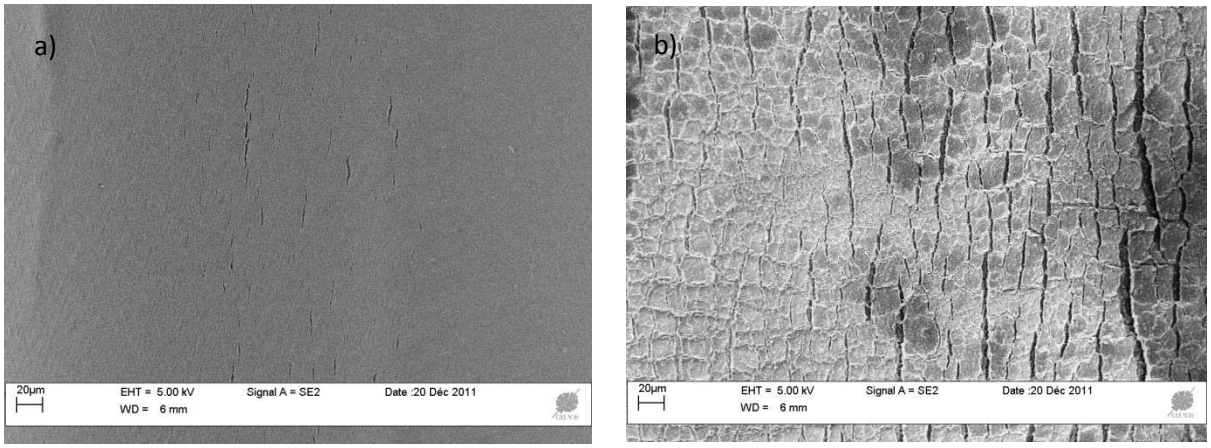


Image V-5 : Image MEB d'une membrane plane avant (a) et après (b) usage en condition industrielle (grossissement x 250)

3 Caractérisation chimique des membranes

La couche colmatante des membranes, qui est composée d'un dépôt de matières organiques ou inorganiques, peut être observée et analysée par diverses techniques d'analyse chimique de surface comme l'imagerie MEB, l'EDX, la XPS ou encore la spectroscopie IR. La présence de dépôt colmatant gène *de facto* l'analyse de la couche supérieure du polymère de la membrane et rend son analyse non quantitative.

3.1.1 ***Membrane de filtration du lait***

3.1.1.1 Analyse MEB-EDX

Les analyses réalisées par MEB-EDX avant et après vieillissement sur site ont permis d'obtenir les résultats suivants :

Tableau V-1 : Répartition élémentaire des atomes de carbone, azote et oxygène par rapport au soufre pour une membrane plane vieillie sur site

	(C+N)/S	O/S	Eléments minéraux
Membrane neuve	78,5 %	21, 5 %	/
Membrane usagée	58,8 %	40,8 %	0,4 %

On observe donc après usage que la membrane possède une proportion d'oxygène deux fois plus importante qu'initialement ce qui pourrait traduire une oxydation des matériaux

membranaires. Egalement, le taux cumulé d'azote plus carbone (C+N) par rapport au soufre a diminué ce qui suggère une diminution de la proportion de PVP par rapport au PES. De plus, on observe qu'une couche colmatante comportant des protéines et des composés inorganiques s'est formée à la surface.

Les éléments inorganiques détectés à la surface de la membrane usagée se répartissent de la façon suivante :

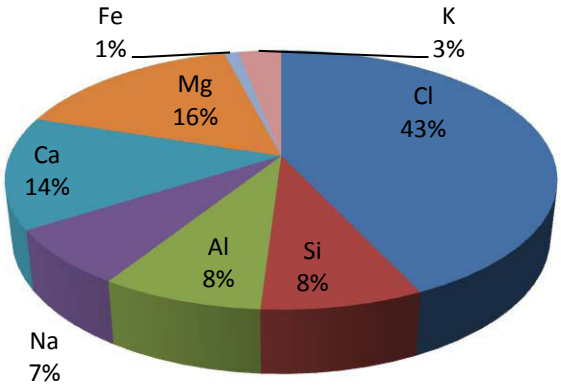


Figure V-1 : Répartition des éléments minéraux de la couche colmatante de la membrane plane vieillie sur site

On peut remarquer sur la figure V-1 que le chlore représente près de la moitié du dépôt inorganique. Ce type de dépôt est responsable d'un changement des propriétés de filtration de la membrane [37] car pouvant créer un changement de potentiel électrique de surface (en plus du colmatage).

3.1.1.2 Analyse IR-ATR

La membrane usagée a été analysée par spectroscopie IR en mode ATR. Le spectre obtenu est reporté sur la figure V-2 et comparé au spectre réalisé sur une membrane neuve :

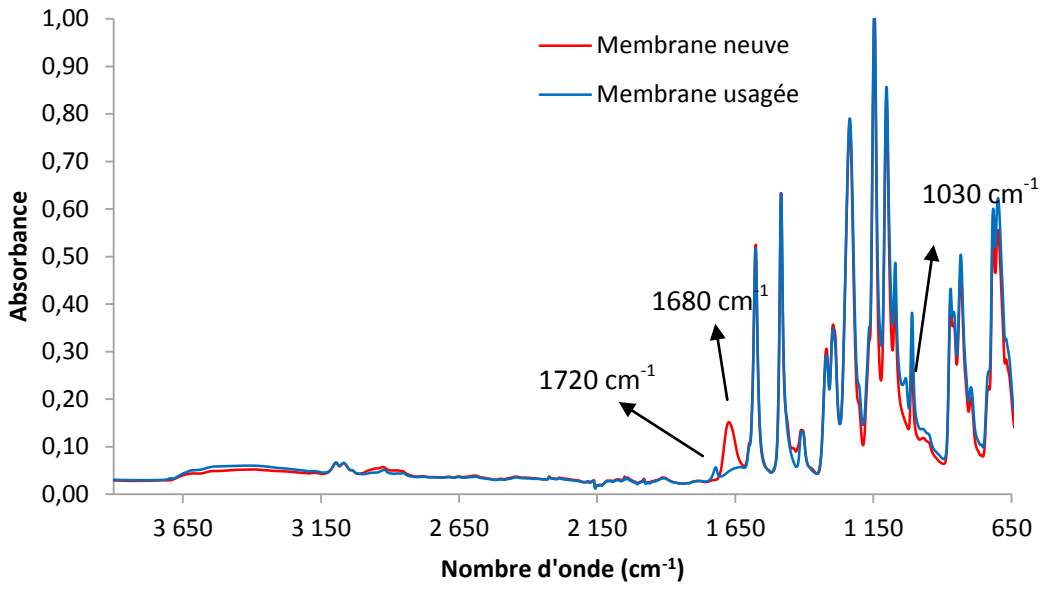


Figure V-2 : Analyse IR-ATR diamant de membranes planes neuve et usagée

Les principales différences observées entre une membrane avant et après usage sont la disparition de la bande amide de la PVP située à 1680 cm^{-1}, la formation d'une bande à 1030 cm^{-1} ainsi qu'une autre à 1720 cm^{-1}. Ces observations correspondent à des évolutions importantes de la structure chimique de la membrane. La première concerne la PVP qui a totalement disparu, ou est en trop faible quantité pour être observable spectroscopie IR-ATR. La seconde est que nous observons la présence d'une bande à 1030 cm^{-1} que nous avons déjà précédemment observée lors des vieillissements en laboratoire de mélanges PES/PVP et des fibres/membranes au contact de la javel (cf. chapitre 4). Cette bande a été attribuée à une modification de la structure chimique du PES. Enfin, la présence d'une bande à 1720 cm^{-1} peut être attribuée au support mécanique de la membrane. Cette bande n'a pas de maximum fixe: sa position dépend de la profondeur d'analyse et va de 1723 cm^{-1} à 1715 cm^{-1}. Nous avons vu dans le chapitre précédent que le support est visible après une dizaine de micromètres d'abrasion. Il est donc possible qu'après vieillissement en condition d'usage, et en accord les images MEB, soit intervenu un lessivage de la surface qui rendrait le support maintenant observable à la surface d'une membrane plane vieillie.

Un profil n'est pas réalisable car la membrane polymère a perdu sa cohésion avec le support et est arrachée dès la première abrasion.

3.1.2 *Membrane de filtration de l'eau*

3.1.2.1 Analyse MEB-EDX

L'analyse par MEB-EDX de la surface de la fibre creuse usagée [Figure V-4] montre la présence d'un important dépôt de matière inorganique sur la surface interne provenant de l'eau filtrée. Il est à noter qu'aucun de ces éléments n'a été observé sur la face externe de la fibre qui ne filtre pas le liquide [Figure V-3].

