2015-ENAM-0009

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique - Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Jennifer RAVEREAU – DELATTRE

le 13 mai 2015

ETUDE DU VIEILLISSEMENT EN MILIEU CHLORE DE MEMBRANES FIBRES CREUSES EN POLY(FLUORURE DE VINYLIDENE) UTILISEES DANS LE TRAITEMENT DE L'EAU

Directeur de thèse : **Jacques VERDU**
Co-encadrement de la thèse : **Cyrille SOLLOGOUB**

Jury

M. André AYRAL, Professeur, Université Montpellier 2, Montpellier	Président
Mme Christel CAUSSERAND, Professeur, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse	Rapporteur
M. Laurent GONON, Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble	Rapporteur
M. Jacques VERDU, Professeur, Laboratoire PIMM, Arts et Métiers ParisTech, Paris	Examinateur
M. Cyrille SOLLOGOUB, Maître de conférences, Laboratoire PIMM, Arts et Métiers ParisTech, Paris	Examinateur
Mme Anne BREHANT, Ingénieur, Responsable Département VTP, SUEZ, Le Pecq	Invitée

Arts et Métiers ParisTech - Centre de Paris
Laboratoire de Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux

T H È S E

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé en collaboration entre le laboratoire des Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux des Arts et Métiers ParisTech de Paris et le centre de recherche de SUEZ à Le Pecq.

Je tiens donc à remercier M. Gilles Régnier de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et de m'avoir permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

Je remercie chaleureusement M. Jacques Verdu de m'avoir fait l'honneur d'accepter de prendre la direction de cette thèse, ainsi que pour son implication et sa passion sans limite, ses explications scientifiques précieuses et sa grande disponibilité. La thèse n'aurait pas été la même sans lui.

Un grand merci à M. Cyrille Sollogoub, co-encadrant de la thèse, d'avoir été présent à chaque instant, pour ses conseils et son implication tout au long de la thèse.

Je tiens sincèrement à remercier chacun des membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail de thèse. Merci à M. André Ayral pour avoir accepté de présider le jury de thèse. Je remercie également Mme Christel Causserand et M. Laurent Gonon pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et pour nos échanges scientifiques constructifs.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à ma hiérarchie chez SUEZ : Mme Angélique Fabre, Mme Anne Bréhant et M. Reynald Bonnard, pour leur bienveillance et leur disponibilité tout au long de ce travail. Merci à vous pour m'avoir fait confiance pour la réalisation de ce projet et l'attention toute particulière portée à ce que la thèse se déroule toujours dans les meilleures conditions ; ça a été un réel plaisir pour moi de travailler avec vous.
A travers eux, mes pensées vont également à M. Karl Glucina et M. Benjamin Rabaud qui ont activement participé à cette thèse à ses débuts. Merci à vous pour votre implication et vos conseils précieux.

Parce qu'un projet ne se réalise jamais à la force d'une seule personne, je remercie également tous ceux qui ont participé de près ou de loin à cette thèse : en particulier, Isabelle Le Moigne (un des piliers de MEMlab® ! Merci à elle pour son dynamisme, sa force de proposition et nos midis casse-croute !), Isabelle Derue-Drouard (qui a fait preuve d'une patience hors pair face à des échantillons souvent rebelles !), merci également à Sébastien et Matthieu pour leur expertise en AFM, Virginie,

Catherine, Christian, Jean-Michel, Morgane pour leur contribution active dans ce projet, ainsi qu'à Patrick Sauvade (Ingénieur R&D chez Aquasource) qui a suivi avec bienveillance le cours de la thèse.

Je n'oublie pas les membres du laboratoire PIMM, ainsi que l'ensemble du pôle Procédés Eau et Applications de SUEZ qui créent une ambiance de travail agréable et dynamique sous le signe de la bonne humeur !

Je souhaiterais également exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents qui m'ont toujours soutenue quoi qu'il arrive. Merci à vous.

Enfin, je dédie ce travail aux deux hommes de ma vie : tout d'abord mon mari qui m'a apporté un soutien sans faille depuis le début et a vécu ces années de thèse aussi intensément que moi, merci pour ta patience et ton écoute ; et notre petit bonhomme qui a vu le jour pendant cette thèse et qui fait tout notre bonheur et notre fierté chaque jour qui passe.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE **1**

CHAPITRE A - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE **9**

I. LES TECHNOLOGIES MEMBRANAIRES **13**

I.1 Généralités sur les membranes de filtration d'eau **13**

I.2 Procédés de fabrication des membranes **15**

I.2.1 L'inversion de phase 15

I.2.2 Le choix des matériaux 16

I.2.3 Le fonctionnement opérationnel des membranes 16

I.2.4 La porosité des membranes 19

II. LE VIEILLISSEMENT DES MEMBRANES **29**

II.1 Le PVDF **30**

II.1.1 Présentation du PVDF 30

II.1.2 La dégradation du PVDF en milieu basique 33

II.2 La solution d'hypochlorite de sodium **35**

II.3 Vieillissement en milieu chloré **38**

II.3.1 Dégradation des membranes de filtration 38

II.3.2 Les membranes de filtration en PVDF 43

III. CONCLUSION **50**

CHAPITRE B - MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES **53**

I. LES MATERIAUX ETUDIES **57**

I.1 Le film de PVDF **57**

I.2 Les membranes fibres creuses **58**

I.2.1 La membrane PVDF/0 58

I.2.2 La membrane PVDF/AH 59

I.3 Fabrication de mini-modules **60**

II. LES ESSAIS DE VIEILLISSEMENT ACCELERE **61**

III. METHODES DE CARACTERISATION **64**

III.1 Etude de la structure des matériaux **64**

III.1.1 Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) 64

III.1.2 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 65

III.1.3 Chromatographie d'exclusion stérique (CES) 66

III.1.4 Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 67

III.1.5 Observations de la morphologie 67

III.2 Etude des propriétés 72
III.2.1 Les propriétés mécaniques – Essais de traction 72
III.2.2 Essais de sorption d'eau 73
III.2.3 Essais de sorption d'azote à 77K 75
III.2.4 Mesures dimensionnelles des membranes 78
III.2.5 La perméabilité hydraulique des membranes 80
III.2.6 La rétention aux virus et bactéries 81
III.2.7 La propension au colmatage des membranes 82

CHAPITRE C - CARACTERISATION INITIALE 87

I. LE FILM DENSE DE PVDF 91
I.1 Structure Chimique 91
I.1.1 A l'échelle moléculaire 91
I.1.2 A l'échelle macromoléculaire 94
I.1.3 A l'échelle supramoléculaire 95

I.2 Propriétés 96
I.2.1 Les propriétés mécaniques 96
I.2.2 L'hydrophilie 97

II. LES MEMBRANES EN PVDF 98
II.1 Structure chimique des membranes 98
II.1.1 A l'échelle moléculaire 98
II.1.2 A l'échelle macromoléculaire 103
II.1.3 A l'échelle supramoléculaire 104

II.2 Propriétés des membranes 105
II.2.1 La morphologie 105
II.2.2 Les propriétés mécaniques 106
II.2.3 L'hydrophilie 108
II.2.4 La porosité 109
II.2.5 Les caractéristiques opérationnelles des membranes 119

III. CONCLUSION 122

CHAPITRE D - RESULTATS : ASPECTS CHIMIQUES 125

I. A L'ECHELLE MOLECULAIRE 129

I.1 Vieillissement au contact de HCl 129

I.1.1 La structure chimique à l'échelle moléculaire 129

I.1.2 Les propriétés mécaniques 130

I.2 Le vieillissement en milieu chloré 131

I.2.1 Le film dense de PVDF 132

I.2.2 La membrane PVDF/0 135

I.2.3 La membrane PVDF/AH 138

I.2.4 Bilan des observations 141

I.3 Vieillissement au contact de H_2O_2 143

I.3.1 Le film dense de PVDF 144

I.3.2 La membrane PVDF/0 149

I.3.3 La membrane PVDF/AH 150

I.3.4 Bilan de l'effet de H_2O_2 152

II. A L'ECHELLE MACROMOLECULAIRE 153

II.1 Vieillissement en milieu chloré 153

II.1.1 Le film dense de PVDF 153

II.1.2 La membrane PVDF/0 155

II.1.3 La membrane PVDF/AH 158

II.2 Vieillissement au contact de H_2O_2 160

II.3 Bilan des analyses en CES 161

III. A L'ECHELLE SUPRAMOLACULAIRE 163

III.1 Le film dense de PVDF 163

III.2 Les membranes PVDF 165

IV. ETUDE DE LA DEGRADATION SUPERFICIELLE DU PVDF 167

IV.1 Mesures par nano-indentation sur le film dense natif 167

IV.2 Mesures par nano-indentation sur le film dense vieilli 169

V. CONCLUSION INTERMEDIAIRE 171

CHAPITRE E - CONSEQUENCES SUR LES PROPRIETES D'UTILISATION 175

I. LE FILM DENSE DE PVDF 179

I.1 Propriétés du film vieilli en milieu chloré 179

I.1.1 Les propriétés mécaniques 179

I.1.2 L'hydrophilie 180

I.2 Au contact de H_2O_2 181

I.3 Conclusion sur la dégradation du film dense de PVDF 183

II. LA MEMBRANE PVDF/0 185

II.1 Les propriétés de la membrane PVDF/0 en milieu chloré 185

II.1.1 L'hydrophilie 185

II.1.2 Les propriétés mécaniques 187

II.1.3 Le phénomène de retrait 189

II.1.4 La porosité de la membrane 192

II.1.5 La perméabilité 194

II.1.6 La rétention de micro-organismes 195

II.1.7 La propension au colmatage 196

II.2 Au contact de H_2O_2 197

II.3 Conclusion sur la dégradation de la membrane PVDF/0 198

III. LA MEMBRANE PVDF/AH 200

III.1 Les propriétés de la membrane en milieu chloré 200

III.1.1 L'hydrophilie 200

III.1.2 Les propriétés mécaniques 202

III.1.3 Le phénomène de retrait 205

III.1.4 La porosité de la membrane 207

III.1.5 La perméabilité 211

III.1.6 La rétention de micro-organismes 211

III.1.7 La propension au colmatage 212

III.2 Au contact de H_2O_2 214

III.3 Conclusion sur la dégradation de la membrane PVDF/AH 217

IV. CONCLUSION 217

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 223

INTRODUCTION GENERALE

Initié en 1988 par la société Aquasource (filiale de SUEZ), le marché des technologies membranaires basse pression appliquées au traitement de l'eau potable est aujourd'hui en perpétuelle évolution ; une vingtaine de fabricants et plus d'une trentaine de références sont recensés[i]. Or, avec l'apparition de technologies toujours plus innovantes, le retour d'expérience disponible quant à leurs performances sur la durée est limité.

Alors que des normes toujours plus exigeantes contrôlent la quantité de substances chimiques (nitrates, phosphates, métaux lourds ou encore hydrocarbures), l'eau doit également être exempte de germes pathogènes et d'organismes parasites. En tant que barrières physiques à toutes particules (virus et bactéries), les membranes de filtration garantissent la sécurité sanitaire de l'eau produite. Dans ce contexte, la qualité et la durabilité des membranes représentent des facteurs déterminants dans le choix des technologies membranaires pour les exploitations.

Or, la durabilité des membranes est susceptible d'être altérée en raison des nombreuses sollicitations appliquées au cours de leur utilisation sur site:

- les processus de lavage fréquents : utilisation de produits chimiques (acides, soude, chlore), cyclage filtration/rétrolavage, aération,
- les produits chimiques provenant du prétraitement,
- la qualité d'eau arrivant sur les membranes : risques d'abrasion, de colmatage,
- les anomalies de fonctionnement : pressions élevées, aération excessive, augmentation de la concentration en produits chimiques.

Les problématiques d'évaluation des risques de diminution de la durée de vie des membranes mais aussi de renouvellement des membranes (fréquence, coûts) sont alors au cœur des préoccupations des sociétés en charge du traitement de l'eau.

C'est pourquoi depuis 2010, SUEZ a développé une plateforme d'expertise, MEMlab®, consacrée à l'étude des technologies membranaires permettant de rationaliser le choix des membranes mais aussi de sécuriser leur exploitation. Constituée d'un laboratoire d'analyse et de pilotes pour le vieillissement accéléré, la plateforme apporte une analyse multicritères des membranes en lien avec les contraintes opérationnelles.

Alors que la compréhension des phénomènes de vieillissement est mature pour les membranes les plus établies à l'image des membranes en acétate de cellulose, en polysulfone ou en polyéthersulfone, ces phénomènes sont très peu décrits dans le cas des membranes les plus récentes. Parmi ces dernières,

[i] Recensement de 2013 réalisé en interne

les membranes en poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) sont principalement concernées bien que le PVDF soit l'un des matériaux leader sur le marché.

Notre travail s'est donc porté sur l'étude du vieillissement des membranes en PVDF utilisées dans le traitement de l'eau, et plus particulièrement les membranes fibres creuses. Nous nous intéresserons au comportement de ces membranes au cours du contact chimique avec une solution d'hypochlorite de sodium (ou eau de Javel), une des solutions les plus utilisées et les plus agressives lors des processus de lavage des membranes sur site. Alors que la dégradation du PVDF au contact de la soude a fait l'objet de nombreuses études mettant en avant un mécanisme de déshydrofluoruration, peu de travaux portent sur la dégradation des membranes PVDF au contact de l'eau de Javel.

L'objectif de ce travail est de contribuer à la compréhension des mécanismes chimiques responsables de la dégradation des membranes PVDF, poreuses, constituées parfois de un voire plusieurs additifs. Le choix des échantillons s'est porté d'une part sur :

- un film dense en PVDF afin d'étudier le comportement uniquement du PVDF au cours du vieillissement en s'affranchissant de l'effet de la structure poreuse caractérisant les membranes de filtration,
- deux membranes PVDF commercialisées, l'une sans additif et l'autre avec additif.

L'étude du vieillissement des échantillons en PVDF a été réalisée à la fois sur la plateforme MEMlab® de SUEZ et au laboratoire de Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (Arts et Métiers ParisTech).

La structure chimique des échantillons est étudiée aux échelles moléculaire, macromoléculaire et supramoléculaire. De nombreuses méthodes analytiques sont utilisées pour caractériser les propriétés des échantillons au cours des essais de vieillissement accéléré : essais de traction (propriétés mécaniques), sorption d'eau (hydrophilie), sorption d'azote (porosité), propension au colmatage, rétention de virus, ou encore des observations microscopiques (morphologie et porosité). La démarche adoptée au cours de ce travail consiste à mettre en relation les modifications des propriétés d'utilisation avec l'évolution de la structure chimique des échantillons sélectionnés pour l'étude.

Le manuscrit se structurera en cinq parties. Une étude bibliographique présentera à la fois les membranes à base de PVDF ainsi que les avancées faites sur la dégradation de ces membranes en milieu chloré. Cette partie sera suivie de la présentation des échantillons en PVDF sélectionnés ainsi que des méthodes analytiques utilisées, et pour certaines développées, pour leur caractérisation. Une troisième partie sera consacrée à la caractérisation des échantillons à l'état natif. Afin d'être fidèle à la démarche que nous avons choisie, le comportement des échantillons au cours du vieillissement sera décrit et fera l'objet de deux chapitres. Le premier concernera l'évolution de la structure chimique des échantillons

en PVDF à différentes échelles. Le second portera sur les modifications de leurs propriétés d'utilisation que nous tenterons de mettre en relation avec les évolutions décrites au chapitre précédent, ce qui nous permettra de proposer des pistes de compréhension quant aux mécanismes de dégradation du PVDF.