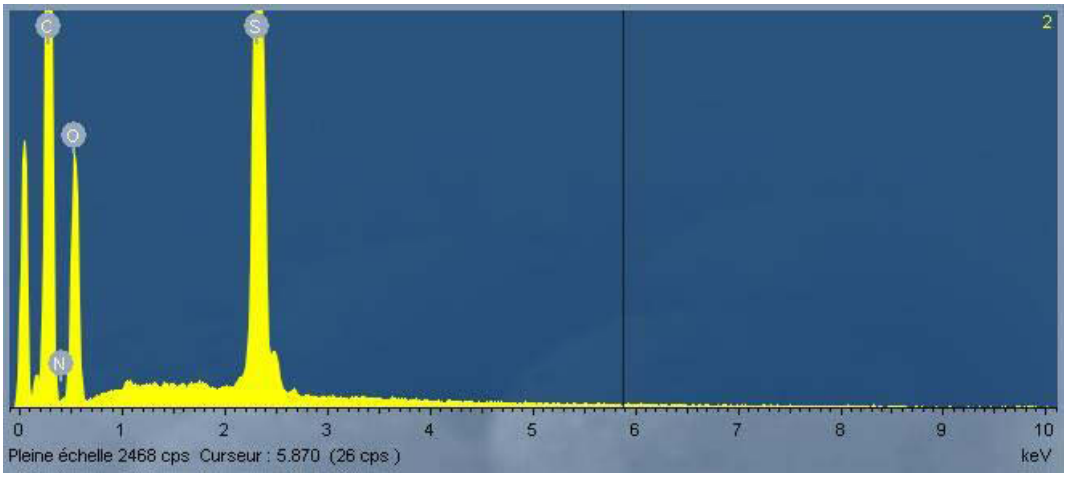


Figure V-3 : Analyse EDX de l'intérieur d'une fibre neuve

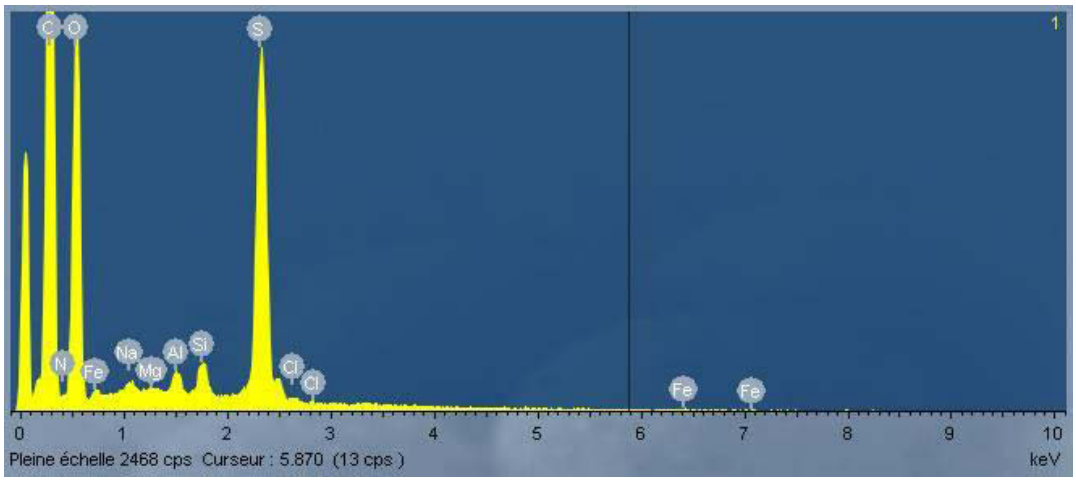


Figure V-4 : Analyse EDX de l'intérieur d'une fibre usagée

Ce dépôt, qui est responsable de la légère coloration de la fibre après usage, pourrait également gêner les autres analyses de surface comme la spectroscopie IR-ATR ou XPS.

Tableau 2 : Répartition élémentaire des atomes de carbone, azote et oxygène par rapport au soufre pour une fibre creuse vieillie sur site

	(C+N)/S	O/S	Eléments minéraux
Fibre neuve	79,3 %	20,7 %	/
Fibre usagée	49,5 %	40,3 %	10,2 %

Le tableau V-2 montre que le taux d'oxygène augmente après usage tandis que le taux cumulé d'azote plus carbone (C+N) diminue. Corrélé avec la présence d'éléments minéraux nous pouvons supposer que le dépôt d'oxydes métalliques de nature variée masque en partie les polymères constitutifs de la membrane : il est donc des plus délicats d'en déduire des informations quant à leur évolution.

3.1.2.2 Analyses XPS

Des analyses XPS de ces fibres ont été réalisées pour tenter de caractériser d'éventuelles modifications de la structure chimique en surface. La quantité de matière inorganique calculée par XPS en surface a permis d'obtenir un taux d'environ 11% par rapport à la quantité totale d'éléments en surface. Ce taux est similaire à celui trouvé par MEB-EDX et ces éléments inorganiques n'ont pas rendu possible la caractérisation des modifications de la structure chimique de la membrane.

Tableau V-3 : Composition élémentaire de l'intérieur de fibres neuve et usagée

Eléments	C	O	N	S	Autres
Fibre neuve	71,3	20,1	4,2	4,4	/
Fibre usagée	46,4	37,8	3,9	0,8	Si(5,6), Al(2,8), Mg(0,5), Na(0,5), K(0,5),Fe(1,1), Cl(0,1)

On observe une baisse du taux de carbone, d'azote ainsi que du soufre. Le taux d'oxygène quand à lui augmente, ceci suggérant la formation de dépôt de métaux liés à de l'oxygène comme $Fe(OH)_3$ qui se forme facilement dans les eaux à partir du fer. La diminution du taux de carbone et de soufre peut être attribué à de l'effet masquant du dépôt de matière

inorganique tandis que le taux de d'azote constant peut être expliqué par la présence de nitrates et d'autres espèces tels que les chloramines.

Les fibres creuses montrent davantage d'espèces inorganiques que les membranes planes (11 % contre 0,4 %) à cause de la nature du fluide traité et des traitements chimiques plus agressifs réalisés dans la filtration du lait. Ces résultats par XPS sont en accord avec les analyses MEB-EDX.

3.1.2.3 IR-ATR

L'analyse par spectroscopie IR-ATR de la surface interne d'une fibre usagée confirme la présence d'un dépôt de matière inorganique comme on peut le voir sur la figure V-5.

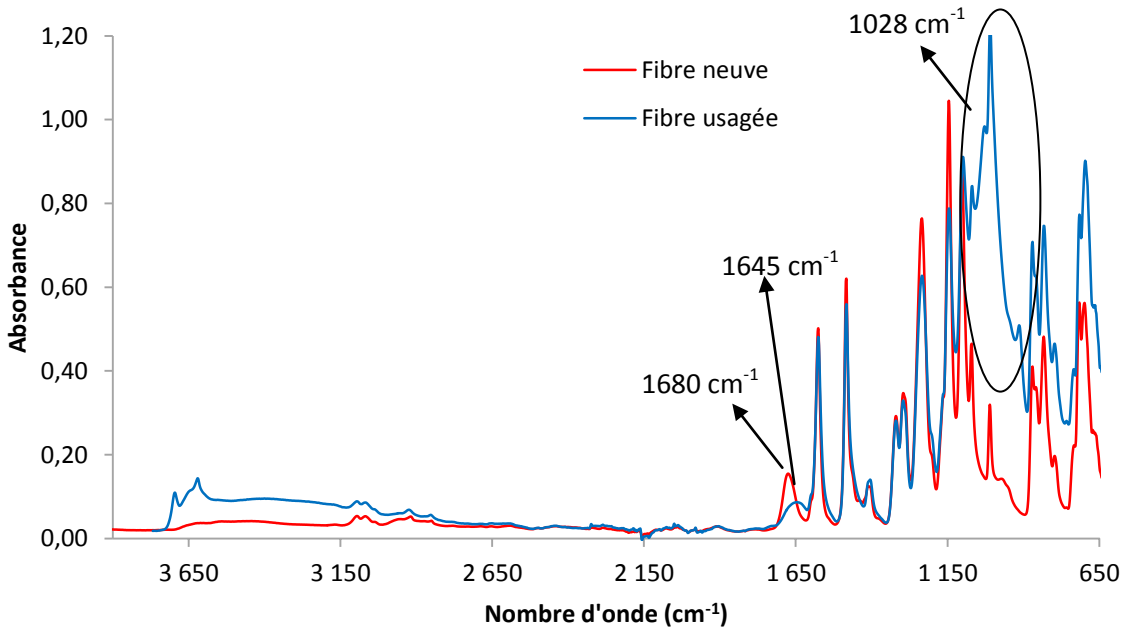


Figure V-5 : Analyse IR-ATR de fibres creuses neuve et usagée

Plusieurs différences sont notées entre la fibre neuve et la fibre usagée. Premièrement, la présence d'un dépôt inorganique est révélée par une bande intense à 1028 cm^{-1}. Cette bande nous empêche d'observer la formation d'une bande à 1030 cm^{-1} qui correspondrait à l'oxydation du PES, bande observée pour les membranes planes vieillies sur site et lors des vieillissements accélérés en laboratoire. Deuxièmement, on peut voir une bande à 1645 cm^{-1} mais on ne peut dire s'il s'agit d'un résidu de PVP (le maximum est fonction de l'hydratation de la fibre) ou d'une bande due au dépôt de matière à la surface. Cependant, s'il s'agissait de

la bande amide de la PVP hydratée, cette dernière aurait diminuée de moitié. Cette diminution n'est cependant pas accompagnée de la présence des bandes caractéristiques du produits d'oxydations à 1700 et 1770 cm^{-1} (succinimide) probablement à cause d'une exposition globale au chlore très faible (90 heures à 10 ppm).

Pour éliminer le dépôt, nous avons alors réalisé une abrasion dans l'épaisseur de la fibre en partant de la face interne. Le dépôt et la membrane ont été progressivement abrasés et nous avons obtenu les spectres IR suivant [Figure V-6] :

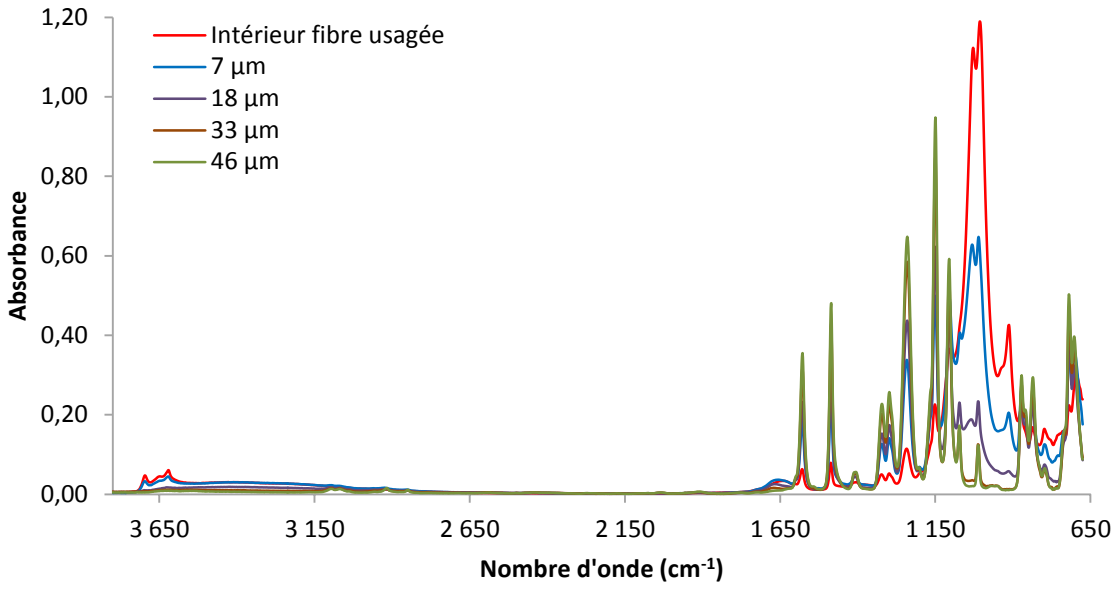


Figure V-6 : Analyse IR-ATR d'une fibre creuse usagée abrasée à différentes épaisseurs

On constate que le dépôt caractérisé par la bande à 1028 cm^{-1} diminue progressivement en intensité au fur et à mesure des abrasions. Dans le même temps, l'intensité des bandes du PES augmente, confirmant que le dépôt disparaît peu à peu.

Si l'on regarde plus en détail la zone 1900-1500 cm^{-1} [Figure V-7], on remarque que la bande à 1645 cm^{-1} se décale après la première abrasion.