CHAPITRE A

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LES TECHNOLOGIES MEMBRANAIRES 13
I.1 Généralités sur les membranes de filtration d'eau 13
I.2 Procédés de fabrication des membranes 15
I.2.1 L'inversion de phase 15
I.2.2 Le choix des matériaux 16
I.2.2.1 Le polymère constitutif principal 16
I.2.2.2 Les additifs 16
I.2.3 Le fonctionnement opérationnel des membranes 16
I.2.3.1 La filtration 16
I.2.3.2 Les caractéristiques des membranes au cours de la filtration 17
I.2.3.3 Le processus de nettoyage des membranes 19
I.2.4 La porosité des membranes 19
I.2.4.1 Définition 19
I.2.4.2 Caractérisation par méthodes optiques 21
I.2.4.3 Caractérisation par porosimétrie au mercure 24
I.2.4.4 Caractérisation par adsorption de gaz 25
I.2.4.5 Caractérisation à partir des données hydrauliques 25
I.2.4.6 Caractérisation par rétention de traceurs 26
I.2.4.7 Comportement mécanique des membranes poreuses 27

II. LE VIEILLISSEMENT DES MEMBRANES 29
II.1 Le PVDF 30
II.1.1 Présentation du PVDF 30
II.1.1.1 Structure chimique du PVDF à l'échelle moléculaire 30
II.1.1.2 Structure chimique du PVDF à l'échelle supramoléculaire 32
II.1.1.3 Hydrophilie du PVDF 32
II.1.2 La dégradation du PVDF en milieu basique 33
II.2 La solution d'hypochlorite de sodium 35
II.3 Vieillissement en milieu chloré 38
II.3.1 Dégradation des membranes de filtration 38
II.3.2 Les membranes de filtration en PVDF 43
II.3.2.1 Structure chimique des membranes PVDF 43
II.3.2.2 Propriétés mécaniques des membranes PVDF 45
II.3.2.3 Conséquences de l'évolution de l'hydrophilie 46
II.3.2.4 Conséquences de l'évolution de la porosité 48

III. CONCLUSION 50

I. LES TECHNOLOGIES MEMBRANAIRES

I.1 Généralités sur les membranes de filtration d'eau

Véritables barrières physiques aux particules en suspension dans l'eau, les membranes de filtration possèdent une porosité propre déterminant leur domaine d'application. Ainsi, il existe plusieurs catégories de membranes : microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI). La Figure A. 1 représente le domaine d'utilisation de chacune des technologies membranaires.

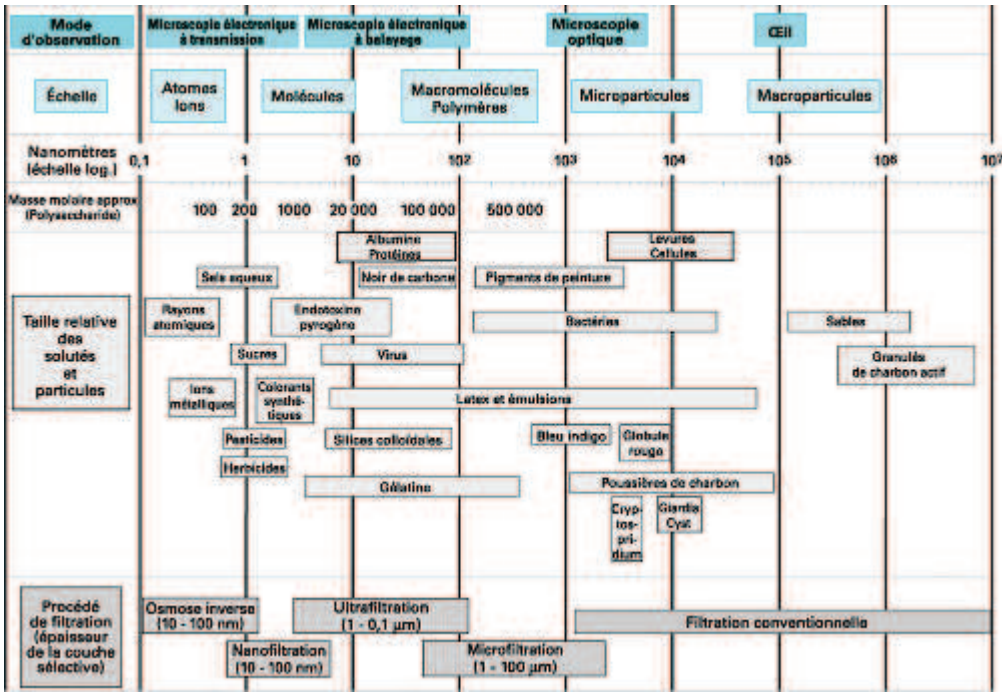


Figure A. 1. Classement des technologies membranaires selon leur gamme de porosité[1]

L'utilisation de ces technologies est une étape de la clarification de l'eau afin d'obtenir une qualité d'eau souhaitée (par exemple : eau potable).

Il existe différentes géométries de membranes :

- Membranes planes : elles se présentent sous forme de plaque ou spiralée.
- Membranes fibres creuses : elles possèdent un diamètre interne et un diamètre externe de l'ordre du millimètre, et sont principalement constituées de matériaux organiques (Figure A. 2).
- Membranes tubulaires : elles peuvent être mono ou multi canaux et présentent des diamètres supérieurs aux fibres creuses.

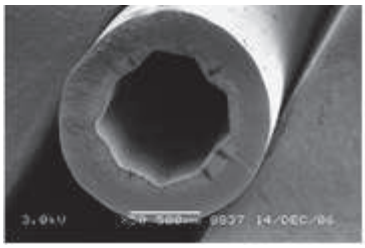


Figure A. 2. Image MEB de la section d'une membrane fibre creuse[2]

Les membranes se caractérisent également par leur structure :

- Symétrique : les membranes présentent une porosité homogène sur toute leur épaisseur.
- Asymétrique : les membranes présentent un gradient de porosité dans l'épaisseur. La peau sélective possède une porosité fine qui assure la filtration des particules en suspension dans l'eau. Une membrane peut présenter une peau sélective en interne ou en externe, voire les deux. Le cœur de la membrane possède généralement une porosité plus large.
- Composite : la membrane est constituée de couches distinctes constituées de matériaux de nature différente.

Dans le cadre de ce travail, l'étude portera sur des membranes organiques fibres creuses majoritairement utilisées dans le domaine du traitement de l'eau.

Pour une utilisation sur site, des milliers de membranes fibres creuses sont assemblées en unités appelées modules de filtration. Il existe deux types de modules :

- les modules immergés : les fibres sont maintenues à leurs extrémités par un empotage et sont directement immergées dans des bassins contenant l'eau à traiter. Ces modules sont principalement utilisés dans des bioréacteurs à membranes.

- les modules carter : les fibres, maintenues à leurs extrémités par un empotage, sont placées dans un « caisson » tubulaire rigide (Figure A. 3). L'utilisation de ces modules permet de contrôler la pression transmembranaire. Il s'agit de modules basse pression (autour de la pression atmosphérique).

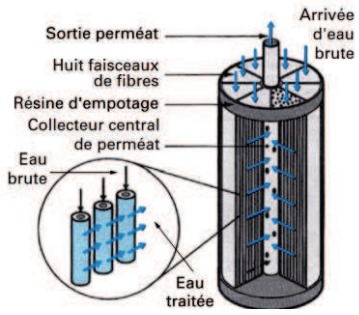


Figure A. 3. Schéma d'un module carter[1]

I.2 Procédés de fabrication des membranes

I.2.1 L'inversion de phase

Les membranes de filtration sont généralement mises en œuvre par le procédé d'inversion de phase[3–5].

Le polymère constitutif principal de la future membrane est en solution dans un solvant. Cette solution est appelée collodion. La viscosité de ce collodion est un des nombreux paramètres à contrôler pour la fabrication des membranes.

Cette solution visqueuse est soit coulée sur un support (cas des membranes planes) soit extrudée au travers d'une filière de façon à obtenir la forme de la membrane désirée (cas de membranes fibres creuses). Quel que soit le type de fabrication choisi, la membrane est formée suite à un changement d'état thermodynamique du collodion.

Il existe différents types de fabrication des membranes par inversion de phase dont les plus couramment rencontrés dans la littérature sont les suivants :

- NIPS (Non Solvent Induced Phase Separation) ou VIPS (Vapor Induced Phase Separation). Le changement d'état du collodion est provoqué par la mise en contact avec un non-solvant (VIPS : vapeur d'eau) (Figure A. 4).
- TIPS (Thermally Induced Phase Separation). Le changement d'état du collodion est provoqué par un changement de température.

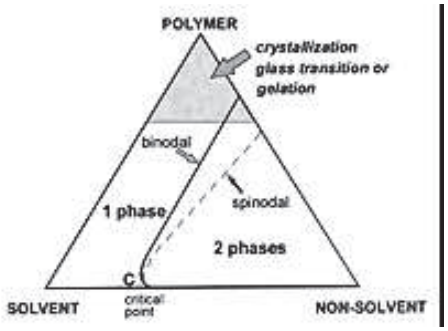


Figure A. 4. Représentation d'un diagramme de phase ternaire[6]

Dans les deux cas de figure, une phase riche en polymère va se créer : il s'agit de la future membrane, ainsi qu'une phase pauvre en polymère (et donc riche en solvant), qui correspond aux pores en formation.

Le choix des paramètres de fabrication est déterminant dans la définition des caractéristiques de la membrane finale, telles que la taille et la forme des pores[7–10] ou encore les propriétés mécaniques[11,12].

I.2.2 Le choix des matériaux

Parmi les nombreux paramètres de fabrication influençant les caractéristiques de la membrane finale, la composition du collodion peut être ajustée par :

- L'ajout d'additif(s) modifiant par exemple l'hydrophilie du polymère principal constitutif de la membrane[13,14].
- L'ajout d'agent porogène afin de favoriser la formation des pores.

I.2.2.1 Le polymère constitutif principal

Dans le cas des membranes de filtration organiques, les polymères les plus fréquemment rencontrés sont l'acétate de cellulose[10,15,16], le polysulfone[17], le polyéthersulfone[18] ou le polyacrylonitrile[19]. Les membranes de filtration les plus récentes sont fabriquées à partir de polytétrafluoroéthylène[20] ou encore de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF)[3,21]. Ces matériaux sont principalement utilisés en raison de leur résistance chimique, thermique et mécanique. L'hydrophilie naturelle de certains polymères tels que l'acétate de cellulose en fait un bon candidat pour la fabrication des membranes car elle favorisera l'obtention de flux de filtration élevés. Si les polymères constitutifs principaux sont naturellement peu hydrophiles, des additifs y sont généralement ajoutés.

I.2.2.2 Les additifs

L'ajout d'agents hydrophiles à une membrane fabriquée à partir d'un polymère de très faible hydrophilie permettra d'augmenter le caractère hydrophile de la membrane favorisant ainsi le transport de l'eau à travers celle-ci[22].

Concernant les agents hydrophiles, l'acétate de cellulose[14], le polyméthacrylate de méthyle[13], le polyvinylpyrrolidone[23,24], ou encore le polyvinylacétate[25] sont les plus fréquemment utilisés.

L'ajout d'un agent hydrophile dans le collodion apportera des modifications dans toute la matrice polymère de la membrane[13,14]. La modification peut également être apportée en fin de processus de fabrication, par dépôt[26], ou par greffage[27,28].

Dans le cas des agents porogènes, le polyéthylène glycol est le plus communément rencontré[29].

I.2.3 Le fonctionnement opérationnel des membranes

I.2.3.1 La filtration

La circulation de l'eau à travers les membranes fibres creuses, peut se faire depuis l'extérieur de la fibre vers l'intérieur (membrane out-in) ou inversement (membrane in-out) (Figure A. 5). Le sens de circulation de l'eau dépendra du côté de la peau sélective (porosité la plus fine).

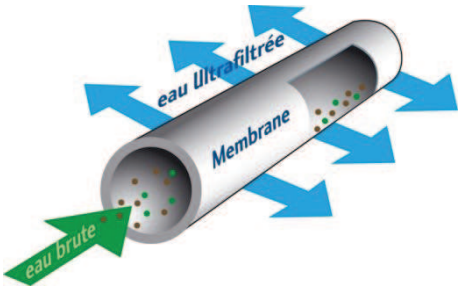


Figure A. 5. Schéma de filtration de l'eau à travers une membrane fibre creuse in-out[30]

La peau sélective de la membrane retient les particules en suspension. L'eau contenant les particules retenues est appelée rétentat, et l'eau filtrée est appelée perméat (Figure A. 6).

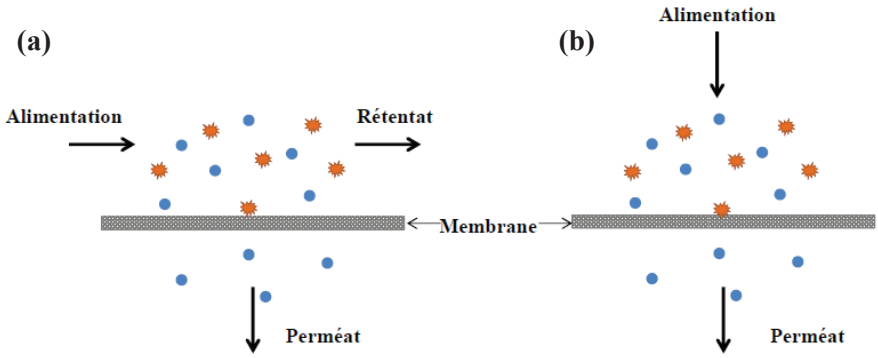


Figure A. 6. Représentation schématique de filtration (a) tangentielle et (b) frontale sur membrane

Une membrane de filtration et plus généralement un module de filtration sont caractérisés selon différents paramètres.

I.2.3.2 Les caractéristiques des membranes au cours de la filtration

Les principaux paramètres caractérisant une membrane de filtration sont :

- La **pression transmembranaire** (PTM en bar) : est la différence entre la pression d'entrée (alimentation en eau) et la pression de sortie. La PTM est donnée par les relations suivantes selon le mode de filtration (frontal ou tangentiel).

En mode tangentiel : $PTM = \frac{P_A+P_R}{2} - P_P$ En mode frontal : $PTM = P_A - P_P$

avec P_A, P_R et P_P respectivement les pressions d'alimentation, du rétentat et du perméat (en bar).

- La **perméabilité** (L_P en L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}) : représente la capacité de filtration d'une membrane et est définie de la façon suivante :

$$L_P = \frac{Q_P}{PTM \times S}$$

avec Q_P le débit de perméation (en L.h^{-1}) et S la surface filtrante (en m²).

- Le **flux** (J en L.h^{-1}.m^{-2}) est obtenu à partir de la loi de Darcy reliant le flux à la pression transmembranaire :

$$J = L_P \times PTM$$

- Le **taux de rétention** (R en %) : représente la sélectivité de la membrane, c'est-à-dire sa capacité à retenir les éléments en suspension dans le milieu à filtrer :

$$R = \left(1 - \frac{C_P}{C_R}\right) \times 100$$

avec C_P et C_R respectivement les concentrations de l'espèce retenue dans le perméat et dans le rétentat. Ce paramètre est principalement influencé par la porosité de la membrane filtrante[31].

Au cours du processus de filtration, les particules en suspension s'accumulent principalement en surface de la membrane formant une couche colmatante appelée « gâteau ». Ce colmatage représente une des problématiques majeures sur site en raison de ses conséquences sur la productivité des membranes (diminution du flux). Sur site, l'accès aux membranes étant particulièrement limité notamment dans le cas des modules carter, le colmatage peut être identifié, par exemple, par une augmentation de la pression transmembranaire[32,33].

Par conséquent, de nombreuses études ont porté sur ce sujet afin de comprendre les mécanismes de colmatage et l'impact sur les propriétés des membranes. Des investigations pour améliorer les procédures de nettoyage des membranes ont alors été particulièrement développées[34–37].

I.2.3.3 Le processus de nettoyage des membranes

Il existe plusieurs modes de nettoyage des membranes pour éliminer le colmatage :

- Rétrolavage (ou Backwash, BW) : le sens de circulation de l'eau est inversé pour éliminer les particules accumulées sur la membrane.

- Clean Enhanced Backwash (CEB) : un voire plusieurs produits chimiques sont ajoutés lors du rétrolavage afin d'éliminer plus facilement les particules accumulées, particulièrement si le colmatage est profond (dans l'épaisseur de la membrane).

- Clean In Place (CIP) : les membranes sont immergées au contact d'une solution chimique pendant un temps défini par le fabricant de membranes.