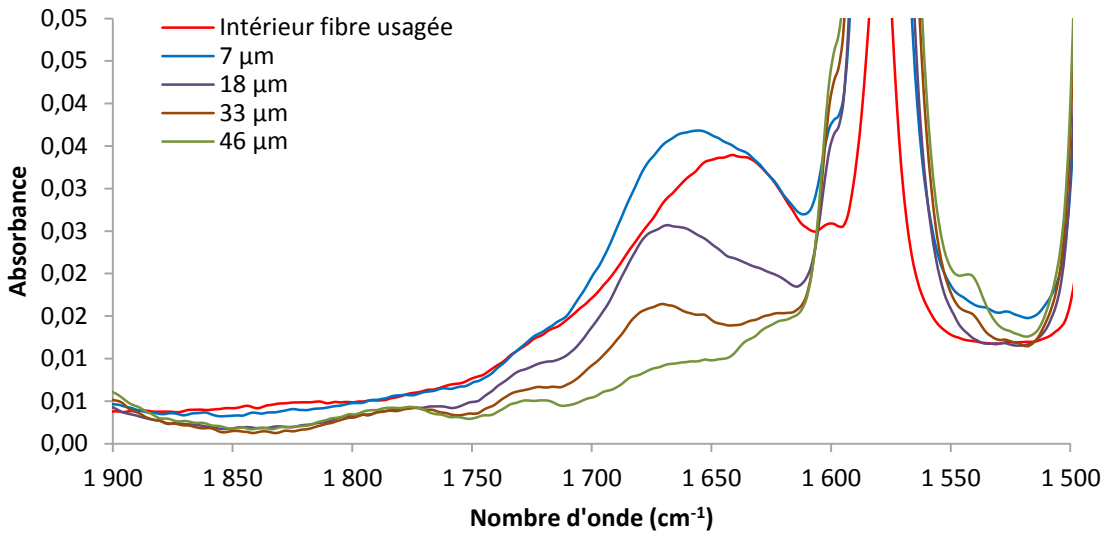


Figure V-7 : Analyse IR-ATR d'une fibre creuse usagée abrasée sur différentes épaisseurs [zone 1900-1500 cm^{-1}]

Le maximum se décale avec les abrasions de 1645 cm^{-1} à 1675 cm^{-1} ce qui correspond à la bande amide de PVP non hydratée. Cette dernière était donc en partie masquée par le dépôt de matière inorganique : nous constatons donc sa présence contrairement aux membranes planes vieillies sur site. De plus, nous n'observons aucune bande d'oxydation à 1700 cm^{-1}. Ceci peut être expliqué par le très faible taux de chlore libre total en contact avec la fibre creuse (10 ppm pendant 90 heures) et donc par l'avancement très faible du processus d'oxydation. Pour infirmer/confirmer cette hypothèse, nous avons immergé une fibre neuve pendant 90 heures dans une solution à 10 ppm.

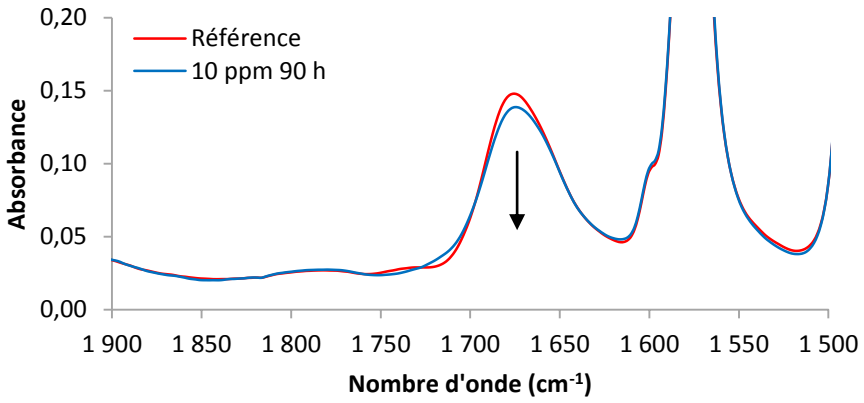


Figure V-8 : Analyse IR-ATR d'une fibre creuse avant et après 90 heures de contact avec une solution d'eau de javel à 10 ppm et pH 8 [zone 1900-1500 cm^{-1}]

Comme on peut le voir sur la figure V-8, la seule évolution notable est une légère diminution de l'intensité de la bande amide de la PVP (observée sur 5 fibres vieillies dans les mêmes conditions). A ce faible degré d'avancement, aucune bande d'oxydation n'est formée.

Nous avons alors tenté de déterminer si la teneur en chlore dans le milieu pouvait avoir une incidence sur le processus d'oxydation. Pour cela nous avons préparés 4 solutions à différentes concentration en CLT (4000, 2000, 800 et 400 ppm) à pH 8 et nous avons immergé des fibres dans ces solutions pendant des temps différents (respectivement 1, 2, 5 et 10 h) [Figure V-9].

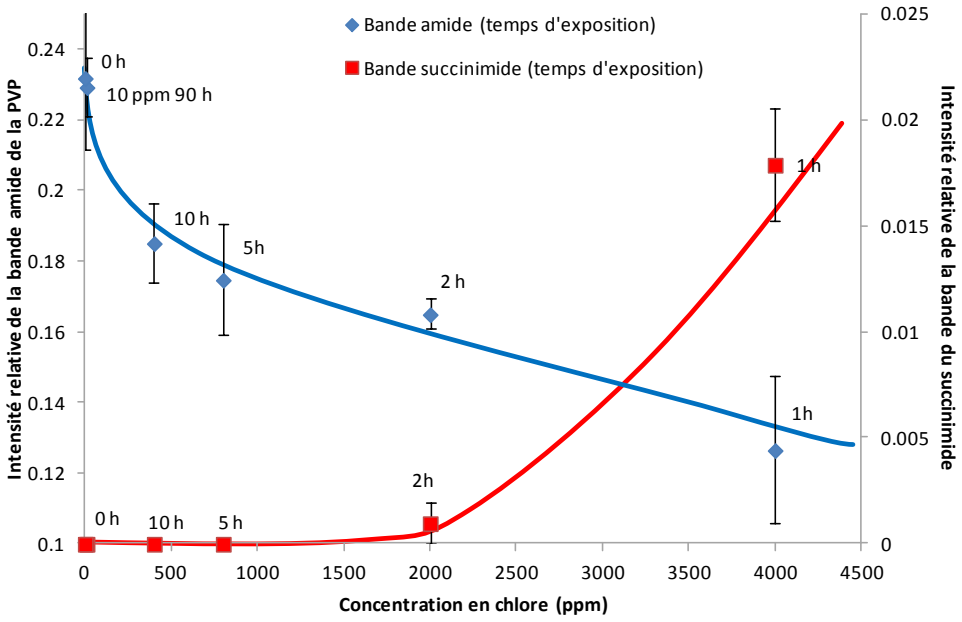


Figure V-9 : Evolution de l'intensité relative de la bande amide de la PVP et de la bande du succinimide en fonction du taux de CLT (ppm) et du temps d'exposition. Dose constante de 4000 ppm h^{-1}

La figure V-9 montre qu'il y a un important effet de la concentration en chlore au niveau de l'oxydation de la PVP et surtout dans la formation des produits d'oxydation comme le succinimide. Par exemple, une immersion à 4000 ppm pendant une heure a un effet oxydant plus important qu'une immersion de 10 heures à 400 ppm : une bande d'oxydation notable à 1700 cm^{-1} n'est observée que dans le premier cas. On peut donc en conclure qu'il n'est pas donc pas possible de faire des extrapolations linéaires temps d'exposition/concentration.

Cette observation est complétée par une étude dans la profondeur de la concentration en PVP et de sa forme oxydée [Figure V-10].

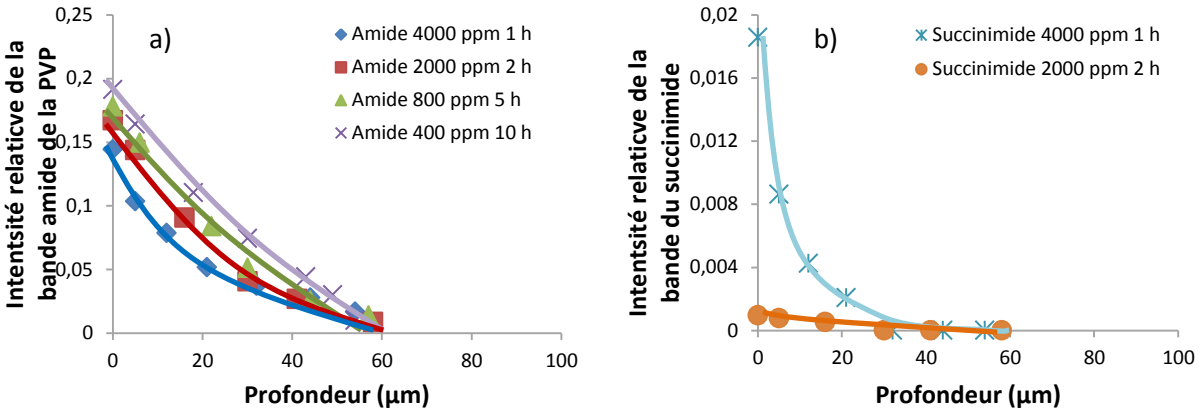


Figure V-10 : Evolution de l'intensité relative de la bande amide de la PVP et de la bande du succinimide de la PVP oxydée en fonction de l'épaisseur pour des vieillissements par immersion dans l'eau de javel à différentes concentrations (4000, 2000, 800, 400 ppm) et différents temps (respectivement 1, 2, 5, 10 h)

Nous pouvons voir sur la figure V-10a que la perte de la PVP a lieu dans toute l'épaisseur pour toutes les concentrations de chlore et que cette dernière affecte la PVP différemment pour chaque concentration. Il en va de même pour la formation du succinimide qui se fait dans l'épaisseur mais qui n'est observable que pour les vieillissements 4000 ppm/1 h et 2000 ppm/2 h.

C'est une donnée importante car cela signifie que pour étudier le vieillissement des fibres/membranes dans des conditions représentatives d'un vieillissement sur site il faut travailler dans les conditions de concentration/temps d'exposition qui sont utilisées sur site industriel ou du moins voisines. Dans un travail ultérieur, il serait intéressant de déterminer la concentration maximale pouvant être utilisée pour être représentatif d'un vieillissement sur site (10 ppm - 400 ppm).

Enfin, nous avons comparé le profil d'une fibre provenant d'un site industriel avec une fibre neuve et une fibre vieillie dans la javel à 10 ppm et pH 8 pendant 90 heures.