Le choix du (des) produit(s) chimique(s) utilisé(s) dépend de la nature du dépôt à éliminer :

- des solutions acides pour l'élimination des dépôts minéraux,
- des solutions basiques pour l'élimination des dépôts organiques,
- des oxydants pour traiter les dépôts biologiques.

A travers ce paragraphe, nous constatons que les membranes sont particulièrement sollicitées par les conditions de filtration et de nettoyage. Ces sollicitations sont à la fois d'ordre chimique et physique et sont susceptibles de dégrader prématurément les membranes de filtration[38,39]. Ce point sera détaillé au cours du paragraphe II de ce chapitre.

I.2.4 La porosité des membranes

La porosité représente une caractéristique essentielle des membranes puisqu'elle détermine leur sélectivité mais influence aussi leur résistance mécanique (porosité au cœur de la membrane).

I.2.4.1 Définition

Un matériau poreux est caractérisé par la présence de vides en son sein. La porosité ϕ (ou plus précisément le taux de porosité) peut se définir comme le rapport entre le volume des pores (V_{vide}) et le volume total de l'échantillon considéré, c'est-à-dire le volume apparent (V_{app}) du matériau constituant cet échantillon:

$$\phi = \frac{V_{vide}}{V_{app}} \times 100 \quad \text{(en \%)}$$

Dans le cas des membranes fibres creuses, V_{app} est égal au volume d'un cylindre creux ouvert de diamètre externe D_{ext}, de diamètre interne D_{int} et de longueur l tel que :

$$V_{app} = \frac{\pi}{4} \times (D_{ext}^2 - D_{int}^2) \times l$$

La porosité peut également être définie en termes de taille de pores qui déterminera la catégorie de la porosité[40] :

Tableau A. 1. Catégories de porosité en fonction du diamètre moyen des pores (IUPAC[ii])

Diamètre moyen des pores	Type de porosité
< 2 nm	Microporosité
2 nm < diamètre moyen < 50 nm	Mésoporosité
> 50 nm	Macroporosité

La forme de la porosité est également à déterminer pour qualifier une porosité (Figure A. 7).

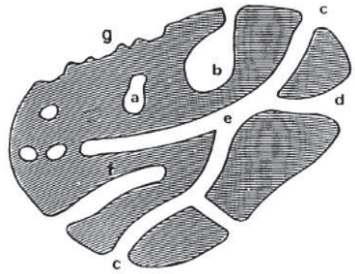


Figure A. 7. Schéma d'un solide poreux présentant différentes formes de porosité[41]

Tableau A. 2. Description des différentes formes de porosité

Région	Type de porosité	Caractéristiques	Forme
(a)	Fermée	Isolé	-
(b)	Ouverte	Ouvert sur une seule extrémité	Bouteille
(c)	Ouverte	Ouvert à deux extrémités	Cylindrique
(d)	Ouverte	Ouvert à deux extrémités	Entonnoir
(e)	Ouverte	Ouvert à deux extrémités	-
(f)	Ouverte	Ouvert sur une seule extrémité	-

La porosité ouverte se différencie de la porosité fermée par le fait que les pores communiquent avec la surface externe du solide poreux.

[ii] IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry (www.iupac.org)

La région (g) présentée sur la Figure A. 7 pourrait être associée à une porosité mais elle sera ici considérée comme une rugosité de la surface externe du matériau.
Dans le cas des membranes de filtration, la porosité est ouverte et plus précisément ouverte aux deux extrémités et souvent interconnectée de façon à ce que l'eau filtrée traverse la membrane. Cependant, la présence d'une porosité fermée ou bien ouverte sur une seule extrémité n'est pas exclue.

De façon générale, la forme des pores au sein d'un matériau poreux tel que les membranes est généralement assimilée à un cylindre de longueur L et de rayon r_p [42]. La relation entre la surface ($S_p = 2\pi r_p L$) et le volume ($V_p = \pi {r_p}^2 L$) du pore permet de relier la surface au diamètre du pore par la relation :

$$S_p = 2\frac{V_p}{r_p}$$

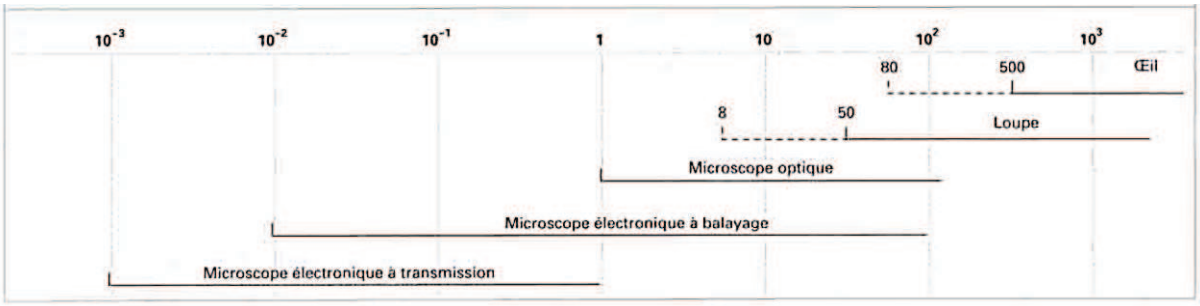
La caractérisation de la porosité des membranes tant à l'état natif qu'au cours de leur utilisation permet (i) de définir le domaine d'utilisation de la membrane et (ii) de suivre une éventuelle évolution au cours de l'utilisation et pouvoir déceler une éventuelle fin de vie de la membrane. Une évolution de la porosité peut avoir des conséquences sur des propriétés d'utilisation. A titre d'exemple, un élargissement des pores conduit à une diminution du taux de rétention de la membrane[31]. La qualité sanitaire de l'eau n'est alors plus garantie.

La caractérisation de la porosité et son suivi au cours de la durée de vie des membranes sont donc essentiels. Plusieurs méthodes analytiques ont été identifiées pour caractériser la porosité.

I.2.4.2 Caractérisation par méthodes optiques

Le choix de la méthode optique dépend de la taille des pores à observer (Tableau A. 3).

Tableau A. 3. Domaine d'utilisation (en µm) des moyens optiques et électroniques pour l'étude des corps poreux[42]



Dans le cas des membranes de filtration, la taille des pores varie de 100 µm (membranes de microfiltration) à 0,01 µm (membranes de nanofiltration) (Figure A. 1).

Dans cette gamme d'observation, la microscopie électronique à balayage est fréquemment utilisée pour l'observation de la porosité des membranes de filtration et notamment lors de la qualification de la porosité dans l'épaisseur de la membrane après le processus de fabrication[43–45]. La variation des paramètres de fabrication peut engendrer la formation de pores de différentes formes. La Figure A. 8 illustre différentes porosités pouvant être observées.

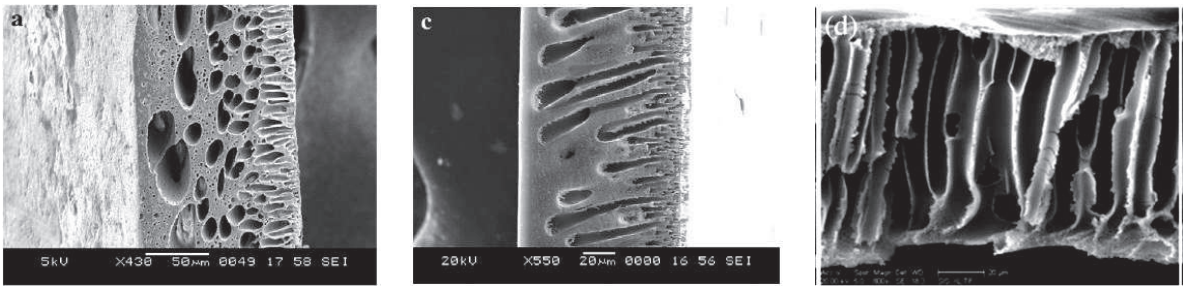


Figure A. 8. Images MEB de section de membranes de filtration[44,45]

Cependant, la porosité n'est pas quantifiée à partir de ces clichés. L'observation de la peau sélective par exemple permet de déterminer les paramètres définissant la porosité (Figure A. 9).

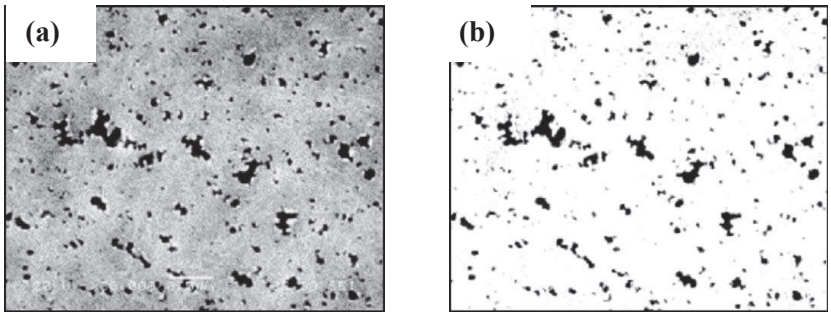


Figure A. 9. Images MEB de la peau sélective d'une membrane PVDF : (a) image d'origine et (b) image obtenue par traitement d'image[43]

A partir de ce type de clichés, un traitement d'image est appliqué de façon à binariser l'image (Figure A. 9, image (b)). Les paramètres suivant peuvent en être déterminés :

- Taux de porosité : représente le rapport entre les aires des zones noires (pores) et des zones blanches (membrane).
- La densité de pores représente le nombre de pores par unité de surface.
- La distribution de la taille des pores.

Cette méthode est réalisable dans le cas où les pores sont parfaitement définis et distincts.

L'image de la membrane obtenue en MEB renseigne sur sa texture, mais la profondeur de champ ainsi que les différences de contraste (à l'image de la Figure A. 8) peuvent rendre l'exploitation quantitative de telles micrographies délicate.

Afin de s'affranchir de cette profondeur, Ziel et al.[46] ont analysé la porosité d'une membrane en PES en microscopie électronique en transmission (MET). La section de la membrane est « ultra-microtomée » de façon à ce que la section ne soit ni trop fine, ni trop épaisse. Une section trop fine risquerait de supprimer certains murs de pores. Une épaisseur trop importante ne résoudrait pas le problème de profondeur rencontré en MEB.

Ainsi, pour une membrane dont les pores sont de l'ordre de 0,2 µm, une épaisseur de 500 nm pour les coupes est choisie.

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'obtenir une image très contrastée entre le polymère et les pores. Un tel résultat simplifie donc le traitement de l'image par un logiciel (Figure A. 10).

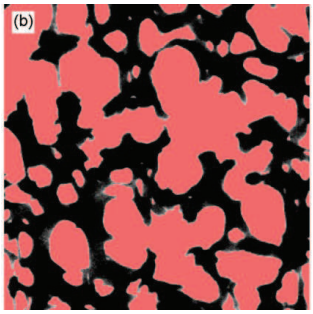


Figure A. 10. Détermination de la porosité après un traitement d'image (noir : polymère ; rouge : pores détectés)[46]

Cependant, en raison de l'interconnectivité importante des pores, la taille des pores ne peut être précisément définie ici. Les auteurs ont choisi d'exprimer la porosité en termes de fraction poreuse qui correspondrait à une porosité locale plutôt qu'à une taille de pores.

Les observations en MET permettent de s'affranchir de certains problèmes rencontrés lors des observations par MEB (profondeur de champ), mais ne donnent qu'une information en deux dimensions. Les renseignements relatifs à l'interconnectivité des pores en profondeur ne peuvent en particulier pas être obtenus par cette méthode.

Une autre technique d'observation pourrait s'appliquer au domaine des membranes : l'AFM (microscopie à force atomique). Cette technique permet notamment d'obtenir une représentation en trois dimensions des surfaces observées (Figure A. 11).

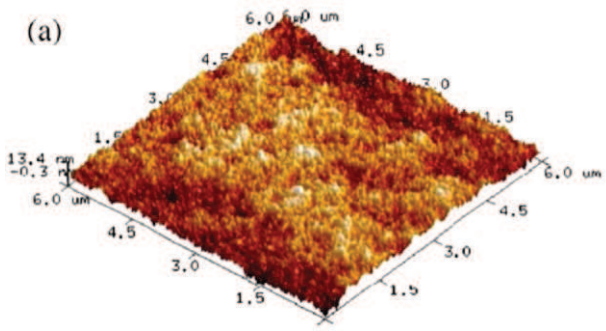


Figure A. 11. Exemple d'une image de la surface d'une membrane de filtration obtenue en AFM[45]

L'observation des surfaces poreuses des membranes permet dans certains cas de réaliser une analyse quantitative de la porosité de surface ; ce qui peut être le cas lorsque les pores sont distincts. Cependant, cette méthode semble majoritairement réservée à une analyse qualitative des membranes[45,47,48] et est peu exploitée pour une analyse quantitative.

I.2.4.3 Caractérisation par porosimétrie au mercure

Une étude quantitative de la porosité peut être réalisée par pénétration sous pression d'un liquide non mouillant, tel que le mercure, dans les pores d'un matériau. Ainsi, la taille des pores est donnée par la relation de Washburn[49] :

$$P \times r_p = -2\gamma \cos\theta$$

avec P la pression appliquée, r_p le rayon de pore, γ la tension superficielle du liquide et θ l'angle de mouillage liquide/matériau.
La gamme des tailles de pores mesurables est large, elle s'étend de 10^{-3} à 10^{2} µm.

Cette méthode présente néanmoins quelques limites. Sous l'effet de la pression appliquée (jusqu'à 400 MPa pour la détection des pores de l'ordre de 4 nm), la structure poreuse peut se compacter, auquel cas, la porosité mesurée est faussée. De plus, la mesure de l'angle de mouillage réel entre le matériau et le mercure est délicate. Elle nécessite de connaître la composition du matériau et ce dans toute la matrice de l'échantillon étudié ce qui n'est pas toujours possible dans le cas des membranes de filtration. Une composition hétérogène dans l'épaisseur de la membrane tendrait à fausser les résultats. Ces derniers doivent donc être interprétés avec prudence.

I.2.4.4 Caractérisation par adsorption de gaz

La distribution de la taille de pores peut être étudiée par l'intermédiaire des méthodes d'adsorption dont le principe repose sur le dépôt moléculaire d'un gaz sur la surface de l'échantillon considéré. Dans une enceinte dans laquelle se situe l'échantillon, la pression du gaz, initialement nulle, est progressivement augmentée. Selon la nature du matériau, les molécules de gaz s'adsorbent de façon plus ou moins importante avec l'augmentation de la pression faisant ainsi évoluer la masse de l'échantillon. L'évolution de la masse en fonction de la pression relative donne lieu à des isothermes de sorption dont l'étude permet de déterminer la distribution de taille de pores de l'échantillon.

Différents types d'isothermes existent et ont été classifiés par l'IUPAC (Figure A. 12).

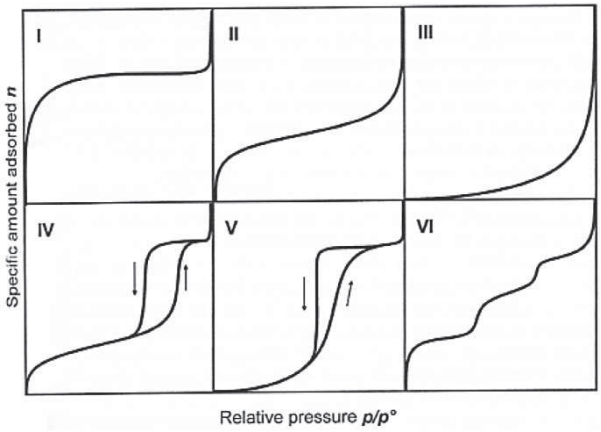


Figure A. 12. Types d'isothermes de sorption classifiés par l'IUPAC[40]

Pour de faibles pressions relatives (< 0,2), les molécules de gaz s'adsorbent en monocouche sur la surface de l'échantillon. Avec l'augmentation de la pression, les molécules de gaz vont former des agglomérats à la surface de l'échantillon.
L'utilisation de la méthode mise au point par S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller[50] permet de déterminer le volume adsorbé et d'en déduire une distribution de taille de pores.