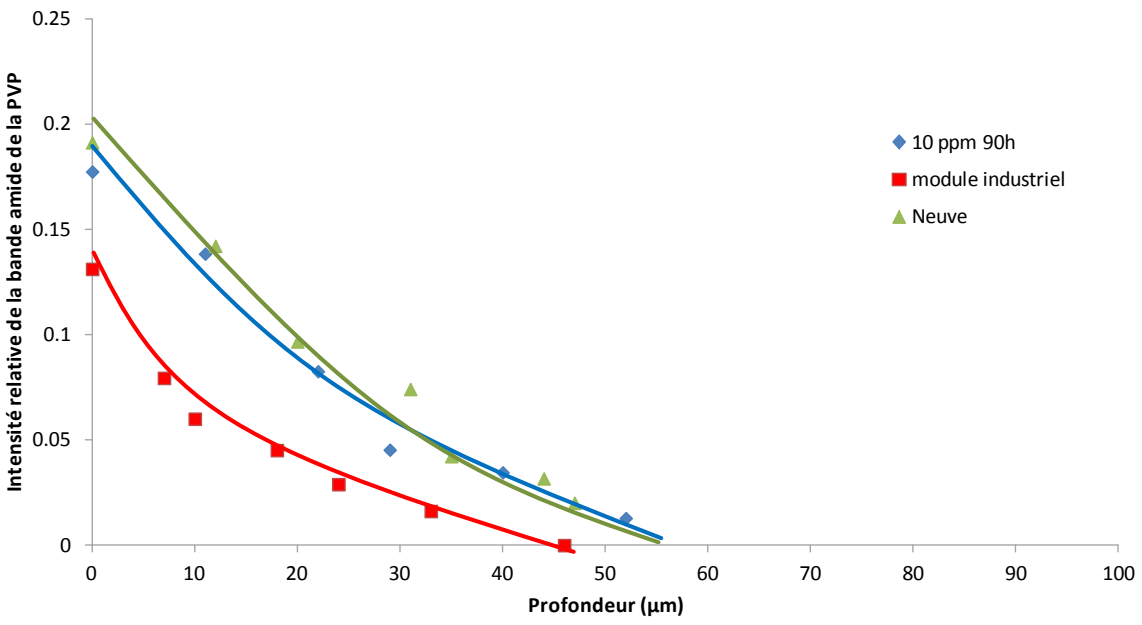


Figure V-11 : Evolution de l'intensité relative de la bande amide de la PVP en fonction de la profondeur sur une fibre neuve, une fibre usagée provenant d'un site industriel, et une fibre immergée en laboratoire 90 heures à 10 ppm et pH 8.

Les résultats reportés sur la figure V-11 montrent qu'il y a moins de PVP dans toute l'épaisseur de la fibre provenant du site industriel que dans la fibre neuve et dans la fibre vieillie en laboratoire, ces deux dernières ne montrant pas de différence notable entre elles du fait du faible degré d'avancement de l'oxydation de la fibre après 90 heures à 10 ppm [Figure V-9]. Le fait que la fibre soit restée en contact avec de l'eau en circulation continue et sous pression pendant cinq ans dans le module industriel est donc loin d'être anodin

En conclusion, ces résultats confirment que les conditions opératoires d'un site industriel (pression, circulation du flux, rétrolavage) ont une incidence sur le devenir de la PVP dans le matériau et doivent être prises en compte pour réaliser en laboratoire des vieillissements accélérés représentatifs des conditions d'usage de la fibre.

3.1.2.4 Analyse SEC

De la même façon que pour les vieillissements en laboratoire, nous avons cherché à savoir si des coupures de chaînes ou des réactions de réticulation avaient lieu lors de l'utilisation des fibres creuses pouvant expliquer leur perte de propriétés mécaniques.

Nous avons obtenus les résultats suivants concernant les masses molaires en poids :

Fibre neuve : 45 000 +/- 2 000 Da

Fibre usagée : 43 000 Da +/- 2 000 Da

La variation de masse molaire en poids observée est trop faible pour pouvoir conclure à une baisse des masses molaires en poids de la partie PES au cours de l'usage des fibres. Ce résultat est différent des observations faites sur les membranes PSU par Gaudichet et al. [61] où une diminution de M*w* a été mise en évidence par SEC. Cela suscite de notre part deux réflexions : la première est que le groupement isopropyle [-C(CH3)$_2$] qui possède des hydrogènes labiles et est un site d'oxydation préférentiel qui est présent uniquement dans le PSU. Deuxièmement, l'impact des conditions d'usage réelles telle que la pression ou le flux des espèces oxydantes à travers peut jouer un rôle.

4 Caractérisation mécanique des membranes

Enfin, le LGC a caractérisé les propriétés mécaniques des fibres creuses usagées en déterminant l'élongation à la rupture qui a été comparée aux valeurs obtenues pour une fibre neuve et une fibre vieillie avec un même taux de chlore libre total en laboratoire à pH 8. Les résultats obtenus sont les suivants :

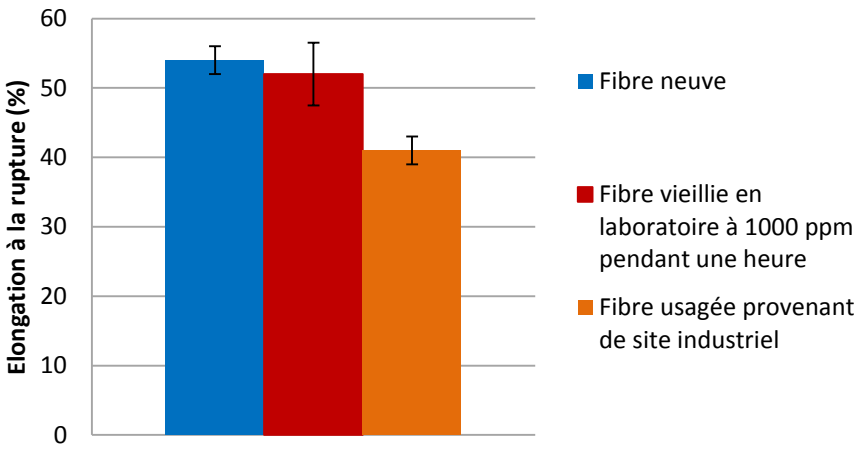


Figure V-12 : Elongation à la rupture de fibres creuses neuves, usagées et vieillies en laboratoire

Les résultats reportés sur la figure V-12 montrent qu'une fibre usagée provenant d'un site industriel a perdu plus de propriétés mécaniques qu'une fibre vieillie par simple immersion avec le même quantité cumulée d'hypochlorite de sodium. Cependant, comme nous venons de

démontrer qu'il n'y a pas d'équivalence temps/concentration en chlore, l'interprétation de cette comparaison est délicate [Figure V-9].

L'ensemble de ces résultats nous permet de conclure que l'oxydation chimique n'est pas la seule responsable de la perte des propriétés mécaniques des membranes vieillies sur site industriel et que les cycles de lavage/rétrolavage ainsi que la pression appliquée et le flux des espèces oxydantes à travers la membrane durant l'utilisation doivent entrer en ligne de compte pour expliquer le vieillissement en condition d'usage.

5 Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre que les modules provenant de sites industriels ont été soumis à des conditions opératoires différentes de celles que nous avons appliquées en laboratoire. Dans le cas des membranes planes, d'autres produits nettoyants que la javel sont utilisés (solutions alcalines et acides) et les conditions opératoires, notamment au niveau de la température, sont différentes. Les membranes subissent des conditions de nettoyage très agressives, et nous avons mis en évidence avec le ISCR une disparition totale de la PVP ainsi qu'un dépôt de matières organiques/inorganiques et une destruction de la barrière sélective. Des fissures importantes apparaissent et au final la sélectivité de la membrane devient très mauvaise. En laboratoire, les vieillissements réalisés sur membranes planes n'ont jamais conduit à une disparition totale de la PVP. L'analyse des membranes vieillies sur site a aussi rélévé l'apparition d'une bande d'oxydation à 1030 cm^{-1} (observée en laboratoire), l'apparition d'une bande à 1720 cm^{-1} pouvant correspondre au support mécanique (non observé en laboratoire) et la formation d'un dépôt colmatant à la surface. Il aurait été indispensable de disposer de membranes moins dégradées provenant de sites industriels pour déterminer si le vieillissement réalisé en laboratoire est représentatif d'un vieillissement sur site.

Les fibres creuses quant à elles subissent sur site des conditions de nettoyage plus douces que les membranes planes avec une exposition à l'eau de javel de seulement 90 heures en 5 ans à une concentration de 10 ppm. En autopsiant les fibres creuses, nous avons mis en évidence un important dépôt de matière inorganique sur la face interne qui perturbe les analyses. Cependant, une abrasion dans la profondeur a permis de montrer que contrairement aux membranes planes, il reste toujours de la PVP bien qu'en quantité moindre qu'avant usage. De plus, la PVP ne montre pas les mêmes transformations chimiques que celles observées au

cours d'un vieillissement accéléré en laboratoire : les bandes d'oxydation de la PVP à 1700 cm^{-1} et 1770 cm^{-1} ne sont pas observées. Ceci peut s'expliquer par le taux de chlore que la membrane « voit » durant son utilisation sur site. Il a également été montré qu'au cours d'un vieillissement sur site, les fibres creuses perdent de la PVP dans toute l'épaisseur de leur structure et enfin, le LGC a montré que l'élongation à la rupture d'une fibre usagée provenant d'un site industriel était plus faible que celle d'une fibre vieillie en laboratoire (mais avec un vieillissement à concentration en chlore beaucoup plus importante). Ceci confirme que l'oxydation chimique n'est pas le seul processus à entrer en jeu pour expliquer la perte des propriétés mécaniques des fibres et que les cycles de lavage/rétrolavage et la pression appliquée pendant l'utilisation des fibres jouent un rôle notable sur la tenue mécanique. Enfin, un des objectifs de ce chapitre était de déterminer un indicateur moléculaire de défaillance : le suivi de la concentration en concentration de la PVP par l'intermédiaire de la bande amide peut être une bonne indication si l'on prend soin de retirer le dépôt colmatant de surface par un nettoyage adapté.

Pour les fibres creuses et les membranes planes, il est donc difficile de conclure sur la représentativité des vieillissements chimiques accélérés par rapport aux vieillissements en condition d'usage sur site industriel d'un point de vue chimique, respectivement à cause du dépôt de matière inorganique dans un cas et de la perte totale de PVP dans l'autre. Cette perte totale de la PVP dans le cas des membranes planes met en évidence l'importance de réaliser des vieillissements accélérés encore plus agressif et c'est l'objet du travail réalisé au ISCR avec des vieillissements au contact de la javel couplés à l'utilisation des micro-ondes. Egalement il aurait été important de disposer de membranes/fibres, provenant de sites industriels, moins détériorées pour mieux comprendre l'influence de la perte de la PVP et de son oxydation dans ces cas-là. D'un point de vu mécanique, la diminution plus importante de l'élongation à la rupture des fibres creuses provenant de sites industriels par rapport à un vieillissement en laboratoire montre que d'autres paramètres doivent être pris en compte.

Une conclusion importante de ce chapitre est qu'il n'est pas possible de faire un vieillissement accéléré en laboratoire par simple immersion dans des solutions concentrées de javel du fait non seulement de l'influence de la concentration en chlore sur le processus d'oxydation mais aussi parce qu'il faut tenir compte des paramètres opératoires utilisés sur sites industriels comme la recirculation des espèces oxydantes, la pression et les rétrolavages. Le LGC tient actuellement compte de ces résultats pour réaliser des vieillissements accélérés représentatifs du vieillissement sur site industriel.

Conclusion générale et perspectives

L'utilisation de membranes de filtration en polymères pour la purification et le nettoyage de l'eau et du lait est une activité très développée de nos jours. Les enjeux économiques et sanitaires sont très importants et la propreté ainsi que l'efficacité d'une installation produisant des produits alimentaires doit être optimale. Pour ces raisons, l'utilisation de produits de désinfection et de nettoyage tels que l'hypochlorite de sodium (eau de javel) est une pratique courante mais ses effets sur les matériaux membranaires sont encore mal connus. La seule certitude est que les membranes perdent leurs propriétés mécaniques après plusieurs années d'utilisation, la cause exacte étant cependant inconnue. De nombreux polymères sont utilisés pour fabriquer les membranes de filtration et cette étude s'est focalisée sur les membranes d'ultrafiltration en polyéthersulfone/polyvinylpyrrolidone (PES/PVP), spirales planes dans le cas de la filtration du lait, et fibres creuses dans le cas de la filtration de l'eau. Le PES hydrophobe est le matériau principal (95 %) tandis que la PVP hydrophile ne représente que 5 % de la membrane. Ce travail de thèse a un triple objectif : comprendre dans un premier temps les mécanismes de dégradation des membranes PES/PVP au contact de l'hypochlorite de sodium utilisé pour le nettoyage et la désinfection, ensuite corréler cette évolution de la structure chimique des membranes à la perte de leurs propriétés mécaniques en réalisant une analyse multi-échelle, et enfin proposer un protocole de vieillissement accéléré en laboratoire qui soit représentatif du vieillissement en condition d'usage *via* l'autopsie de membranes dégradées issues de sites industriels. Ce sont les objectifs de l'ANR MéDUSE, consortium composé avec le ISCR à Rennes, le LGC à Toulouse, l'ICCF-photochimie à Clermont-Ferrand et Véolia Environnement comme partenaire industriel.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude de l'impact de l'hypochlorite de sodium sur des films de polymères en PES/PVP. Le PES et la PVP ont d'abord été étudiés séparément avant d'être mélangés à différents pourcentages massiques (5, 20 et 50 %) pour étudier l'impact du mélange des deux polymères sur la dégradation. Le pH, élément important quand on étudie l'action de l'eau de javel, a été fixé à 8 et 11,5 pour caractériser l'effet des différentes espèces présentes dans la solution. Le pH 8 est le pH pour lequel les réactions naturelles de l'eau de javel produisent une quantité maximale de radicaux hydroxyles qui étaient suspectés d'être à l'origine de la dégradation des membranes. Les résultats obtenus sur l'immersion dans la javel des polymères seuls (PVP dissoute d'une part et films minces de PES d'autre part) ont montré l'oxydation de la PVP alors que le PES ne subit aucune oxydation observable par les méthodes d'analyses employées. Pour comprendre cette absence

de réactivité du PES, nous avons soumis au même traitement, des polymères modèles tels que le polyéthylène et avons conclu que la structure chimique du PES était la cause de cette absence de réactivité et que son caractère hydrophobe n'était pas le facteur déterminant. Au contraire du PES, la PVP est oxydée au contact de l'eau de javel avec la formation de différents produits facilement identifiables par spectroscopie infrarouge. Enfin, la formation des produits d'oxydation est accompagnée de réactions de coupures de chaînes et de réticulation aux deux pH. Le fait que le mécanisme de formation des produits d'oxydation dépende du pH a permis de mettre en évidence l'importance de ce paramètre dans cette étude. Puis, l'étude des mélanges PES/PVP a permis de mettre en évidence l'oxydation de la PVP dans un premier temps, à laquelle s'ajoute dans un second temps l'oxydation du PES, c'est-à-dire une synergie entre le vieillissement des deux polymères. Le produit d'oxydation du PES n'apparaît que pour le mélange le plus chargé en PVP confirmant que cette dernière joue un rôle critique dans l'oxydation du PES. Des coupures de chaînes ont également été observées lors du vieillissement des mélanges PES/PVP (50/50) à la fois pour le PES et la PVP ce qui confirme l'effet pro-dégradant de la PVP sur le PES. Pour élucider le mécanisme d'oxydation nous avons soumis les polymères à des vieillissements au contact d'espèces radicalaires pour établir l'influence de ces derniers dans le processus de vieillissement. Il s'est avéré que le contact avec des radicaux hydroxyles et les vieillissements thermooxydatifs conduisaient à la formation de produits d'oxydation similaires à ceux observés dans le cas d'un vieillissement au contact de l'eau de hypochlorite de sodium à pH 8 ainsi qu'à des coupures de chaînes. Nous avons donc proposé un mécanisme de dégradation à pH 8 faisant intervenir les radicaux hydroxyles comme « espèce transitoire clé » conduisant à l'oxydation de la PVP puis du PES. Le mécanisme proposé à pH 11,5 met en revanche en jeu des espèces ioniques.

Dans la seconde partie de ce travail, les expériences réalisées sur les films PES/PVP ont été transposées à des membranes fibres creuses et planes pour prendre en compte les géométries particulières des membranes. De plus, la PVP, présente de façon homogène dans les films modèles, est ici présente en faible quantité (< 5 %) et avec un gradient de concentration entre la peau active (zone de filtration) et le cœur de la membrane. Ce taux de PVP varie de 30 à 0 % en allant de la peau active au cœur de la membrane dans le cas d'une fibre creuse. Pour les membranes planes, ce taux n'est par contre jamais totalement nul. Les vieillissements ont montré des évolutions chimiques identiques pour les deux géométries, la modification la plus notable étant la perte progressive de la PVP sans coupures de chaînes ni réticulation, les

analyses IR-ATR ont par ailleurs révélé qu'avec une concentration de PVP d'environ 5 % dans les fibres/membranes, intervient à la fois l'oxydation de la PVP mais également l'oxydation du PES contrairement à ce qui a été observé dans le cas des films modèles à faible concentration en PVP. Cette différence a été attribuée au gradient de concentration de la PVP qui, plus concentrée à l'extrême surface, permet l'oxydation du PES. Les analyses de nano-Tg réalisées à l'extrême surface d'une membrane vieillie ont confirmé cette conclusion en mettant en évidence des coupures de chaînes de la phase PVP au niveau de la peau active. Enfin, des profils d'oxydation réalisés après abrasions successives de la surface ont montré que l'oxydation du PES n'était observable qu'en présence de PVP dans la membrane ce qui valide une nouvelle fois l'effet pro-dégradant de la PVP sur le PES. L'effet du pH a été observé comme dans le cas des films modèles et la perte/oxydation de PVP est plus importante à pH 8,0 qu'à pH 11,5. Le mécanisme d'oxydation radicalaire par action des radicaux hydroxyles a été confirmé par l'ajout de tertiobutanol dans le milieu réactionnel : une très importante diminution de l'oxydation de la PVP a été mise en évidence avec l'ajout de cet inhibiteur radicalaire à la solution. La mesure des propriétés mécaniques des membranes planes étant impossible du fait de la présence du support non tissé, C'est celle des fibres creuses qui a été réalisée. Le LCG a alors mis en évidence, par des mesures d'élongation à la rupture, une perte de propriétés mécaniques plus importante à pH 8 qu'à pH 11,5. Cette même analyse a été réalisée sur des fibres au contact avec de la javel mélangé à l'inhibiteur radicalaire, et la perte des propriétés mécaniques est alors moindre en présence de l'inhibiteur. Enfin, la diminution de l'intensité de la bande amide de la PVP a été corrélée à la perte des propriétés mécaniques de la membrane, montrant un lien direct entre les deux phénomènes au niveau moléculaire et macroscopique. Cependant, l'ensemble de ces expériences a été réalisé en immersion statique dans la hypochlorite de sodium, conditions non représentative d'une exploitation en condition d'usage qui implique une recirculation des espèces, une pression constante et de fréquents rétrolavages. Le LGC a donc mis en place un pilote pour reproduire ces conditions et les premiers résultats montrent une accélération de la perte des propriétés mécaniques dans le pilote par rapport à une immersion statique.

Dans la troisième partie de cette étude, une comparaison a été faite entre des fibres/membranes planes provenant de sites industriels et les vieillissements réalisés en laboratoire. Ces autopsies montrent pour les membranes planes la présence d'un dépôt de protéines dues au lait ainsi que la présence d'éléments inorganiques en surface. De plus, la

PVP a totalement disparu et la membrane a perdu sa cohésion avec le support mécanique de la membrane. L'oxydation du PES est cependant observée comme dans le cas des vieillissements en laboratoire, ce qui amène à penser que l'unique membrane vieillie sur site dont nous disposons est trop dégradée pour effectuer une comparaison fiable. Actuellement, le ISCR met en place un protocole de vieillissement par micro-ondes pour accélérer les processus et aller jusqu'à la perte totale de PVP. Dans le cas des fibres creuses, nous avons observé la présence d'un important dépôt de matières à la surface de la membrane, masquant les modifications chimiques éventuelles. Des profils réalisés par abrasions successives ont montré qu'il y avait toujours de la PVP, en plus faible concentration mais sans trace de produit d'oxydation, après cinq années d'utilisation. Parallèlement le LGC a montré que la perte des propriétés mécaniques des fibres creuses serait plus importante après une utilisation sur site industriel que dans le cas d'un vieillissement en laboratoire mettant en jeu une même quantité de chlore libre total, mais avec une concentration en chlore plus importante (et donc une durée moindre). Cette différence montre d'une part la nécessité de prendre en compte des paramètres physiques tels que la pression, la recirculation des espèces et les rétrolavages dans l'étude du vieillissement des matériaux membranaires, et d'autre part l'importance cruciale de la concentration en chlore utilisée dans les vieillissements accélérés. En effet, nous avons montré qu'il n'y a pas de d'équivalence temps/concentration en chlore, c'est-à-dire que raccourcir la durée du vieillissement en augmentant la teneur en chlore de la solution modifie la stœchiométrie du processus d'oxydation. Enfin, pour terminer, nous ne pouvons qu'émettre le regret de n'avoir disposé que d'un seul prélèvement de membrane plane et fibre creuse usagées issues de site industriel ce qui nous a empêché d'établir plus précisément l'influence des conditions d'usage sur l'oxydation du matériau et la perte de PVP.