Par cette mesure, toute l'épaisseur de l'échantillon est considérée dans la détermination de la distribution de taille de pores. Il n'y a pas de distinction entre la peau sélective et le cœur de l'échantillon. Cette méthode sera à utiliser en fonction des critères à étudier. Par exemple, elle n'est pas pertinente si l'on souhaite caractériser seulement une partie de l'échantillon, par exemple sa peau.

I.2.4.5 Caractérisation à partir des données hydrauliques

La caractérisation de la porosité par l'intermédiaire de la perméabilité représente une des méthodes les plus simples actuellement utilisées.

Elle repose sur le fait que la perméabilité de la membrane dépend de la taille de ses pores et s'appuie sur l'équation de Hagen-Poiseuille[43] :

$$J = \frac{A_k \times d^2 \times PTM}{32 \times \tau \times \Delta x}$$

avec A_k la porosité de la surface de la membrane, PTM la pression transmembranaire, τ la tortuosité des pores (rapport entre la longueur des pores et l'épaisseur de la membrane), μ la viscosité de l'eau et Δx l'épaisseur de la membrane. Ce qui permet de déterminer d le diamètre moyen des pores :

$$d = \left(\frac{32 \times \mu \times \tau \times J}{A_k \times \Delta P}\right)^{1/2}$$

Au cours de certains travaux[51], la tortuosité de la membrane est estimée de façon empirique à 1,6. La porosité de la membrane, A_k, peut être déterminée par microscopie lorsque cela est possible.

I.2.4.6 Caractérisation par rétention de traceurs

La sélectivité des membranes caractérise leur domaine d'utilisation et leur capacité à retenir une gamme de taille de particules. Une évolution de cette caractéristique, représentée par la porosité de la peau sélective de la membrane, peut avoir d'importantes conséquences sur la qualité de l'eau produite.

Une méthode de caractérisation de la sélectivité des membranes consiste en l'étude de la rétention de traceurs tels que les dextranes, le polyéthylène glycol, des bactériophages (MS2) ou encore des bactéries (*Escherichia coli*)[52–55].

Le principe repose sur la détermination du taux de rétention obtenu lors de la filtration d'un des traceurs sélectionnés. Le taux de rétention dépendra de la taille du traceur (plus ou moins étroitement liée à son poids moléculaire).

Le rayon hydrodynamique du traceur r_{hyd} est déterminé à partir de sa masse moléculaire de la façon suivante :

$$r_{hyd} = \left(\frac{3 \times \mu_S \times MM}{4 \times \pi \times \xi \times N}\right)^{1/3}$$

avec μ_S la viscosité de la solution, MM la masse molaire du traceur, ξ la constante de proportionnalité entre le rayon de sphère équivalente et le rayon de gyration du traceur et N le nombre d'Avogadro.

La détermination du taux de rétention en fonction de r_{hyd} permet d'obtenir le type de graphique illustré en Figure A. 13.

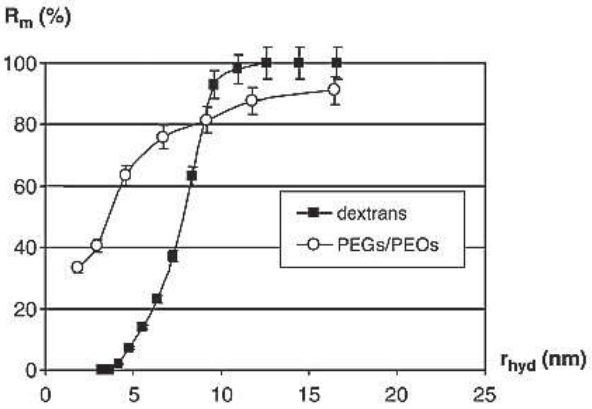


Figure A. 13. Exemple de graphique : Taux de rétention en fonction du rayon hydrodynamique du traceur pour une membrane donnée[53]

Lorsque la membrane considérée retient 90 % de molécules du traceur, la valeur de r_{hyd} correspondante représente le seuil de coupure de la membrane, ce qui caractérise sa sélectivité. Dans le cas de l'étude de la sélectivité par l'intermédiaire de MS2 ou *E. coli*, le LRV (Logarithmic Reduction Value) est calculé de la façon suivante :

$$LRV = \log\left(\frac{C_R}{C_P}\right)$$

Parmi toutes ces méthodes de caractérisation de la porosité des membranes, les méthodes optiques restent les méthodes plus directes. Les autres méthodes reposent principalement sur les capacités de perméation ou de rétention des membranes. Bien que leur choix soit principalement régi par la gamme de taille des pores à étudier, toutes ces méthodes sont souvent complémentaires pour la caractérisation globale de la porosité des membranes.

I.2.4.7 Comportement mécanique des membranes poreuses

Une membrane est une structure complexe, sous un changement macroscopique donné, elle va subir une déformation globale composée d'une multitude de déformations élémentaires différentes, variant de zéro pour les murs des pores non sollicités et une valeur maximale liée au changement imposé. Au-delà d'un certain seuil, cette valeur maximale dépasse la déformation au seuil de plasticité du PVDF, les murs les plus sollicités vont alors subir des déformations plastiques et la déformation de la membrane ne sera plus tout à fait réversible. Au-delà d'un autre seuil, la déformation des murs les plus sollicités va dépasser la déformation à la rupture, ces murs vont se rompre créant des pores plus grands.

Cependant, une fraction des murs sera encore loin de la rupture et la membrane pourra subir des déformations supérieures.

Pour analyser ces phénomènes, et établir un lien entre le comportement global de la membrane et les propriétés du matériau constitutif, il faudrait avoir un modèle géométrique de la membrane et mettre en œuvre les modèles issus de la mécanique des matériaux hétérogènes (homogénéisation, etc.) ce qui nous conduit hors de notre domaine de compétences.

Nous nous contenterons ici d'étudier le comportement des fibres creuses en traction longitudinale, partant de l'hypothèse que toute modification des caractéristiques macroscopiques traduit l'existence d'un processus de vieillissement et que le sens de cette modification peut nous donner une piste d'interprétation des mécanismes de vieillissement.

II. LE VIEILLISSEMENT DES MEMBRANES

Les membranes de filtration sont constituées d'un polymère majoritaire et potentiellement d'additifs. Comme tout matériau polymère, les membranes peuvent interagir avec leur environnement (UV, température, milieu aqueux par exemple) et se dégrader plus ou moins rapidement.
Le vieillissement peut être chimique ou physique et souvent les deux types de vieillissement cohabitent. Le vieillissement physique n'engendre pas de modification de la structure chimique mais est principalement lié aux contraintes mécaniques appliquées au matériau, ou encore aux phénomènes d'adsorption ou de diffusion de molécules. Lors du vieillissement chimique, la structure chimique évolue suite à une exposition à une température élevée, à un rayonnement ou à un agent chimique réactif par exemple. L'évolution de la structure chimique peut alors être la cause de modification des propriétés du matériau.

Au cours de leur utilisation sur site, les membranes voient certaines de leurs propriétés se modifier. Ces propriétés peuvent être :

- mécaniques : l'apparition d'un nombre croissant de casses de fibres par exemple ou au contraire l'apparition de fibres plus lâches qu'à l'origine,
- hydrophiles : par exemple, par la disparition des agents initialement ajoutés à la membrane en vue de faciliter le passage de l'eau à travers celle-ci,
- hydrauliques : à l'image de la perméabilité, dont une diminution peut être liée à un phénomène de colmatage mais aussi à une évolution de la taille des pores de la membrane,
- sélectives : la taille des pores de la membrane influe sur cette propriété et par conséquent sur la qualité sanitaire de l'eau produite.

Il convient alors de comprendre les raisons de ces évolutions dans le but d'adapter les conditions d'utilisation sur site et ainsi préserver au maximum les propriétés de la membrane dans le temps.

Plusieurs raisons peuvent être à l'origine d'un vieillissement prématuré des membranes. La qualité d'eau arrivant sur les membranes peut avoir un effet néfaste : impact et/ou abrasion des membranes. La nature du colmatage peut également réduire les performances de filtration des membranes. Il est particulièrement étudié notamment à travers des stratégies de modification des membranes pour la diminution du colmatage[35,56–58].
En outre, les processus de nettoyage des membranes sont principalement mis en cause lors d'une dégradation des membranes de filtration[36,38,59,60]. L'utilisation de solutions de nettoyage souvent agressives, à l'image de l'hypochlorite de sodium n'est pas sans risque pour les membranes au regard de l'interaction solution(s)/matériau(x). Par exemple Rabuni et al.[61] montrent que la NaOCl est plus efficace en lavage que NaOH (toutes choses égales par ailleurs) mais la solution de NaOCl rend la membrane plus sensible à un colmatage ultérieur.

Le travail présenté au cours de ce manuscrit portant sur l'étude des membranes de filtration en PVDF au contact de l'eau de Javel, cette partie présentera d'une part le PVDF ainsi que ses mécanismes de dégradation étudiés à travers la littérature, d'autre part, la solution d'hypochlorite de sodium ainsi que son action sur les membranes de filtration.

II.1 Le PVDF

II.1.1 Présentation du PVDF

Le PVDF est un polymère semi-cristallin dont la formule chimique est $-(CH_2-CF_2)_n-$ et dont le monomère est le fluorure de vinylidène $CH_2=CF_2$. Ce fluoropolymère est synthétisé principalement par polymérisation radicalaire produisant des chaînes linéaires lui conférant le statut de polymère thermoplastique.

Le PVDF possède quatre phases cristallines α, β, γ et δ se différenciant par leur conformation[62,63]. La phase α (Forme II), apolaire et thermodynamiquement stable, est la phase la plus couramment rencontrée.

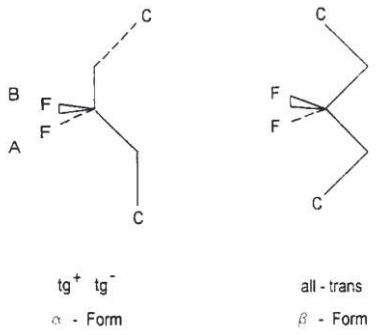


Figure A. 14. Conformation de chaîne du PVDF : (à gauche) phase α, (à droite) phase β [64]

La phase β (Forme I) apparaît en particulier lorsque le matériau, initialement en phase α, est étiré[65]. C'est elle qui est à l'origine des propriétés piézo-électriques du polymère. La proportion des différentes phases est liée au passé thermique et mécanique de l'échantillon.

II.1.1.1 Structure chimique du PVDF à l'échelle moléculaire

L'analyse en infrarouge (en transmission ou en mode ATR (réflexion totale atténuée)) permet d'identifier les bandes de vibration caractéristiques du PVDF. De plus, cette technique permet d'identifier les différentes phases cristallines du PVDF (Tableau A. 4).

Tableau A. 4. Table d'identification des bandes caractéristiques du PVDF en infrarouge[66]

Band (cm^{-1})	Phase	Group and vibrational mode	Assignment
483	γ		9
489	α		9
511	β	CF_2 bending	8,9
530	α	CF_2 bending	8
615	α	CF_2 bending and skeletal bending	8,9
678		Polymer chain defects due to head-to-head, tail-to-tail linkages	9
766	α	CF_2 bending and scelete bending	5,8,9
778	γ	CH_2 rocking	5
795	α	CH_2 rocking	5,8,9
812	γ	CH_2 out-of-plane wag	5,9
834	γ		5
840	β or γ	CH_2 rocking	5,8,9
855	α	CH out-of-plane deformation	5
976	α	CH out-of-plane deformation	5,9
1234	γ	CF out-of-plane deformation	9,11,12
1279	β	CF out-of-plane deformation	9,11,12

Cette table rejoint les observations faites par Benz et al.[63] illustrées par les différents spectres infrarouge pouvant être obtenus selon la phase cristalline du PVDF (Figure A. 15).

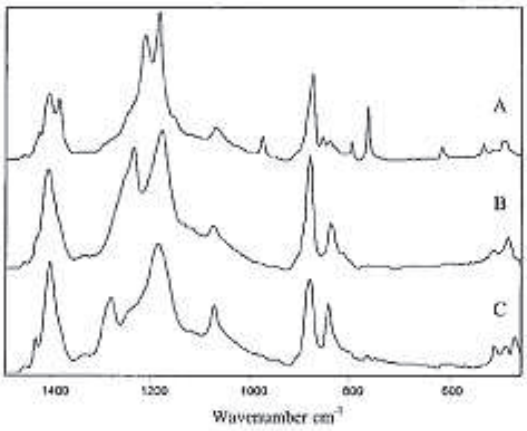


Figure A. 15. Spectres infrarouge du PVDF selon les phases cristallines du polymère : (A) phase α, (B) phase γ, (C) phase β [63]

Il a été observé que la mise en forme du matériau pouvait avoir une influence sur la phase cristalline présente dans le PVDF. L'étirement de la phase α du PVDF va donner lieu à la formation de la phase β. La vitesse d'étirage ainsi que la température à laquelle il est effectué vont également influencer la proportion de chacune des phases[67]. L'intensité des bandes de vibration caractéristiques de chaque phase varie selon la fraction de chacune[65]. Afin de quantifier cette fraction, Grégorio et al.[68] utilisent la relation suivante faisant intervenir les rapports d'intensité :

$$F_\beta = \frac{A_\beta}{1{,}3\ A_\alpha + A_\beta}$$

avec F_β la fraction de phase cristalline β dans le matériau, A_α l'absorbance de la bande de vibration caractéristique de la phase α à 764 cm^{-1}, et A_β l'absorbance de la bande de vibration caractéristique de la phase β à 840 cm^{-1}.

Dans le cas des membranes de filtration en PVDF, nous entrevoyons l'influence que peut avoir le processus de fabrication sur leurs caractéristiques.

II.1.1.2 Structure chimique du PVDF à l'échelle supramoléculaire

Le PVDF possède deux températures de transition vitreuse que nous nommerons T_{g1} et T_{g2}. T_{g1} est caractéristique de la phase amorphe du PVDF et se situe autour de - 40 °C. T_{g2} correspond à la température de transition vitreuse de la phase amorphe contrainte et située à l'interface entre la phase amorphe libre et la phase cristalline et se situe autour de 60 °C. La présence et la position de ce pic est dépendant des conditions de recuit de l'échantillon[69]. La température de fusion T_f du PVDF se situe entre 165 °C et 180 °C selon la régularité de la chaîne et la taille des cristaux[62,67,70,71].

Une analyse thermogravimétrique a montré que le PVDF se décompose à partir de 400 °C, dégradation engendrant la libération de fluorure d'hydrogène[71].

II.1.1.3 Hydrophilie du PVDF

Le PVDF est un polymère de très faible hydrophilie. Son angle de contact avec l'eau est d'environ 82° [72].

Les membranes de filtration d'eau en PVDF possèdent parfois une hydrophilie plus forte que celle du PVDF pur. De nombreux travaux ont porté sur la modification du PVDF dans le but d'augmenter son caractère hydrophile par l'ajout d'additifs par exemple[73,74]. Suite à ces modifications, les propriétés de filtration telles que le flux par exemple ainsi que la résistance au colmatage peuvent être améliorées. Ces modifications sont principalement appliquées dans le cas des membranes d'ultrafiltration.

Dans le cadre de cette étude, nous étudierons le PVDF dense (sous forme de film) mais également deux membranes de filtration en PVDF commercialisées. Il conviendra de les caractériser afin d'évaluer d'éventuelles modifications physico-chimiques lors des essais de vieillissement réalisés.

II.1.2 La dégradation du PVDF en milieu basique

La dégradation du PVDF au contact de solutions basiques (NaOH, LiOH ou encore KOH) a fait l'objet de nombreux travaux depuis les années 1980[75–78]. La dégradation classiquement observée est une réaction de déshydrofluoruration (élimination de HF), accompagnée d'une coloration brune du PVDF[75–77]. Le mécanisme réactionnel de la déshydrofluoruration du PVDF[78,79] est aujourd'hui bien connu et est illustré en Figure A. 16 (schéma réactionnel proposé par Ross et al.[79]).

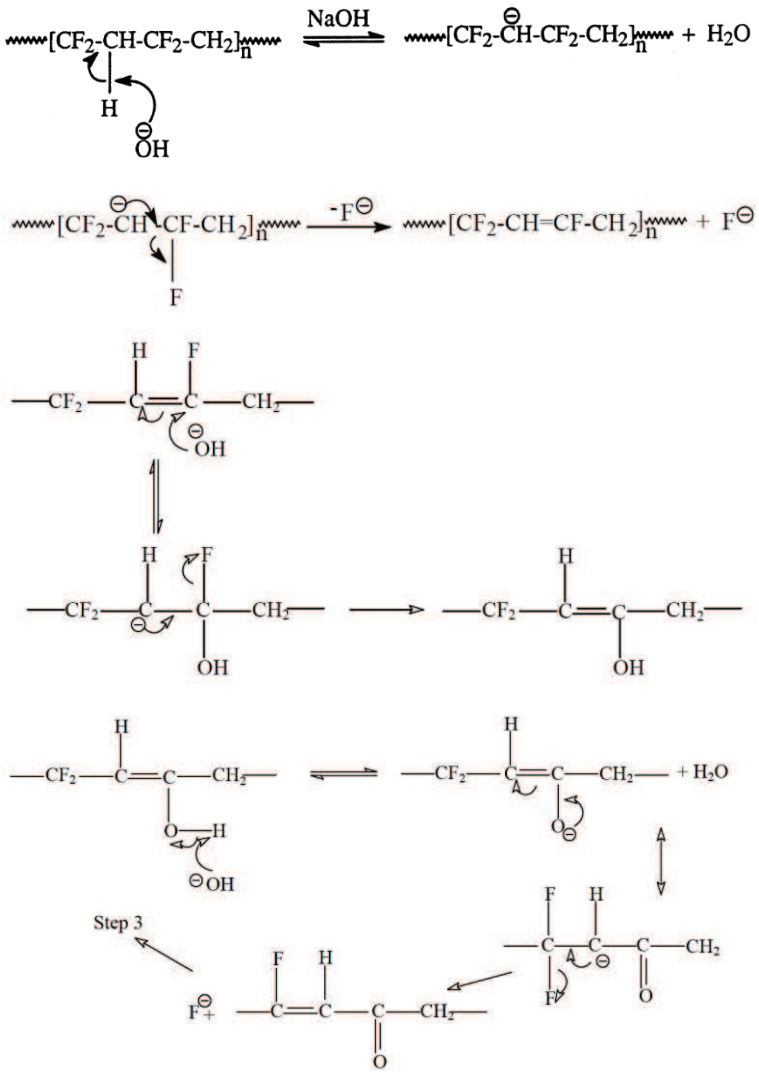


Figure A. 16. Schéma réactionnel entre PVDF et NaOH[79]

Notons que le mécanisme de Ross conduit en principe à une cétone α conjuguée qui devrait se caractériser par un pic intense en IR vers 1680-1700 cm^{-1} ; or les analyses infrarouge montrent seulement la formation de doubles liaisons C=C par l'apparition d'un pic situé autour de 1600 cm^{-1} [78–80] (Figure A. 17). Nous sommes donc tentés de proposer plutôt un mécanisme dans lequel le carbanion initial se stabiliserait en éjectant un ion F^- en α pour former une double liaison. Cette dernière déstabiliserait l'unité monomère voisine et le processus se propagerait en « zip » pour former une

séquence de doubles liaisons conjuguées (polyène). C'est cette séquence qui serait responsable à la fois du pic à environ 1600 cm^{-1} et de l'absorption UV-visible, c'est-à-dire de la couleur brune[76].

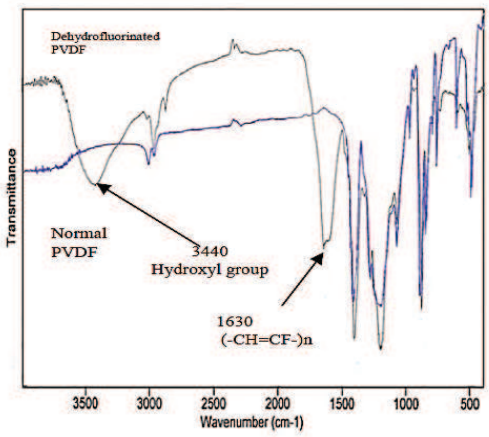


Figure A. 17. Spectre infrarouge du PVDF suite au contact avec NaOH[80]

Les propriétés mécaniques d'un film de PVDF sont altérées par le contact chimique à la soude. Une fragilisation du PVDF apparaît, conduisant à la formation de micro-craquelures lorsque le PVDF est soumis à des sollicitations mécaniques[75,81]. Aussi, l'attaque du PVDF par la soude est augmentée par la formation de micro-cavités lors de sollicitations mécaniques[81].

Les résultats concernant les membranes de filtration en PVDF rejoignent les observations faites au cours des études précédemment citées. Immergées dans une solution d'hydroxyde de sodium, les membranes se fragilisent d'autant plus que la concentration augmente[82] (Figure A. 18).

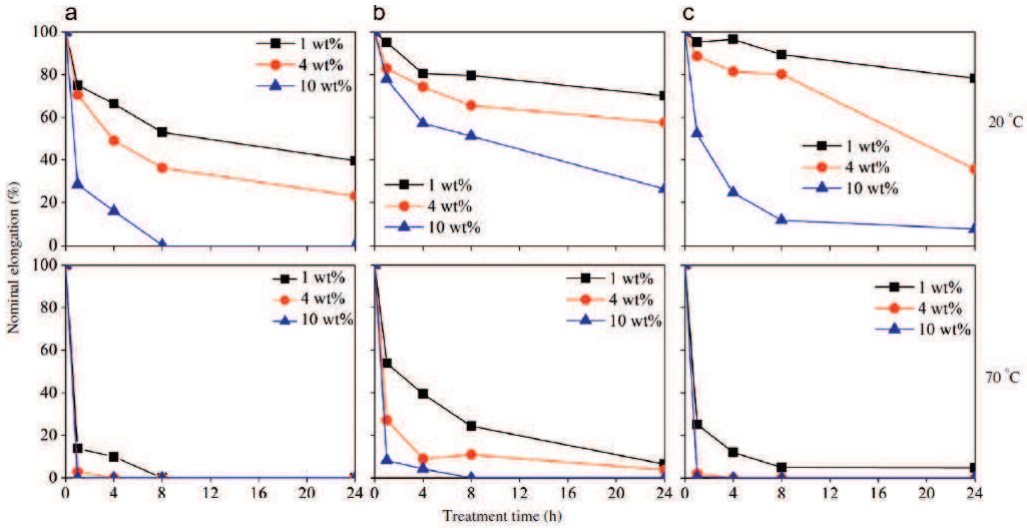


Figure A. 18. Evolution de l'allongement à la rupture de membranes PVDF fabriquées à partir de différentes références de PVDF : (a) Kynar 761, (b) Solef 1015 et (c) Solef 6010, au cours du contact avec NaOH à différentes concentrations et températures[82].

La dégradation du PVDF, lorsqu'il est en contact de solutions basiques telles que NaOH, a été très étudiée et le mécanisme de déshydrofluoruration est désormais bien connu.
Rabuni et al.[61] ont montré qu'à même concentration (0,01 à 0,1 mol.L^{-1}), à 25 °C ou 50 °C, NaOCl avait un effet prodégradant supérieur à NaOH. On peut raisonnablement supposer qu'à la réaction ionique induite par la base forte s'ajoute une dégradation oxydante propre à NaOCl.

Cependant, malgré l'utilisation fréquente d'une solution d'hypochlorite de sodium dans le cas des membranes de filtration, l'interaction entre la solution et le PVDF est encore mal connue. La compréhension des éventuels phénomènes de dégradation permettrait notamment d'établir des conditions optimales d'utilisation pour les membranes de filtration sur site.

II.2 La solution d'hypochlorite de sodium

Son pouvoir oxydant, son efficacité quant à l'élimination du colmatage des membranes[61,83,84], la désinfection des membranes et de l'eau et son prix raisonnable font de la solution d'hypochlorite de sodium une des solutions les plus fréquemment utilisées au cours des processus de lavage des membranes sur site.
La solution de NaOCl présente trois espèces chlorées dont la proportion varie en fonction du pH :

- l'ion hypochlorite (ClO^-),
- l'acide hypochloreux (HClO),
- le dichlore dissous (Cl_2).

L'équilibre acido-basique de la solution repose sur les deux équations suivantes :

$$Cl_{2(aq)} + 2H_2O \leftrightarrow HClO + Cl^- + H_3O^+$$
$$HClO + 2H_2O \leftrightarrow ClO^- + H_3O^+$$

dont les constantes d'équilibre sont respectivement K_1 et K_a.

La proportion de chaque espèce est alors donnée par les équations suivantes :

$$[ClO^-] = 100 \times \frac{10^{(pH-pK_a)}}{1 + 10^{(-pH+pK_1)} + 10^{(pH-pK_a)}}$$

$$[HClO] = 100 \times \frac{1}{1 + 10^{(-pH+pK_1)} + 10^{(pH-pK_a)}}$$

$$\left[Cl_{2(aq)}\right] = 100 \times \frac{10^{(-pH+pK_1)}}{1 + 10^{(-pH+pK_1)} + 10^{(pH-pK_a)}}$$

La détermination de la proportion d'espèces en présence à un pH donné permet d'obtenir un diagramme de prédominance des espèces tel que représenté Figure A. 19.

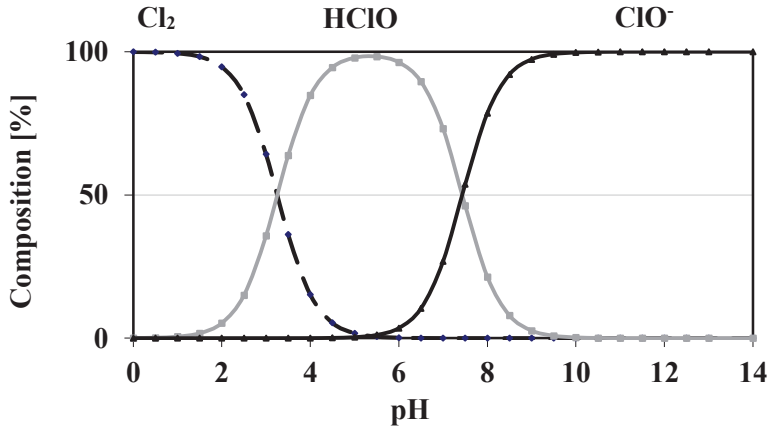


Figure A. 19. Diagramme de prédominance des espèces de la solution de NaOCl en fonction du pH à 40 °C

La solution de NaOCl à pH 6 à 40 °C présente une proportion importante de l'espèce HClO (96,29 %). A ce pH, la décomposition de HClO répond au mécanisme de Epstein et Lewin[85] :

$$HClO \rightarrow OH^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

$$Cl^{\bullet} + HClO \rightarrow OH^{\bullet} + Cl_2$$

Ce qui se résume à : $2HClO \rightarrow 2OH^{\bullet} + Cl_2$

La solution de NaOCl à pH 7,5 possède une composition intermédiaire avec la présence conjointe de l'espèce HClO et de l'espèce ClO^- qui répond au mécanisme de Holst[86] :

$$HClO + ClO^- \rightarrow ClO^{\bullet} + Cl^- + OH^{\bullet}$$

$$OH^{\bullet} + ClO^- \rightarrow ClO^{\bullet} + OH^-$$

$$ClO^{\bullet} + ClO^- + OH^- \rightarrow 2Cl^- + O_2 + OH^{\bullet}$$

Ce qui se résume à : $HClO + 3ClO^- \rightarrow 3Cl^- + ClO^{\bullet} + O_2 + OH^{\bullet}$

La formation de radicaux $OH^{\bullet}$ et $ClO^{\bullet}$ explique le caractère oxydant de la solution vis-à-vis des espèces organiques. Ces radicaux sont en principe susceptibles de réagir avec les matériaux constitutifs des membranes dès lors qu'ils contiennent des liaisons C-H.

Une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) peut être intégrée dans un processus de traitement d'eau à des fins d'élimination de la matière organique notamment en raison de sa capacité à former des radicaux libres $OH^{\bullet}$ et notamment par la photolyse de la solution de H_2O_2 [87] :

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH^{\bullet}$$

La décomposition photocatalytique de la solution de peroxyde d'hydrogène, appelée réaction de Fenton, permet, par l'intermédiaire d'ions métalliques, de former également ces radicaux libres :

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow OH^{\bullet} + OH^{-} + Fe^{3+}$$

D'autres réactions se déroulant selon le même principe mécanistique permettent d'obtenir la formation de ces radicaux. Lee et al.[88] ont résumé différentes étapes d'un exemple de schéma réactionnel (Figure A. 20).

No.	Model reaction	Rate constant at 25 °C	E_a (kJ mol^{-1})
1	$Fe(III) + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot}$	$k_1 = 6.6 \times 10^{-4}$ M^{-1} s^{-1} (pH 2.0, $[Fe(III)]_0$ 0.1 mM, $[H_2O_2]_0$ 10 mM)	126 (Walling and Goosen, 1973)
1.1	$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow FeOH^{2+} + H^+$	$K_1 = 2.9 \times 10^{-3}$ M (Milburn and Vosburgh, 1955)	
1.2	$Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	$K_2 = 7.6 \times 10^{-7}$ M^2 (Milburn and Vosburgh, 1955)	
1.3	$2Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	$K_3 = 0.8 \times 10^{-3}$ M (Knight and Sylva, 1975)	
1.4	$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe(HO_2)^{2+} + H^+$	3.1×10^{-3} M (Gallard et al., 1999)	
1.5	$FeOH^{2+} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe(OH)(HO_2)^+ + H^+$	2.0×10^{-4} (Gallard et al., 1999)	
1.6	$Fe(HO_2)^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot}$	2.7×10^{-3} s^{-1} (de Laat and Gallard, 1999)	
1.7	$Fe(OH)(HO_2)^+ \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} + OH^-$	2.7×10^{-5} s^{-1} (de Laat and Gallard, 1999)	
2	$Fe(III) + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\cdot}OH$	–	11.4 (this study)
2.1	$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\cdot} + H^+$		
2.2	$Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\cdot}OH$		
2.3	$Fe_2(OH)_2^{4+} + h\nu \rightarrow Fe(III) + Fe^{2+} + {}^{\cdot}OH$		
3	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(III) + {}^{\cdot}OH + OH^-$	$k_3 = 63.0$ M^{-1} s^{-1} (Walling and Goosen, 1973)	39.5 (Hardwick, 1957)
4	$Fe^{2+} + {}^{\cdot}OH \rightarrow Fe(III) + OH^-$	$k_4 = 3.2 \times 10^8$ M^{-1} s^{-1} (Hardwick, 1957)	9 (Christensen and Sehested, 1981)
5	$H_2O_2 + {}^{\cdot}OH \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O$	$k_5 = 3.3 \times 10^7$ M^{-1} s^{-1} (Christensen and Sehested, 1981)	14 (Christensen et al., 1982)
6	$Fe^{2+} + HO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot-} \rightarrow Fe(III) + H_2O_2$	$k_6 = 1.2 \times 10^6$ M^{-1} s^{-1} (pH 2.0)	42 (Rush and Bielski, 1985)
6.1	$Fe^{2+} + HO^{2\cdot} \rightarrow Fe(HO_2)^{2+}$	1.2×10^6 M^{-1} s^{-1} (Jayson and Parsons, 1972)	
6.2	$Fe^{2+} + O_2^{\cdot-} + H^+ \rightarrow Fe(HO_2)^{2+}$	1.0×10^7 M^{-1} s^{-1} (Rush and Bielski, 1985)	
7	$Fe(III) + HO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot-} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + (H^+)$	$k_7 = 8.1 \times 10^4$ M^{-1} s^{-1} (pH 2.0)	33 (Lee et al., 2003)
7.1	$Fe^{3+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$<2 \times 10^3$ M^{-1} s^{-1} (Rush and Bielski, 1985)	
7.2	$Fe^{3+} + O_2^{\cdot-} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	5×10^7 M^{-1} s^{-1} (Rothschild and Allen, 1958)	
8	${}^{\cdot}OH + pCBA \rightarrow Products$	$k_8 = 5.3 \times 10^9$ M^{-1} s^{-1} (Shamdasani and Rao, 1974)	12.6 (Elliot et al., 1990)
9	${}^{\cdot}OH + t\text{-}BuOH \rightarrow R^{\cdot}$	$k_9 = 6.6 \times 10^8$ M^{-1} s^{-1} (Elliot and Simsons, 1984)	10 (Elliot and Simsons, 1984)
10	$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$	$k_{10} \approx 10^9$ M^{-1} s^{-1} (Schuchmann and von Sonntag, 1979)	12.6 (Elliot et al., 1990)
11	$RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \rightarrow [RO_2\text{–}O_2R] \rightarrow Products$	$k_{11} \approx 10^9$ M^{-1} s^{-1} (Schuchmann and von Sonntag, 1979)	12.6 (Elliot et al., 1990)
12	$Products + {}^{\cdot}OH \rightarrow Products$	$k_{12} \approx 10^9$ M^{-1} s^{-1}	12.6 (Elliot et al., 1990)

Figure A. 20. Mécanisme réactionnel du système $h\nu$/Fe(III)/H_2O_2[88]

La solution de peroxyde d'hydrogène possède donc un pouvoir oxydant fort en raison de sa capacité à former des radicaux libres $OH^{\bullet}$.