A partir de l'étude ayant permis d'établir le mécanisme d'oxydation de la PVP et du PES au contact de l'hypochlorite de sodium (eau de javel), nous pouvons proposer un marqueur moléculaire de vieillissement. Ce marqueur serait est la concentration de la PVP car elle disparaît progressivement au cours de l'utilisation des membranes. Un autre marqueur pourrait être le suivi de l'oxydation du PES, mais plus difficile à suivre dans le cas d'un fluide laissant un dépôt de matière en surface mais également car l'oxydation du PES intervient dans un second temps par rapport à la diminution de la bande amide de la PVP à pH 8

La poursuite de ce travail doit porter sur l'impact des conditions opératoires telles que la concentration réelle en chlore sur site industriel, la pression, l'inversion de pression et la recirculation des espèces pour établir avec précision les paramètres influençant le vieillissement des membranes. Ces travaux, actuellement en cours au LGC, devront permettre de conclure définitivement sur ce point et permettront également de définir le cahier des charges permettant de réaliser en laboratoire un vieillissement accéléré qui soit représentatif d'un vieillissement sur site industriel. Ainsi par exemple, établir la relation entre la concentration en chlore et l'évolution des propriétés mécaniques est capital pour déterminer dans quelle gamme de concentration on peut travailler pour accélérer le vieillissement sans pour autant déformer le processus. Enfin, pour valider la représentativité d'un vieillissement accéléré, il apparaît indispensable de disposer d'échantillons provenant de sites industriels prélevés à différents stades de vieillissement. Pouvoir autopsier non pas uniquement le module, c'est-à-dire statistiquement certaines fibres parmi les plusieurs milliers qu'il peut contenir, mais spécifiquement les fibres cassées serait un plus pour la compréhension du vieillissement sur site. La PVP étant le talon d'Achille des membranes que nous avons analysées vis-à-vis du vieillissement, il pourrait être intéressant de remplacer ce polymère par un autre matériau aux propriétés physico-chimiques équivalentes mais plus résistant au vieillissement oxydatif afin d'augmenter la durée de vie des membranes polymère de filtration. Une modification de la composition de la solution de nettoyage pourrait aussi être envisagée.

Références bibliographiques

1. Causserand, C.; Rouaix, S.; Lafaille, J.-P.; Aimar, P., Ageing of polysulfone membranes in contact with bleach solution: Role of radical oxidation and of some dissolved metal ions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2008,** *47* (1), 48-56.
2. Rouaix, S.; Causserand, C.; Aimar, P., Experimental study of the effects of hypochlorite on polysulfone membrane properties. *J. Membr. Sci.* **2006,** *277* (1-2), 137-147.
3. Rouaix, S.; Causserand, C.; Aimar, P. In *Study of hollow-fiber membranes ageing due to chemical cleanings*, American Filtration and Separations Society: 2004; pp 1283-1289.
4. Bégoin, L.; Rabiller-Baudry, M.; Chaufer, B.; Hautbois, M.-C.; Doneva, T., Ageing of PES industrial spiral-wound membranes in acid whey ultrafiltration. *Desalination* **2006,** *192* (1-3), 25-39.
5. UN-Water Statistics-Water Resources. http://www.unwater.org/statistics_res.html (accessed 28/01/2013).
6. Total water use per capita by country. http://chartsbin.com/view/1455.
7. Caractérisation économique des activités liées à l'eau. http://www.eaufrance.fr/spip.php?rubrique18&id_article=64.
8. Food and Agriculture Organization Statistics-United Nations. http://faostat.fao.org/site/569/DesktopDefault.aspx?PageID=569#ancor.
9. Le lait dans le monde. Des contrastes fort. http://www.produits-laitiers.com/economie-et-societe/filiere/monde/.
10. Fiche d'information 2011-Groupe Nestlé. http://www.nestle.com/asset-library/Documents/Library/Documents/About_Us/Quick-Facts-2011-FR.pdf.
11. La qualité de l'eau potable et santé. http://www.developpement-durable.gouv.fr/La-qualite-de-l-eau-potable-et.html (accessed 22/08).
12. Cours d'eau karstique. http://www.glossaire.eaufrance.fr/concept/cours-d%27eau-karstique (accessed 23/08).
13. Daufin, G.; René, F.; Aimar, P., *Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire*. Lavoisier ed.; Paris, 1998.
14. Grosclaude, G., *L'eau: usages et polluants, Volume 2*. Quae ed.; 1999; p 210.
15. Cleveland, C. T., Big advantages in membrane filtration. *J. - Am. Water Works Assoc.* **1999,** *91* (6), 24-32.
16. Maubois, J., L.; Mocquot, G.; Vassal, L. Procédé de traitement du lait et des sous-produits laitiers. 1969.
17. Loeb, S.; Sourirajan, S., Seawater demineralization by means of a semipermeable membrane. *Advances in Chemistry* **1962,** *38*, 177-232.
18. Strathmann, H.; Kock, K.; Amar, P.; Baker, R. W., Formation mechanism of asymmetric membranes. *Desalination* **1975,** *16* (2), 179-203.
19. Chung, T.-S., A review of microporous composite polymeric membrane technology for air-separation. *Polym. Polym. Compos.* **1996,** *4* (4), 269-283.
20. Shinagawa, M. Water filtration apparatus with vent air bleeder. JP11156356A, 1999.
21. Shimizu, K.; Kagyama, Y. Manufacture of hollow-fiber membranes for water filtration. JP06015152A, 1994.
22. Badot, P.-M.; Crini, G., *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. 2007; p 356.
23. Xu, Z.-L.; Alsalhy Qusay, F., Polyethersulfone (PES) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by PES/non-solvent/NMP solution. *J. Membr. Sci.* **2004,** *233* (1-2), 101-111.
24. Yong, Z.; Sanchuan, Y.; Meihong, L.; Congjie, G., Polyamide thin film composite membrane prepared from m-phenylenediamine and m-phenylenediamine-5-sulfonic acid. *J. Membr. Sci.* **2006,** *270* (1-2), 162-168.

25. Kaiya, Y.; Itoh, Y.; Fujita, K.; Takizawa, S., Study on fouling materials in the membrane treatment process for potable water. *Desalination* **1996,** *106* (1-3), 71-77.
26. Wang, X.; Chen, C.; Liu, H.; Ma, J., Preparation and characterization of PAA/PVDF membrane-immobilized Pd/Fe nanoparticles for dechlorination of trichloroacetic acid. *Water Res.* **2008,** *42* (18), 4656-4664.
27. Musale, D. A.; Kumar, A.; Pleizier, G., Formation and characterization of poly(acrylonitrile)/Chitosan composite ultrafiltration membranes. *J. Membr. Sci.* **1999,** *154* (2), 163-173.
28. Lee, K. P.; Arnot, T. C.; Mattia, D., A review of reverse osmosis membrane materials for desalination: Development to date and future potential. *J. Membr. Sci.* **2011,** *370* (1-2), 1-22.
29. Petersen, R. J. In *RO/NF membranes and performance characteristics*, Am. Water Works Assoc.: 1993; pp 23-39.
30. Susanto, H.; Ulbricht, M., Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives. *J. Membr. Sci.* **2009,** *327* (1-2), 125-135.
31. Li, M.-Z.; Li, J.-H.; Shao, X.-S.; Miao, J.; Wang, J.-B.; Zhang, Q.-Q.; Xu, X.-P., Grafting zwitterionic brush on the surface of PVDF membrane using physisorbed free radical grafting technique. *J. Membr. Sci.* **2012,** *405-406* (0), 141-148.
32. Wei, X.; Wang, R.; Li, Z.; Fane, A. G., Development of a novel electrophoresis-UV grafting technique to modify PES UF membranes used for NOM removal. *J. Membr. Sci.* **2006,** *273* (1-2), 47-57.
33. Rahimpour, A.; Madaeni, S. S.; Zereshki, S.; Mansourpanah, Y., Preparation and characterization of modified nano-porous PVDF membrane with high antifouling property using UV photo-grafting. *Appl. Surf. Sci.* **2009,** *255* (16), 7455-7461.
34. Wavhal, D. S.; Fisher, E. R., Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization. *J. Membr. Sci.* **2002,** *209* (1), 255-269.
35. Rouaix, S. Caractérisation et étude du vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration. Chimie-physique, Paul Sabatier, Toulouse, 2005.
36. Soffer, Y.; Gilron, J.; Adin, A., Streaming potential and SEM-EDX study of UF membranes fouled by colloidal iron. *Desalination* **2002,** *146* (1-3), 115-121.
37. Fievet, P.; Sbaï, M.; Szymczyk, A.; Vidonne, A., Determining the ζ-potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements: effect of the membrane body conductance. *J. Membr. Sci.* **2003,** *226* (1-2), 227-236.
38. Zhao, Z.-P.; Wang, Z.; Wang, S.-C., Formation, charged characteristic and BSA adsorption behavior of carboxymethyl chitosan/PES composite MF membrane. *J. Membr. Sci.* **2003,** *217* (1-2), 151-158.
39. Wessling, M., Two-dimensional stochastic modeling of membrane fouling. *Sep. Purif. Technol.* **2001,** *24* (3), 375-387.
40. Simon, A.; Penpenic, L.; Gondrexon, N.; Taha, S.; Dorange, G., A comparative study between classical stirred and ultrasonically-assisted dead-end ultrafiltration. *Ultrason. Sonochem.* **2000,** *7* (4), 183-186.
41. Kang, G.-D.; Gao, C.-J.; Chen, W.-D.; Jie, X.-M.; Cao, Y.-M.; Yuan, Q., Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane. *J. Membr. Sci.* **2007,** *300* (1-2), 165-171.
42. Puspitasari, V.; Granville, A.; Le-Clech, P.; Chen, V., Cleaning and ageing effect of sodium hypochlorite on polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane. *Sep. Purif. Technol.* **2010,** *72* (3), 301-308.
43. Trägårdh, G., Membrane cleaning. *Desalination* **1989,** *71* (3), 325-335.