Partant de l'hypothèse que les radicaux hydroxy sont responsables de la dégradation des membranes de filtration en polysulfone, les travaux de Causserand et al.[89] ont notamment utilisé ce principe de catalyse de réaction par des ions métalliques pour former des radicaux $OH^{\bullet}$ appliqué cette fois à la solution de NaOCl afin d'étudier la dégradation des membranes en polysulfone par mécanisme radicalaire. D'autres nombreuses études ont porté sur le comportement des membranes de filtration au contact de la solution d'hypochlorite de sodium et font l'objet de la partie suivante.

II.3 Vieillissement en milieu chloré

II.3.1 Dégradation des membranes de filtration

L'utilisation des membranes constituées d'acétate de cellulose[90], de polysulfone[91,92,89], de polyéthersulfone[93–95] ou encore de polyamide[96] depuis de nombreuses années explique que les principales études de dégradation à travers la littérature portent sur ces membranes. Ces travaux se sont particulièrement penchés sur la dégradation de ces membranes provoquée par la solution d'hypochlorite de sodium. A titre d'exemple, le polysulfone subit un phénomène de coupure de chaînes causé par l'action des radicaux $OH^{\bullet}$ présents en solution. Ce phénomène engendre une perte des propriétés mécaniques de la membrane : jusqu'à 80 % de perte d'allongement à la rupture selon les travaux de Rouaix et al.[91] (Figure A. 21).

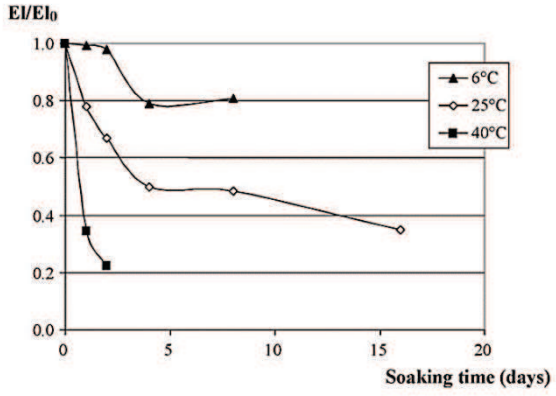


Figure A. 21. Evolution de l'allongement à la rupture d'une membrane en polysulfone au cours du séjour dans NaOCl à 100 ppm à différentes températures[91]

La fragilisation des membranes est également observée dans le cas des membranes en polyéthersulfone[93,94,97]. Selon les relations structure-oxydabilité des matériaux organiques[98], les polysulfones et les polyéthersulfones ne contiennent que des liaisons C-H relativement fortes (méthyles

et aryles) et devraient donc être relativement peu réactifs. Ce n'est par contre pas le cas des polymères hydrophiles utilisés comme additifs dans les membranes ; ces polymères comportent généralement des C-H aliphatiques secondaires ou tertiaires réactifs vis-à-vis de radicaux libres.

Pellegrin et al.[95] ont en effet montré que l'additif (PVP) ou ses produits de dégradation sont à l'origine de la réaction d'oxydation du polyéthersulfone. La solution de NaOCl engendre les plus importantes modifications pour des pHs situés entre 7 et 8.

Dans ce cas, la présence d'additif représente un point faible pour la stabilité chimique de la membrane dans ces conditions. Chaque élément constitutif de la membrane est susceptible de se dégrader chimiquement au contact de NaOCl, à l'image de PVP dont la dégradation au contact de NaOCl est décrite par Wienk et al.[99]. Ces auteurs partent de l'hypothèse que dans les solutions de NaOCl, l'espèce radicalaire principale serait l'hydroxyl $OH^{\bullet}$ dont on connaît la réactivité très élevée. $OH^{\bullet}$ arracherait l'hydrogène porté par le carbone tertiaire et le macroradical qui en résulterait se stabiliserait par coupure β, donnant lieu à une coupure de chaînes ou réagirait avec l'oxygène pour amorcer une chaîne de réactions qui conduirait également à une coupure de chaînes (Figure A. 22). Le PVP se dégraderait ainsi en fragments de plus en plus courts, facilement éliminés par dissolution dans le bain[90,95].

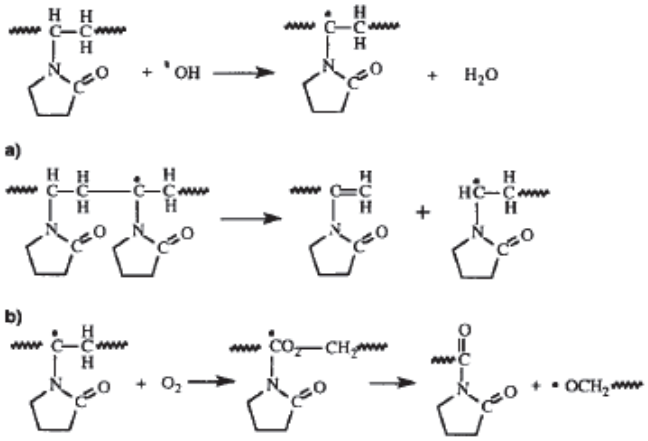


Figure A. 22. Schéma réactionnel entre PVP et $OH^{\bullet}$ [99]

D'après ces mêmes auteurs, en milieu basique, on aurait hydrolyse baso-catalysée du groupement amide avec ouverture du cycle mais sans coupure de chaîne (Figure A. 23).

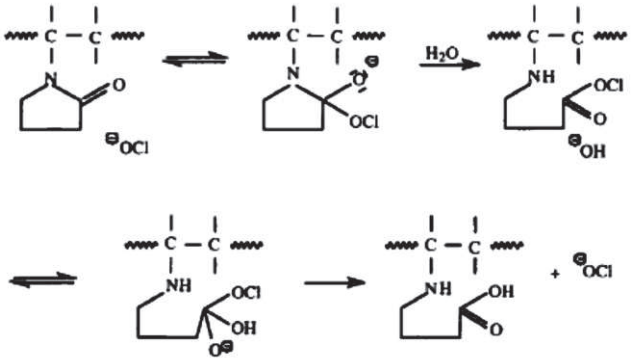


Figure A. 23. Schéma réactionnel entre PVP et ClO^- [99]

La prise en compte de la dégradation de chaque élément constitutif des membranes est nécessaire pour la compréhension des mécanismes de dégradation de celles-ci.

Le vieillissement des membranes PES/PVP au contact de la solution d'hypochlorite de sodium constitue un thème de recherche qui a intéressé quelques équipes de recherche ces deux dernières décennies. Il devient désormais clair que le vieillissement de membranes d'ultrafiltration au contact d'hypochlorite de sodium induit un certain nombre de modifications des membranes :

- une augmentation de la perméabilité de la membrane,
- une augmentation de la taille des pores,
- un colmatage par les protéines plus important,
- un phénomène de coupures de chaînes.

Ces faits ont été observés par plusieurs auteurs, mais n'ont jamais été vraiment mis en relation. Cette mise en relation n'est pas toujours simple et conduit souvent à des incohérences. En particulier, quelques études ont montré des relations contradictoires sur l'évolution de la taille des pores et son impact sur les propriétés de sélectivité de ces membranes.

Ainsi, Wienk et al.[99] ont été les premiers à montrer une augmentation de la perméabilité à l'eau d'une membrane PES/PVP en contact avec une solution de NaClO. Parallèlement, ils observent que la rétention à des traceurs (BSA) de ces membranes n'évolue pas au cours du vieillissement et reste élevée (90 %). Ils en concluent que la structure poreuse de la membrane doit subir des modifications au contact de NaClO entrainant une augmentation de la perméabilité, mais que ces modifications sont mineures.

Un résultat similaire est mis en évidence par Qin et al.[100], qui montrent que la perméabilité à l'eau d'une membrane à base de PES/PVP est multiplié par 5 après un traitement avec de la NaClO. Ils montrent de plus que la rétention à des sondes PVP des membranes traitées est inférieure à celle de la membrane non traitée, alors que le taux de rétention aux BSA n'évolue pas. Les auteurs proposent d'expliquer cela par le fait que la distribution des tailles de pores devient plus étroite au contact de

NaClO : les petits pores responsables de la rétention de la PVP deviennent plus grands alors que les grands pores, responsables de la rétention des BSA, ne subissent pas de modifications. Une augmentation des tailles de pores sur la paroi interne est effectivement observée (Figure A. 24). Cette augmentation de taille de pores est attribuée, par les auteurs, au départ de l'additif PVP.

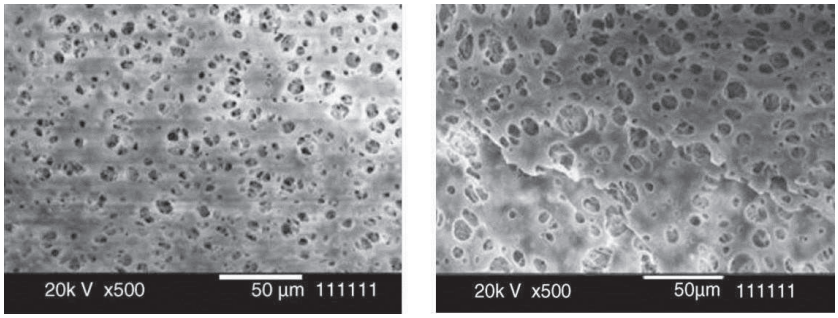


Figure A. 24. Surface interne de la membrane avant traitement (à gauche) et après traitement au NaOCl (à droite)[100]

Arkhangelsky et al.[93] ont montré que le contact avec l'eau de Javel conduisait à l'élargissement des pores sur la peau sélective de la membrane, comme le montrent les images obtenues par AFM (Figure A. 25). Parallèlement, ils mesurent une augmentation de la perméabilité de la membrane.

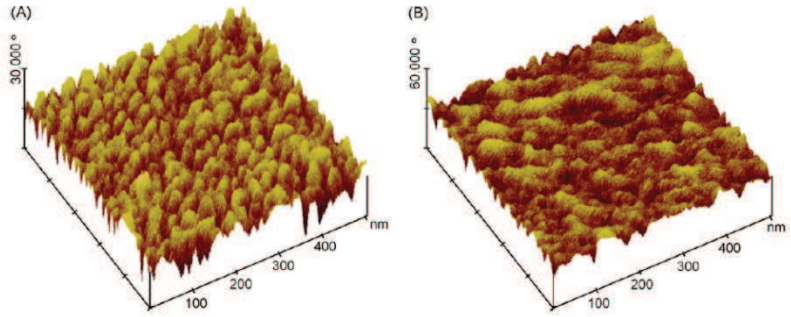


Figure A. 25. Images AFM de la peau sélective de la membrane en PES avant traitement (à gauche) et après traitement au NaOCl (à droite)[93]

Les résultats concernant la sélectivité de la membrane sont contrastés, car les auteurs observent une augmentation de la rétention aux dextranes, BSA, molécules de PEG, mais une réduction de la rétention aux virus. Les auteurs expliquent cela par le fait que le contact avec le NaClO induit une modification chimique de la membrane qui présente des capacités d'adsorption plus grandes. Ainsi, les performances de sélection de la membrane sont le résultat des modifications structurales de la porosité des membranes, mais également de la modification chimique du polymère qui constitue la membrane.

Levistky et al.[83] effectuent sur des membranes PES/PVP natives et vieillies au contact de NaClO des mesures d'angle de contact, en déposant une goutte d'eau sur la surface de la membrane. Ils établissent une corrélation linéaire entre l'angle de contact et la quantité de protéines colmatée : plus l'angle de contact est grand, plus la rétention est faible. Ils concluent que le mécanisme de rétention est

de l'adsorption gouvernée par de l'hydrophilie et n'a rien avoir avec des modifications de tailles de pores. D'ailleurs, ils supposent que les augmentations de taille de pores mesurées par certains auteurs sont des artefacts de mesure liés à la méthode utilisée (aucune ne permettant d'accéder directement à la distribution de taille de pores). En conclusion, le contact avec NaClO rend la membrane plus hydrophile, par oxydation des groupes polymères finaux, ou d'additifs présents initialement dans la membrane.

De manière identique, Pellegrin et al.[101] observent que la propension au colmatage des membranes PES/PVP est fortement modifiée après contact avec du NaClO. En particulier, alors que le colmatage par les dextranes est inexistant avant vieillissement, il devient important après, expliquant ainsi l'augmentation de la rétention malgré l'élargissement des pores par ailleurs observé. Cette modification de comportement au colmatage rend difficile l'interprétation des tests de perméabilité et de sélectivité. Les auteurs mettent alors en place un protocole minimisant le colmatage durant les tests de sélectivité, de manière à mesurer des sélectivités intrinsèques à la membrane. Enfin, pour essayer de proposer un scénario sur l'évolution de la taille des pores et établir un lien avec les propriétés de sélectivité des membranes, les auteurs proposent une approche originale : à partir d'une distribution de taille de pores monomodale (loi log-normal), les auteurs remontent à l'expression de la perméabilité de la membrane et de la rétention. Par méthode inverse, ils retrouvent la distribution de taille de pores qui permet d'obtenir un bon accord entre les valeurs de sélectivité mesurées et celles obtenues par le calcul. Cette approche permet de proposer le scénario d'évolution de la distribution des tailles de pores suivant : au cours du vieillissement, on assiste à l'augmentation des pores de petite taille (appartenant à la couche sélective) et à une diminution de leur nombre. Parallèlement, une deuxième population de pores apparait (de taille plus grande) et est assimilable à des défauts dont la dimension augmente avec le vieillissement, qui naissent de la fusion de pores initialement présents au moment où PVP est éliminé de la membrane.

Ces études menées sur une vingtaine d'années ont permis de mieux comprendre le comportement des membranes PES/PVP au contact de NaClO. Elles ont mis en avant toute la difficulté d'interpréter les tests de sélectivité, qui dépendent non seulement de l'évolution au cours du vieillissement de la porosité de la membrane, mais également de l'évolution de l'affinité chimique entre le polymère constitutif de la membrane et la sonde.
Ces études ont de plus montré les limites des méthodes de mesure de porosité. En particulier, aucune méthode directe ne permet d'accéder à la distribution de taille de pores. Un couplage astucieux entre des mesures et un modèle analytique de perméabilité a permis de proposer un scénario d'évolution de taille de pores. Une telle approche gagnerait à être développée pour du PVDF.

La littérature portant sur le vieillissement des membranes PVDF au contact de l'eau de Javel est plus rare et relativement récente (moins de 5 ans)[61,83,102–105]. L'analyse de la littérature à ce sujet permet d'apporter des informations sur la dégradation de ces membranes.

II.3.2 Les membranes de filtration en PVDF

II.3.2.1 Structure chimique des membranes PVDF

La structure chimique des membranes PVDF est susceptible d'évoluer (i) en termes de composition et (ii) en termes de modification du PVDF lui-même.