44. Nystrom, M.; Zhu, H., Characterization of cleaning results using combined flux and streaming potential methods. *J. Membr. Sci.* **1997,** *131* (1-2), 195-205.
45. Rabiller-Baudry, M.; Paugam, L.; Delaunay, D., Membrane cleaning: a key for sustainable production in dairy industry. **2010**, 219-256.
46. Imbeaux, E., *Qualité de l'eau et moyens de correction*. 1935; p 838.
47. Bunau-Varilla, P., *De Panama à Verdun : Mes combats pour la France*. Plon: Paris, 1937.
48. Zeman, L.; Zydney, A. L., *Microfiltration and ultrafiltration : Principles and Applications*. Marcel Decker: New York, 1996; p 618.
49. Holst, G., The chemistry of bleaching and oxidizing agents. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1954,** *54*, 169-94.
50. Wienk, I. M.; Meuleman, E. E. B.; Borneman, Z.; Van, D. B. T. H.; Smolders, C. A., Chemical treatment of membranes of a polymer blend: mechanism of the reaction of hypochlorite with poly(vinylpyrrolidone). *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995,** *33* (1), 49-54.
51. Fukatsu, K.; Kokot, S., Degradation of poly(ethylene oxide) by electro-generated active species in aqueous halide medium. *Polym. Degrad. Stab.* **2001,** *72* (2), 353-359.
52. Fayolle, B.; Verdu, J. Vieillissement physique des matériaux polymères. http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/proprietes-generales-des-plastiques-42152210/vieillissement-physique-des-materiaux-polymeres-am3150/ (accessed 06/09).
53. Borisova, B.; Kressler, J., Environmental Stress-Cracking Resistance of LDPE/EVA Blends. *Macromol. Mater. Eng.* **2003,** *288*, 509-515.
54. Castagnetti, D.; Scirè Mammano, G.; Dragoni, E., Effect of chlorinated water on the oxidative resistance and the mechanical strength of polyethylene pipes. *Polym. Test.* **2011,** *30* (3), 277-285.
55. Colin, X.; Audouin, L.; Verdu, J.; Rozental-Evesque, M.; Rabaud, B.; Martin, F.; Bourgine, F., Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects. *Polym. Eng. Sci.* **2009,** *49* (7), 1429-1437.
56. Rice, R. G.; Cotruvo, J. A.; Editors, *Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials. Proceedings of a Conference Held in Cincinnati, Ohio, November 17-19, 1976*. Ozone Press Int.: 1978; p 487.
57. Hoigne, J. In *Mechanisms, rates and selectivities of oxidations of organic compounds initiated by ozonation of water*, Ann Arbor Sci.: 1982; pp 341-379.
58. Yu, W.; Azhdar, B.; Andersson, D.; Reitberger, T.; Hassinen, J.; Hjertberg, T.; Gedde, U. W., Deterioration of polyethylene pipes exposed to water containing chlorine dioxide. *Polym. Degrad. Stab.* **2011,** *96* (5), 790-797.
59. Lundbäck, M.; Hassinen, J.; Andersson, U.; Fujiwara, T.; Gedde, U. W., Polybutene-1 pipes exposed to pressurized chlorinated water: Lifetime and antioxidant consumption. *Polym. Degrad. Stab.* **2006,** *91* (4), 842-847.
60. Whelton, A. J.; Dietrich, A. M., Critical considerations for the accelerated ageing of high-density polyethylene potable water materials. *Polym. Degrad. Stab.* **2009,** *94* (7), 1163-1175.
61. Gaudichet-Maurin, E.; Thominette, F., Ageing of polysulfone ultrafiltration membranes in contact with bleach solutions. *J. Membr. Sci.* **2006,** *282* (1-2), 198-204.
62. Thominette, F.; Farnault, O.; Gaudichet-Maurin, E.; Machinal, C.; Schrotter, J.-C., Ageing of polyethersulfone ultrafiltration membranes in hypochlorite treatment. *Desalination* **2006,** *200* (1-3), 7-8.
63. Bradley, S.; Bradley, W. Proceedings of the conference on deformation, yield and fracture, Cambridge, UK, Cambridge, UK, 1997.

64. Ifwarson, M.; Aoyama, K. Proceedings of the plastic pipes X conference, Gothenburg, Gothenburg, 1998.
65. Dear, J. P.; Mason, N. S., The effects of chlorine depletion of antioxidants in polyethylene. *Polym. Polym. Compos.* **2001,** *9* (1), 1-13.
66. Viebke, J.; Gedde, U. W., Antioxidant diffusion in polyethylene hot-water pipes. *Polym. Eng. Sci.* **1997,** *37* (5), 896-911.
67. Hassinen, J.; Lundbäck, M.; Ifwarson, M.; Gedde, U. W., Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water. *Polym. Degrad. Stab.* **2004,** *84* (2), 261-267.
68. Castillo Montes, J.; Cadoux, D.; Creus, J.; Touzain, S.; Gaudichet-Maurin, E.; Correc, O., Ageing of polyethylene at raised temperature in contact with chlorinated sanitary hot water. Part I: Chemical aspects. *Polym. Degrad. Stab.* **2012,** *97* (2), 149-157.
69. Kramer, E.; Koppelmann, J.; Guendouz, N., Aging behavior of hot-water pipes of polybutene-1. *Angew. Makromol. Chem.* **1990,** *176-177*, 55-63.
70. Kramer, E.; Koppelmann, J., Measurement of oxidation stability of polyolefins by thermal analysis. *Polym. Degrad. Stab.* **1986,** *16* (3), 261-75.
71. Kramer, E.; Koppelmann, J., Thermooxidative degradation of polyolefins observed by isothermal long-term DTA. *Polym. Eng. Sci.* **1987,** *27* (13), 945-54.
72. Zebger, I.; Elorza, A. L.; Salado, J.; Alcala, A. G.; Goncalves, E. S.; Ogilby, P. R., Degradation of poly(1,4-phenylene sulfide) on exposure to chlorinated water. *Polym. Degrad. Stab.* **2005,** *90* (1), 67-77.
73. Pesek, S. C.; Koros, W. J., Aqueous quenched asymmetric polysulfone membranes prepared by dry/wet phase separation. *J. Membr. Sci.* **1993,** *81* (1-2), 71-88.
74. Fritzsche, A. K.; Murphy, M. K.; Cruse, C. A.; Malon, R. F.; Kesting, R. E., Characterization of asymmetric hollow fiber membranes with graded-density skins. *Gas Sep. Purif.* **1989,** *3* (3), 106-16.
75. Chaturvedi, B. K.; Ghosh, A. K.; Ramachandhran, V.; Trivedi, M. K.; Hanra, M. S.; Misra, B. M., Preparation, characterization and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Desalination* **2001,** *133* (1), 31-40.
76. Sharma, K. R., Water processing using polyamide membrane by reverse osmosis and with composite resin in ion exchange technology. *Chem. Prepr. Server, Chem. Eng.* **2003**, 1-6, CPS: chemeng/0312002.
77. Tomaschke, J. E. Low pressure reverse osmosis and nanofiltration membranes and method for the production thereof. WO2002043842A2, 2002.
78. Madaeni, S. S.; Rahimpour, A., Effect of type of solvent and non-solvents on morphology and performance of polysulfone and polyethersulfone ultrafiltration membranes for milk concentration. *Polym. Adv. Technol.* **2005,** *16* (10), 717-724.
79. Qiu, H.; Xue, G., Polyethersulfone ultrafiltration membrane modified by nano-titanium dioxide. *Huagong Huanbao* **2009,** *29* (6), 554-558.
80. Rabiller-Baudry, M.; Paugam, L.; Begoin, L.; Delaunay, D.; Fernandez-Cruz, M.; Phina-Ziebin, C.; Laviades-Garcia, d. G. C.; Chaufer, B., Alkaline cleaning of PES membranes used in skimmed milk ultrafiltration: from reactor to spiral-wound module via a plate-and-frame module. *Desalination* **2006,** *191* (1-3), 334-343.
81. Yadav, K.; Morison, K. R., Effects of hypochlorite exposure on flux through polyethersulphone ultrafiltration membranes. *Food Bioprod. Process.* **2010,** *88* (4), 419-424.
82. Delaunay, D. Nettoyage éco-efficace de membranes planes et spirales d'ultrafiltration de lait écrémé. Approche physico-chimique et hydrodynamiques concertées. Rennes 1, Rennes, 2007.
83. Glater, J.; Hong, S.-k.; Elimelech, M., The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane. *Desalination* **1994,** *95* (3), 325-45.

84. Glater, J.; Zachariah, M. R., A mechanistic study of halogen interaction with polyamide reverse-osmosis membranes. *ACS Symp. Ser.* **1985,** *281* (Reverse Osmosis Ultrafiltr.), 345-58.
85. Soice, N. P.; Greenberg, A. R.; Krantz, W. B.; Norman, A. D., Studies of oxidative degradation in polyamide RO membrane barrier layers using pendant drop mechanical analysis. *J. Membr. Sci.* **2004,** *243* (1-2), 345-355.
86. Soice, N. P.; Maladono, A. C.; Takigawa, D. Y.; Norman, A. D.; Krantz, W. B.; Greenberg, A. R., Oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes: Studies of molecular model compounds and selected membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003,** *90* (5), 1173-1184.
87. Avlonitis, S.; Hanbury, W. T.; Hodgkiess, T., Chlorine degradation of aromatic polyamides. *Desalination* **1992,** *85* (3), 321-34.
88. Singh, R., Polyamide polymer solution behavior under chlorination conditions. *J. Membr. Sci.* **1994,** *88* (2-3), 285-7.
89. Qin, J.-J.; Li, Y.; Lee, L.-S.; Lee, H., Cellulose acetate hollow fiber ultrafiltration membranes made from CA/PVP 360 K/NMP/water. *J. Membr. Sci.* **2003,** *218* (1-2), 173-183.
90. Choo, K.-H.; Lee, C.-H., Understanding Membrane Fouling in Terms of Surface Free Energy Changes. *J. Colloid Interface Sci.* **2000,** *226* (2), 367-370.
91. Kim, J. H.; Ha, S. Y.; Nam, S. Y.; Rhim, J. W.; Baek, K. H.; Lee, Y. M., Selective permeation of CO2 through pore-filled polyacrylonitrile membrane with poly(ethylene glycol). *J. Membr. Sci.* **2001,** *186* (1), 97-107.
92. Roesink, H. D. W.; Beerlage, M. A. M.; Potman, W.; van den Boomgaard, T.; Mulder, M. H. V.; Smolders, C. A., Characterization of new membrane materials by means of fouling experiments Adsorption of bsa on polyetherimide: polyvinylpyrrolidone membranes. *Colloids Surf.* **1991,** *55* (0), 231-243.
93. Xu, Z.-L.; Chung, T.-S.; Huang, Y., Effect of polyvinylpyrrolidone molecular weights on morphology, oil/water separation, mechanical and thermal properties of polyetherimide/polyvinylpyrrolidone hollow fiber membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999,** *74* (9), 2220-2233.
94. Qin, J.-J.; Wong, F.-S.; Li, Y.; Liu, Y.-T., A high flux ultrafiltration membrane spun from PSU/PVP (K90)/DMF/1,2-propanediol. *J. Membr. Sci.* **2003,** *211* (1), 139-147.
95. Jung, B.; Yoon, J. K.; Kim, B.; Rhee, H.-W., Effect of molecular weight of polymeric additives on formation, permeation properties and hypochlorite treatment of asymmetric polyacrylonitrile membranes. *J. Membr. Sci.* **2004,** *243* (1-2), 45-57.
96. Wolff, S. H.; Zydney, A. L., Effect of bleach on the transport characteristics of polysulfone hemodialyzers. *J. Membr. Sci.* **2004,** *243* (1-2), 389-399.
97. Benavente, J.; Vazquez, M. I., Effect of age and chemical treatments on characteristic parameters for active and porous sublayers of polymeric composite membranes. *J. Colloid Interface Sci.* **2004,** *273* (2), 547-555.
98. Birley, A., W.; Martyn, J., *Plastics materials : properties and applications*. Leonard Hill: Glasgow, 1982; p 136.
99. Qin, J.-J.; Oo, M. H.; Li, Y., Development of high flux polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes from a low critical solution temperature dope via hypochlorite treatment. *J. Membr. Sci.* **2005,** *247* (1-2), 137-142.
100. Arkhangelsky, E.; Kuzmenko, D.; Gitis, V., Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes. *J. Membr. Sci.* **2007,** *305* (1-2), 176-184.
101. Kice, J. L.; Puls, A. R., The reaction of hypochlorite with various oxidized derivatives of disulfides and with sulfinate ions. *J. Am. Chem. Soc.* **1977,** *99* (10), 3455-60.