Concernant le premier point, la majorité des membranes étudiées possèdent un voire plusieurs agents hydrophiles. La plupart des études montrent que l'additif présent dans les membranes PVDF tend à être éliminé au cours du contact chimique avec NaOCl[61,102,104,105]. Par exemple, Puspitasari et al.[102], qui s'intéressent au vieillissement des membranes de PVDF et PVP, mettent en évidence la disparition de l'additif hydrophile par une analyse infrarouge (Figure A. 26).

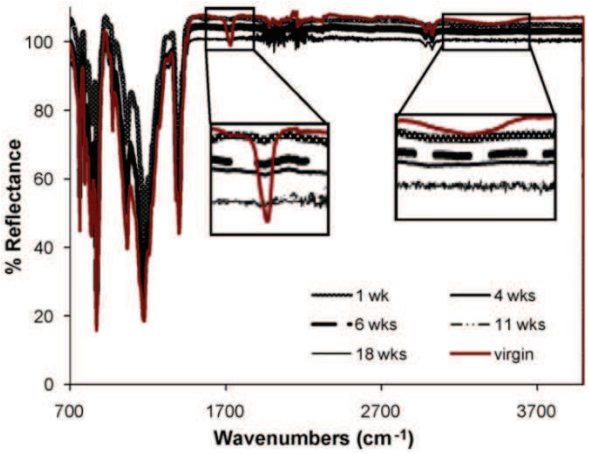


Figure A. 26. Spectres infrarouge d'une membrane PVDF/agent hydrophile au cours du contact chimiques avec NaOCl (1 %)[102]

Notons que l'additif identifié par les auteurs est PVP. Le pic associé à l'additif est situé à 1730 cm^{-1} ce qui correspond à un groupement carbonyle mais n'est pas caractéristique de l'amide de PVP qui se situe généralement autour de 1660 cm^{-1}. Quelle que soit la nature de l'additif présent, son élimination n'est pas sans conséquences pour les propriétés des membranes PVDF.

Initialement ajoutés à la membrane PVDF, les additifs ont pour rôle d'augmenter son caractère hydrophile et ainsi favoriser le passage de l'eau. Puspitasari et al.[102] montrent tout d'abord que l'élimination de l'additif engendre une diminution du caractère hydrophile de la membrane. Cette observation, également faite par d'autres auteurs[61,104,105], est cohérente dans la mesure où le PVDF est très peu hydrophile. Les conséquences associées à cette évolution seront présentées au cours du § II.3.2.3 de ce chapitre.

Les auteurs montrent également que la taille des pores de la membrane PVDF diminue après deux semaines de contact chimique avec NaOCl (1 %), période à partir de laquelle l'additif a totalement disparu de la membrane. Cette diminution est attribuée au processus d'élimination de l'additif.
Au-delà des deux semaines de contact chimique, la taille des pores augmente pour atteindre une valeur supérieure à la valeur initiale. L'hypothèse proposée explique que la destruction de l'additif aurait laissé des espaces vides dans la membrane induisant une augmentation de la porosité.
Notons que ces travaux mettent en avant une fluctuation des paramètres étudiés, principalement au cours des premières semaines de contact chimique, et plus précisément pendant la période d'élimination de l'additif. Au-delà de la variabilité de la taille des pores, l'évolution de l'angle de contact est également non monotone ce qui semble être une conséquence directe de la perte de l'additif. Or, l'hydrophilie tend à augmenter de nouveau une fois l'additif éliminé.
Un comportement en deux étapes est proposé. La première étape correspondrait à l'élimination de l'additif de la membrane. La seconde étape correspondrait à la dégradation du PVDF lui-même au contact de NaOCl induisant une augmentation du caractère hydrophile.
Ces travaux montrent que la solution d'hypochlorite de sodium modifie chimiquement la membrane PVDF : élimination de l'additif et modification de la structure chimique du PVDF. Cependant, aucun mécanisme de dégradation du PVDF n'est proposé pour expliquer ces dernières modifications.

Hajibabania et al.[104] ont étudié une membrane PVDF possédant deux additifs. Les auteurs observent également une disparition des additifs au contact de NaOCl, d'autant plus prononcée que la solution est concentrée. Comme pour les auteurs précédents, la taille des pores de la membrane évolue suite à l'élimination des additifs : un élargissement des pores est observé.
De même que Puspitasari et al., les auteurs observent une évolution de la structure chimique du PVDF de la membrane. La température de dégradation du PVDF de la membrane est située entre 500 °C et 560 °C (analyse en TGA, ThermoGravimetric Analysis). Au contact de NaOCl, la température maximum de perte de masse de la membrane augmente sensiblement, ce qui traduirait un phénomène de réticulation du PVDF. Avec l'augmentation de la concentration en NaOCl, le pic de perte de masse tend à se déplacer vers des températures inférieures, laissant entrevoir un phénomène de scissions de chaînes. Ce dernier phénomène peut être confirmé par la diminution constatée des propriétés mécaniques de la membrane, et d'autant plus avec l'augmentation de la concentration en NaOCl.
Cette étude montre que le PVDF de la membrane subit des modifications de sa structure chimique au contact de NaOCl. Des phénomènes de réticulation et de coupures de chaînes semblent conjointement se produire. Une analyse en chromatographie d'exclusion stérique permettrait de vérifier et quantifier ces phénomènes, ce qui n'a, à ce jour, pas été étudié dans le cas des membranes PVDF au contact de NaOCl.

Wang et al.[103] ont étudié l'efficacité de NaOCl sur le décolmatage d'une membrane PVDF. Le caractère hydrophile de la membrane PVDF augmente suite aux lavages. Ce phénomène serait principalement lié aux résidus de colmatage sur la membrane, mais une potentielle contribution de la modification du PVDF n'est pas exclue par les auteurs. Le colmatage apporte une contribution à ne pas négliger dans l'étude du comportement des membranes PVDF. Par exemple, celui-ci peut avoir un effet bénéfique : Hajibabania et al.[104] concluent que l'effet de NaOCl sur la membrane PVDF est moindre lorsque la membrane est colmatée car cette dernière n'est pas en contact direct avec la solution oxydante.

Dans le cadre de notre travail, nous ne nous focaliserons pas sur l'effet du colmatage des membranes. Pour comprendre l'effet du colmatage et plus largement le comportement des membranes en conditions réelles d'utilisation, il convient en premier lieu d'étudier de façon isolée l'effet des solutions de lavage telles que NaOCl sur les membranes PVDF.
La littérature nous apprend que les membranes PVDF sont loin d'être inertes face à la solution de NaOCl qui semble en modifier la structure chimique. Cependant, cette dernière est essentiellement étudiée à l'échelle moléculaire et mériterait d'être élargie notamment par des analyses en chromatographie d'exclusion stérique qui approfondiraient la compréhension de l'évolution des propriétés mécaniques des membranes (scissions de chaînes et/ou réticulation).

Les travaux portant sur l'effet de la solution de NaOCl sur les membranes PVDF sont principalement réalisées à des pHs basiques. L'effet du pH de la solution de NaOCl et par conséquent des différentes espèces en présence sur la dégradation des membranes PVDF n'est pas étudié à travers la littérature contrairement aux travaux réalisés sur les membranes en polysulfone et polyéthersulfone. Ces différentes pistes complémentaires seront approfondies au cours de notre travail.

II.3.2.2 Propriétés mécaniques des membranes PVDF

L'allongement à la rupture est le principal paramètre suivi au cours du contact chimique. Celui-ci tend à diminuer avec le temps d'exposition avec la solution d'hypochlorite de sodium[61,104]. Une diminution de l'allongement à la rupture de 35 % est observée pour une membrane PVDF contenant un additif au contact d'une solution de NaOCl à 0,1 M à 50 °C après un contact de 60 minutes[38]. Bien que ces résultats révèlent une modification de la chaîne principale du PVDF suite à l'attaque chimique, la membrane n'atteint pas un état fragile.

Pour qu'il y ait modification des propriétés mécaniques, il faut qu'il y ait soit transfert de masse (perte de plastifiants par exemple), soit transfert de phase (cristallisation par exemple), soit modification du squelette macromoléculaire (coupure ou soudure de chaînes). A basse température, en l'absence de plastifiants, seul ce dernier type de processus est susceptible d'intervenir. A conversion modérée, il altère peu les propriétés élastiques mais modifie les propriétés à la rupture. Les coupures entraînent la

fragilisation sans augmentation de contrainte à la rupture car elles détruisent le réseau d'enchevêtrements permettant l'étirage des chaînes. Les soudures (réticulation) entraînent aussi une fragilisation car elles se traduisent par une augmentation de la contrainte au seuil de plasticité de sorte que la déformation plastique est de moins en moins compétitive relativement à la rupture fragile. Cependant, dans ce cas, la diminution d'allongement à la rupture est accompagnée d'une augmentation de la contrainte à la rupture, ce qui permet de différencier coupures et soudures à condition qu'elles ne coexistent pas.

Certains auteurs évoquent des phénomènes de coupures de chaînes ou de réticulation supposés accompagner la réaction de déshydrofluoruration du PVDF[82].
Si la coupure de chaînes résulte exclusivement du réarrangement du macroradical tertiaire par scission β (Figure A. 22), on a vu qu'une double liaison se forme à chaque acte de coupure. On s'attend par conséquent à trouver une relation linéaire entre la concentration en doubles liaisons et l'inverse de la masse molaire. Les doubles liaisons sont alors des produits et non des précurseurs de la coupure. Par contre les doubles liaisons peuvent être des précurseurs de la réticulation via des réactions d'addition des macroradicaux ; par ailleurs si l'on peut imaginer l'existence d'un processus de réticulation résultant de phénomènes d'addition sur des doubles liaisons, on ne voit pas comment ces dernières pourraient être les précurseurs de coupures de chaînes.

Au cours de notre travail, nous tenterons de contribuer à la compréhension de ces phénomènes en mettant en relation l'évolution de la structure chimique et les modifications des propriétés mécaniques (coordonnées à la rupture et au seuil de plasticité, module d'élasticité).

II.3.2.3 Conséquences de l'évolution de l'hydrophilie

Il y a au moins deux façons de définir l'hydrophilie d'un matériau. La première est fondée sur les propriétés de surface (tension de surface, angle de contact, mouillabilité…). Ces propriétés sont régies par la structure de la couche superficielle de l'échantillon (solide). On parle d'hydrophobie lorsque la surface du matériau exerce une répulsion sur l'eau liquide, laquelle a tendance à se rassembler en gouttes plutôt qu'à s'étaler sur la surface. Le polyéthylène, le PTFE, sont naturellement hydrophobes.
La deuxième façon de définir l'hydrophilie se base sur la miscibilité du matériau avec l'eau ou si l'on préfère la solubilité de l'eau dans le matériau.
Quelle que soit la définition, l'hydrophilie est en général liée à la présence de groupements polaires dans le matériau, sachant que les groupements polaires capables d'être donneurs dans des liaisons hydrogène (acides, alcools, amides…) sont plus hydrophiles que les groupements polaires seulement accepteurs (cétones, esters, éthers, etc.). La différence entre les deux types de définition réside dans le fait que dans la seconde, le concept d'hydrophobie n'a pas grand sens : on peut parler de polymères peu ou très peu hydrophiles dans le cas du PE ou du PTFE par exemple.

Une méthode de mesure de l'hydrophilie liée à la première définition consiste à effectuer des mesures d'angle de contact, et est, à notre connaissance, la plus souvent utilisée dans le cas des membranes. Elle peut poser des problèmes liés à la géométrie des surfaces ou à l'hétérogénéité des matériaux[83]. La deuxième méthode pose également des problèmes liés à la forte surface spécifique des membranes et à la difficulté de faire la part de l'adsorption (à la surface des pores) et l'absorption (dans la masse). Une transformation donnée de la structure chimique fait cependant varier l'hydrophilie dans le même sens quelle que soit la méthode de mesure.

En ce qui concerne le PVDF, on a fait un certain nombre d'observations[61,102,104] qui ont été synthétisées par Rabuni et al.[61]. Lorsque le PVDF ne comporte pas de traitement par additif hydrophile, le vieillissement affecte seulement le polymère de base et se traduit par l'incorporation de défauts de structure plus ou moins polaires : l'hydrophilie a alors tendance à augmenter. Lorsque le polymère contient des additifs hydrophiles, ceux-ci sont rapidement détruits et l'hydrophilie diminue dans un premier temps. Cependant, après disparition totale de l'additif, le phénomène prédominant est le greffage de groupements polaires au PVDF et l'on peut observer la réaugmentation de l'hydrophilie (§ II.3.2.1 de ce chapitre). La variation du caractère hydrophile de la membrane engendre des conséquences sur les propriétés d'utilisation des membranes PVDF, et notamment la résistance hydraulique de la membrane (R_m) (Figure A. 27).

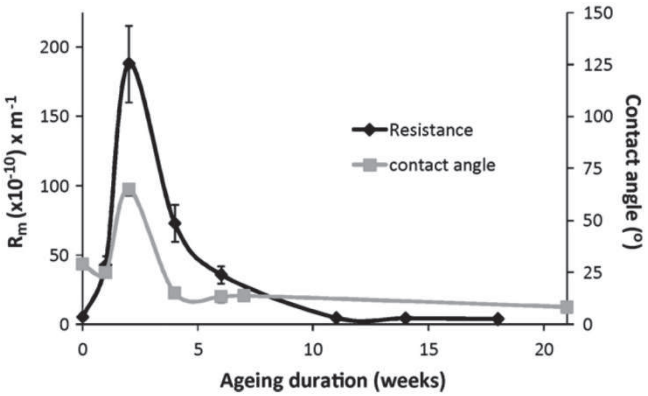


Figure A. 27. Evolution de l'angle de contact et de la résistance au cours du contact chimique avec NaOCl (1 %)[98]

Le rôle initial des additifs est ici démontré : leur présence tend à favoriser le passage de l'eau à travers la membrane (résistance hydraulique faible). Leur disparition au cours des deux premières semaines de contact chimique réduit la capacité de la membrane à filtrer à l'eau (augmentation de la résistance). Alors que la dégradation du PVDF des membranes doit en principe être évitée pour ne pas détériorer certaines propriétés des membranes (propriétés mécaniques par exemple), elle peut parfois être bénéfique. Lorsque le PVDF se dégrade, l'hydrophilie de la membrane augmente et la résistance hydraulique atteint des valeurs proches de l'état initial, c'est-à-dire avant l'élimination des additifs.

Cependant, il serait un peu hâtif de conclure à une simple relation quasi linéaire entre l'hydrophilie et la résistance hydraulique de la membrane. La géométrie de surface peut également influencer les mesures d'angles de contact. Un autre paramètre doit donc être intégré dans cette relation : l'évolution de la porosité des membranes au cours du vieillissement.

II.3.2.4 Conséquences de l'évolution de la porosité

La morphologie des membranes de filtration est complexe. Nous avons vu au cours du paragraphe I.2.4 que les paramètres liés au mode de fabrication peuvent fortement influer sur la porosité des membranes. C'est notamment cette dernière qui rend possible le passage de l'eau à travers la membrane ; le suivi de son évolution est donc primordial et les éventuelles conséquences associées doivent être connues pour comprendre et anticiper le comportement des membranes sur site.

Au contact de la solution d'hypochlorite de sodium, Abdullah et al.[105] montrent que la porosité de la membrane PVDF évolue (Figure A. 28).

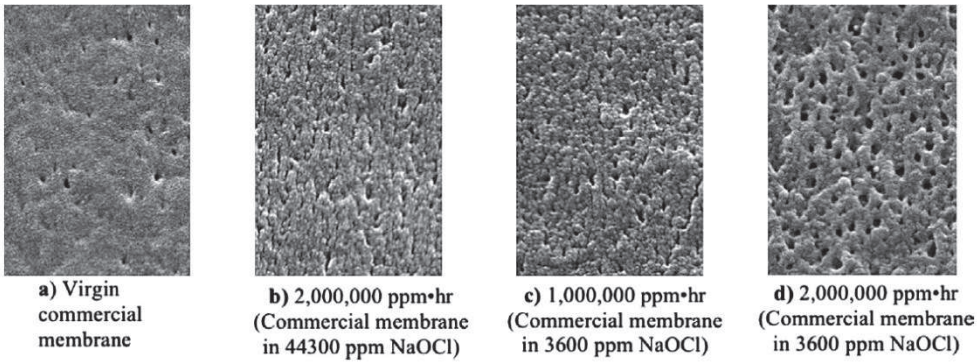


Figure A. 28. Images MEB d'une membrane PVDF/additif (a) native et (b, c et d) au contact de NaOCl à différentes concentrations et temps d'exposition[105]

L'élargissement de la taille des pores est fréquemment observé[102,104,105]. Cet élargissement a pu être mis en évidence par des analyses locales (peau sélective) et globales (ensemble de la membrane). Puspitasari et al.[102] montrent que l'évolution de la taille des pores de la membrane PVDF fluctue au cours du contact chimique avec NaOCl (Figure A. 29).