102. Yadav, K.; Morison, K.; Staiger, M. P., Effects of hypochlorite treatment on the surface morphology and mechanical properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Polym. Degrad. Stab.* **2009,** *94* (11), 1955-1961.
103. Hay, J. M., *Reactive free radicals*. Academic press: London and New York, 1974; p 158.
104. Fossey, J.; Lefort, D.; Sorba, J., *Les radicaux libres en chimie organique*. Masson: Paris, 1993; p 294.
105. Emanuel, N., M.; Zaikov, G., E.; Maizus, Z., K., *Oxidation of organic compounds*. Pergamon Press: Oxford, 1984; p 611.
106. Ranby, B.; Rabek, J. F., *Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilisation of Polymers*. Wiley: London, 1975.
107. Patai, S., *The chemistry of the hydroxyl group*. Interscience publishers: London, 1971; Vol. 1, p 639.
108. Leperoux, C.; Rabiller-Baudry, M., Coupling UF and Micro-Waves to Accelerate Ageing of PES Membrane by Sodium Hypochlorite: A Lab Scale Methodology Allowing Preparation of Aged Membrane Similar to Long Term Aged Membrane Obtained at Industrial Scale. *Procedia Engineering* **2012,** *44* (0), 1035-1037.
109. D.J. Carlsson, R. B., C. Zhang and D.M. Wiles, Identification of products from polyolefin oxidation by derivatization reactions. *ACS Symp. Ser.* **1988,** *24*, 376-389.
110. Wilhelm, C.; Gardette, J. L., Infrared identification of carboxylic acids formed in polymer photooxidation. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994,** *51* (8), 1411-20.
111. Nysten, B., *Chimie nouvelle* **2000,** (18-69), 3059.
112. Cappella, B.; Dietler, G., *Surface Science Report* **1999,** *34*, 1.
113. Israelachvili, J., *Molecular and surface forces, 2nd edition* **1991**.
114. Han, S. M.; Shah, R.; Banerjee, R.; Viswanathan, G. B.; Clemens, B. M.; Nix, W. D., Combinatorial studies of mechanical properties of Ti-Al thin films using nanoindentation. *Acta Mater.* **2005,** *53* (7), 2059-2067.
115. Roche, S.; Pavan, S.; Loubet, J. L.; Barbeau, P.; Magny, B., Influence of the substrate characteristics on the scratch and indentation properties of UV-cured clearcoats. *Prog. Org. Coat.* **2003,** *47* (1), 37-48.
116. Tavares, A. C.; Gulmine, J. V.; Lepienski, C. M.; Akcelrud, L., The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **2003,** *81* (2), 367-373.
117. Nowicki, M.; Richter, A.; Wolf, B.; Kaczmarek, H., Nanoscale mechanical properties of polymers irradiated by UV. *Polymer* **2003,** *44* (21), 6599-6606.
118. Herbert, E. G.; Pharr, G. M.; Oliver, W. C.; Lucas, B. N.; Hay, J. L., On the measurement of stress-strain curves by spherical indentation. *Thin Solid Films* **2001,** *398-399* (0), 331-335.
119. Reynaud, C.; Sommer, F.; Quet, C.; El, B. N.; Duc, T. M., Quantitative determination of Young's modulus on a biphase polymer system using atomic force microscopy. *Surf. Interface Anal.* **2000,** *30* (1), 185-189.
120. Oliver, W. C.; Pharr, G. M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* **1992,** *7* (6), 1564-83.
121. Sneddon, I. N., The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *International Journal of Engineering Science* **1965,** *3* (1), 47-57.
122. Hartmann, W. K.; Saptharishi, N.; Yang, X. Y.; Mitra, G.; Soman, G., Characterization and analysis of thermal denaturation of antibodies by size exclusion high-

performance liquid chromatography with quadruple detection. *Anal. Biochem.* **2004,** *325* (2), 227-239.
123. Hartmann, W. K.; Saptharishi, N.; Yang, X. Y.; Mitra, G.; Soman, G., Characterization and analysis of thermal denaturation of antibodies by size exclusion high-performance liquid chromatography with quadruple detection. *Analytical Biochemistry* **2004,** *325* (2), 227-239.
124. Ragosta, G.; Musto, P.; Abbate, M.; Scarinzi, G., Photo-aging of high performance epoxies: spectroscopic, mechanical and dynamic-mechanical investigations. *AIP Conf. Proc.* **2008,** *1042* (IVth International Conference on Times of Polymers (TOP) and Composites, 2008), 112-114.
125. Yeh, H. M.; Wu, H. P.; Dong, J. F., Effects of design and operating parameters on the declination of permeate flux for membrane ultrafiltration along hollow-fiber modules. *J. Membr. Sci.* **2003,** *213* (1-2), 33-44.
126. Song, L., Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling. *J. Membr. Sci.* **1998,** *139* (2), 183-200.
127. Fred Fu, L.; Dempsey, B. A., Modeling the effect of particle size and charge on the structure of the filter cake in ultrafiltration. *J. Membr. Sci.* **1998,** *149* (2), 221-240.
128. Liikanen, R.; Yli-Kuivila, J.; Laukkanen, R., Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water. *J. Membr. Sci.* **2002,** *195* (2), 265-276.
129. Wang, D.; Li, K.; Teo, W. K., Polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared from NMP/alcohol solvent systems. *Journal of Membrane Science* **1996,** *115* (1), 85-108.
130. Wang, D.; Li, K.; Teo, W. K., Highly permeable polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared using water as non-solvent additive. *Journal of Membrane Science* **2000,** *176* (2), 147-158.
131. Ismail, A. F.; Norida, R.; Rahman, W. A. W. A.; Matsuura, T.; Hashemifard, S. A., Preparation and characterization of hyperthin-skinned and high performances asymmetric polyethersulfone membrane for gas separation. *Desalination* **2011,** *273* (1), 93-104.
132. Avram, M.; Mateescu, G., D., *Spectroscopie infrarouge: Applications en chimie organique*. Dunod: Paris, 1970.
133. Qin, J.-J.; Cao, Y.-M.; Li, Y., Effect of hypochlorite concentration on properties of posttreated outer-skin ultrafiltration membranes spun from cellulose acetate/poly(vinyl pyrrolidone) blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005,** *97* (1), 227-231.
134. Pérez, J., *Matériaux non cristallins et science du désordre*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes: Paris, 2001.
135. Hassouna, F. Etude des mécanismes de phototransformation de polymères hydrosolubles en milieu aqueux. Chimie-physique, Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2006.
136. Hassouna, F.; Therias, S.; Mailhot, G.; Gardette, J.-L., Photooxidation of poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) in the solid state and in aqueous solution. *Polym. Degrad. Stab.* **2009,** *94* (12), 2257-2266.
137. Stamboliyska, B. A.; Binev, Y. I.; Radomirska, V. B.; Tsenov, J. A.; Juchnovski, I. N., IR spectra and structure of 2,5-pyrrolidinedione (succinimide) and of its nitranion: experimental and ab initio MO studies. *J. Mol. Struct.* **2000,** *516* (2-3), 237-245.
138. Seguchi, T.; Arakawa, K.; Tamura, N.; Katsumura, Y.; Hasyashi, N.; Tabata, Y., Radiation effects of paraffins as polymer model compounds Chap III. Crosslinking determination by mass analysis. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* **1990,** *36* (3), 259-266.

139. Bolland, J. L.; Gee, G., Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation. *Trans. Faraday Soc.* **1946,** *42*, 244-52.
140. Bolland, J. L.; Gee, G., Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Trans. Faraday Soc.* **1946,** *42*, 236-43.
141. Celina, M.; George, G. A., A heterogeneous model for the thermal oxidation of solid polypropylene from chemiluminescence analysis. *Polym. Degrad. Stab.* **1993,** *40* (3), 323-35.
142. Yamashita, T.; Tomitaka, H.; Kudo, T.; Horie, K.; Mita, I., Degradation of sulfur-containing aromatic polymers: Photodegradation of polyethersulfone and polysulfone. *Polym. Degrad. Stab.* **1993,** *39* (1), 47-54.
143. Rivaton, A.; Gardette, J. L., Photodegradation of polyethersulfone and polysulfone. *Polym. Degrad. Stab.* **1999,** *66* (3), 385-403.
144. Kuroda, S.-i.; Mita, I.; Obata, K.; Tanaka, S., Degradation of aromatic polymers: Part IV:Effect of temperature and light intensity on the photodegradation of polyethersulfone. *Polym. Degrad. Stab.* **1990,** *27* (3), 257-270.
145. Li, D.-D.; Han, R.-M.; Liang, R.; Chen, C.-H.; Lai, W.; Zhang, J.-P.; Skibsted, L., Hydroxyl radical reation with trans-reveratrol: initial carbon radical adduct formation followed by rearrangement to phenoxyl radical. *The journal of physical chemistry B* **2012,** *116* (24), 8.
146. Manceau, M.; Rivaton, A. s.; Gardette, J.-L.; Guillerez, S. p.; LemaÃ®tre, N. l., The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered. *Polym. Degrad. Stab.* **2009,** *94* (6), 898-907.
147. Bohn, B.; Zetzsch, C. In *OH-initiated degradation mechanisms of aromatics and photooxidant-forming cycles of ROx: rate constants HO2 + NO and OH+NO+M*, Margraf Verlag: 2002; pp 424-429.
148. Hayama, M.; Kohori, F.; Sakai, K., AFM observation of small surface pores of hollow-fiber dialysis membrane using highly sharpened probe. *J. Membr. Sci.* **2002,** *197* (1-2), 243-249.
149. Khayet, M.; Feng, C. Y.; Khulbe, K. C.; Matsuura, T., Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes for ultrafiltration. *Polymer* **2002,** *43* (14), 3879-3890.
150. Mark, J. E., *Physical properties of polymers handbook, 2nd edition*. New-York, 2007.