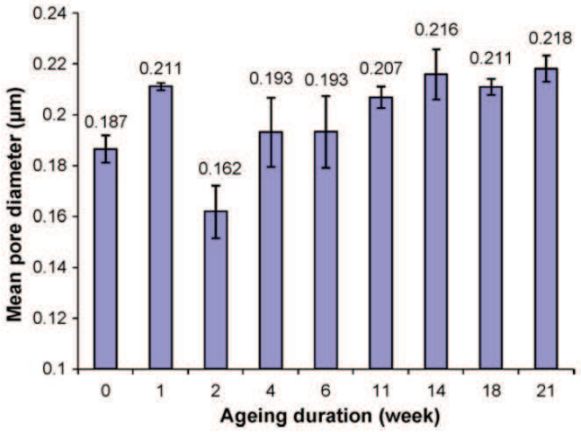


Figure A. 29. Taille moyenne des pores de la membrane PVDF au cours de l'exposition avec NaOCl[98]

La diminution constatée au cours des deux premières semaines de contact chimique est associée à l'élimination de l'additif de la membrane. La réaugmentation de la taille des pores est expliquée par les espaces vides laissés suite à l'élimination de l'additif. La relation entre l'évolution de la taille des pores (Figure A. 29) et la résistance de la membrane (Figure A. 27) peut être envisageable.

Le taux de rétention des membranes est affecté par l'évolution de la porosité des membranes. Un élargissement des pores entraine systématiquement une diminution du taux de rétention des membranes PVDF[83,104,105]. La membrane devient moins sélective et les conséquences sur la qualité de l'eau produite peuvent alors être néfastes : la quantité de virus et bactéries dans l'eau filtrée (côté perméat) est plus important.

Abdullah et al.[105] proposent de mettre en relation l'évolution de la porosité avec les modifications des propriétés mécaniques de la membrane. L'élargissement de la taille des pores conduirait à avoir moins de matière au cœur de la membrane, ce qui tendrait à diminuer l'aire de la section tractée (représentée par la matière, c'est-à-dire les murs des pores) et expliquerait la diminution constatée des propriétés mécaniques de la membrane.

Les méthodes d'analyse fournissent des paramètres complémentaires quant à la caractérisation de la porosité des membranes. Cependant, l'étude de son évolution est délicate. Elle peut concerner la peau sélective, le cœur de la membrane voire les deux.

Au cours des travaux présentés dans ce manuscrit, nous sélectionnerons les paramètres les plus pertinents pour notre étude et proposerons une première approche d'une méthode de caractérisation de la porosité des membranes par AFM (Chapitre B, § III.1.5.5).

III. CONCLUSION

La littérature nous apprend que les membranes PVDF ne restent pas inertes face à la solution de NaOCl : la structure chimique, les propriétés mécaniques et d'hydrophilie ainsi que les propriétés opérationnelles (résistance, sélectivité) des membranes sont modifiées. Des pistes de mécanismes de dégradation des membranes PVDF ont pu être relevées. L'effet prodégradant de NaOCl est supérieur à celui de NaOH, ce qui laisse supposer qu'à la réaction ionique induite par OH^-, une dégradation oxydante propre à NaOCl se produit. Cependant, la littérature ne rapporte pas d'étude portant sur l'effet des différentes espèces réactives de NaOCl sur la dégradation des membranes PVDF.
Les travaux portent principalement sur l'effet de solutions de NaOCl à pH basique (> 10), c'est-à-dire en présence d'ions hypochlorite (ClO^-) uniquement. Aux pHs plus faibles, c'est-à-dire en présence d'autres espèces réactives ($OH^\bullet$, $Cl^\bullet$ et $ClO^\bullet$), la dégradation du PVDF n'a encore jamais été étudiée.

La littérature nous apprend également que tous les composants des membranes sont susceptibles d'être modifiés par l'hypochlorite de sodium : le PVDF et les additifs. Bien que la contribution de la dégradation de chacun ait pu être mise en évidence à travers l'évolution de l'hydrophilie[102], il devient plus délicat de l'attribuer aux autres modifications observées (comme les propriétés mécaniques par exemple). Or, aucun travail ne porte sur l'étude de membranes PVDF sans additif dans des conditions « idéales » (i.e. sans colmatage) pour l'interprétation de l'effet de NaOCl.
La disponibilité de membranes PVDF sans additif sur le marché des technologies membranaires rend l'étude de leur comportement en milieu chloré légitime. De plus, elle permettrait de disposer d'un comportement-référence lors de l'étude de la dégradation de membranes PVDF possédant des additifs (au moins à l'échelle du matériau).

Enfin, la connaissance du comportement des membranes en polysulfone et polyéthersulfone en milieu chloré a atteint un niveau de maturité qu'il serait intéressant de reproduire dans le cas des membranes en PVDF. Aussi, l'analyse de la structure chimique des membranes PVDF au cours de leur dégradation demande à être complétée, notamment par des analyses à l'échelle macromoléculaire (chormatographie d'exclusion stérique) et supramoléculaire (analyses thermiques), ce qui apporterait de plus amples informations concernant l'évolution des propriétés mécaniques des membranes dégradées.

Par ces constatations, nous avons donc porté notre étude sur l'effet de l'hypochlorite de sodium sur les membranes PVDF selon les conditions suivantes :

- Une membrane PVDF sans additif et une membrane PVDF avec additifs seront étudiées. Un film dense de PVDF (sans porosité) sera également étudié.

- L'effet du pH de la solution sur la dégradation des échantillons précédents sera évalué afin d'identifier les conditions les plus drastiques d'utilisation et définir les espèces responsables de la dégradation des membranes PVDF.
- Des essais de vieillissement accélérés seront réalisés en conditions statiques afin de n'évaluer que l'effet de la solution de vieillissement.
- Les solutions de vieillissement ne comporteront aucune particule en suspension afin de s'affranchir de tout effet de colmatage.
- L'analyse des échantillons sera réalisée en termes de structure chimique aux échelles moléculaire, macromoléculaire et supramoléculaire. Réalisée au cours des essais de vieillissement accéléré, elle sera mise en relation avec les modifications des propriétés étudiées (mécaniques, hydrophile, morphologiques, opérationnelles (propension au colmatage, rétention de virus et bactérie)).

Les chapitres suivants décrivent les méthodes utilisées et les échantillons à leur état initial. L'évolution de la structure chimique des échantillons en milieu chloré fera l'objet d'un premier chapitre de résultats. Le second chapitre de résultats présentera les conséquences sur leurs propriétés d'utilisation.

Au cours de cette étude, nous tenterons d'apporter des éléments de réponses quant à l'effet de NaOCl sur les membranes PVDF ce qui nous permettra d'identifier les conditions opératoires les plus optimales pour leur exploitation sur site.

CHAPITRE B

MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

I. LES MATERIAUX ETUDIES 57
I.1 Le film de PVDF 57
I.2 Les membranes fibres creuses 58
I.2.1 La membrane PVDF/0 58
I.2.2 La membrane PVDF/AH 59
I.3 Fabrication de mini-modules 60
II. LES ESSAIS DE VIEILLISSEMENT ACCELERE 61
III. METHODES DE CARACTERISATION 64
III.1 Etude de la structure des matériaux 64
III.1.1 Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) 64
III.1.2 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 65
III.1.3 Chromatographie d'exclusion stérique (CES) 66
III.1.4 Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 67
III.1.5 Observations de la morphologie 67
III.1.5.1 Loupe binoculaire 67
III.1.5.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 68
III.1.5.3 Microscopie à force atomique (AFM) 68
III.1.5.4 Préparation du film dense de PVDF 68
III.1.5.5 Préparation des membranes PVDF 69
III.1.5.6 Mesure du module d'Young par nano-indentation 70
III.2 Etude des propriétés 72
III.2.1 Les propriétés mécaniques – Essais de traction 72
III.2.2 Essais de sorption d'eau 73
III.2.3 Essais de sorption d'azote à 77K 75
III.2.3.1 Mesure de la surface spécifique 76
III.2.3.2 Estimation de la microporosité 76
III.2.3.3 Estimation de la mésoporosité 77
III.2.4 Mesures dimensionnelles des membranes 78
III.2.4.1 La porosité de la peau sélective 78
III.2.4.2 Les mesures de diamètres 79
III.2.5 La perméabilité hydraulique des membranes 80
III.2.6 La rétention aux virus et bactéries 81
III.2.7 La propension au colmatage des membranes 82

Les membranes de filtration d'eau sont des corps poreux dont la structure représente sans nul doute une difficulté dans l'interprétation des phénomènes de dégradation se produisant. Afin de nous aider dans la compréhension des phénomènes de vieillissement, nous avons étudié la dégradation du PVDF seul, sous forme de film dense, que nous essaierons de mettre en lien avec le comportement des membranes PVDF au cours du contact chimique.

Ce chapitre présente donc les différents matériaux étudiés : le film dense de PVDF et les membranes PVDF sélectionnées pour l'étude. Une seconde partie détaillera les essais de vieillissement accélérés réalisés. Cette partie sera suivie de la description des méthodes analytiques utilisées et mises en œuvre pour la caractérisation des échantillons tout au long des essais de vieillissement.

I. LES MATERIAUX ETUDIES

I.1 Le film de PVDF

Le film en PVDF étudié dans le cadre du vieillissement du PVDF est un film commercialisé d'une épaisseur de 50 µm (± 20 %). Il appartient à la gamme Kynar® fabriquée par la société Arkema qui représente l'un des principaux fournisseurs de PVDF des fabricants de membranes de filtration.
Le spectre infrarouge du film est représenté Figure B. 1.

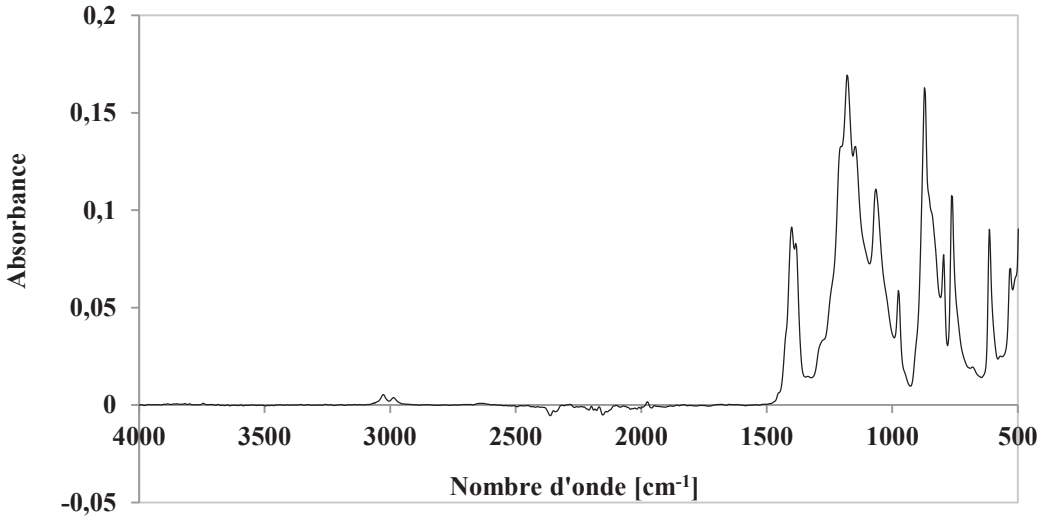


Figure B. 1. Spectre infrarouge en mode ATR du film de PVDF natif

Le film de PVDF étudié possède une densité de 1,68 et ne semble pas présenter de bandes de vibration supplémentaires à celles du PVDF. Par analyse différentielle à balayage, la température de

transition vitreuse du film de PVDF étudié est située à – 44 °C et sa température de fusion est à 173 °C. Son taux de cristallinité est de 54 %.

Les analyses en chromatographie d'exclusion stérique ont permis de déterminer les masses molaires M_n et M_w du polymère : M_n = 81 kg.mol^{-1} et M_w = 260 kg.mol^{-1}.

I.2 Les membranes fibres creuses

Les membranes de filtration basse pression étudiées sont commercialisées sous la forme de fibres creuses et sont issues de modules industriels de filtration.

Dans le cadre de l'étude, deux types de membranes sont étudiées dans le but de comprendre les mécanismes de dégradation des membranes PVDF :

- une membrane constituée uniquement de PVDF, désignée PVDF/0 ;
- une membrane constituée de PVDF et d'additifs (PVP et PEG), désignée PVDF/AH.

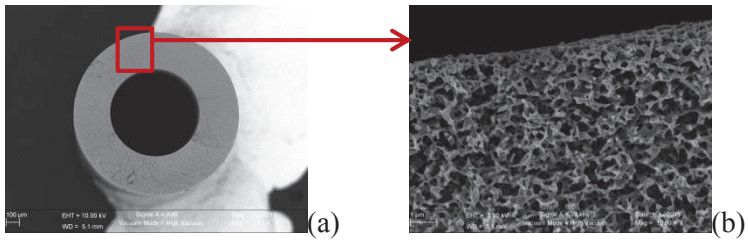
La structure poreuse des membranes de filtration assure le passage de l'eau depuis l'extérieur de la membrane vers l'intérieur (et réciproquement selon le type de membrane).

I.2.1 La membrane PVDF/0

Constituée uniquement de PVDF, la membrane nommée PVDF/0 est une membrane de microfiltration dont les caractéristiques géométriques sont présentées dans le Tableau B. 1 et dont la morphologie est représentée Figure B. 2.

Tableau B. 1. Caractéristiques géométriques de la membrane PVDF/0 (Données fournisseur)

Diamètre externe (mm)	1,3
Diamètre interne (mm)	0,7
Epaisseur (mm)	0,3
Taille des pores (µm)	0,1
Sens de filtration	Out-in



(a) (b)

Figure B. 2. Section de la membrane PVDF/0 observée par microscopie électronique à balayage

Le choix de cette membrane est basé sur plusieurs critères :

- La membrane ne comporte aucun additif. Par conséquent, seul le comportement du PVDF est étudié.

- Elle possède une structure poreuse. Il sera alors possible d'évaluer l'impact de la structure poreuse en conditions opératoires en comparaison avec le matériau non poreux du film Kynar®.

I.2.2 La membrane PVDF/AH

La majorité des membranes de filtration d'eau fabriquées à partir de PVDF (polymère hydrophobe) sont modifiées par l'ajout de polymères hydrophiles. Ceci est notamment le cas pour les membranes d'ultrafiltration dont la taille des pores est de l'ordre de 10^{-2} µm, afin de faciliter le transport de l'eau à travers la membrane. Une membrane contenant des additifs (agents hydrophiles : AH) a donc été étudiée dans le but d'évaluer l'influence de la présence d'additifs sur le processus de dégradation.

La membrane d'ultrafiltration étudiée PVDF/AH est une membrane fibre creuse dont la peau externe est sélective. Les uniques informations dont nous disposons au début de cette étude sont les données du fournisseur regroupées dans le Tableau B. 2.

Tableau B. 2. Caractéristiques géométriques de la membrane PVDF/AH (données fournisseur)

Diamètre externe (mm)	1,3
Diamètre interne (mm)	0,7
Epaisseur (mm)	0,3
Taille des pores (µm)	0,03
Sens de filtration	Out-in

La caractérisation des membranes à l'état initial (structure chimique et propriétés) est réalisée par le biais de méthodes analytiques avancées présentées au paragraphe III de ce chapitre et dont les résultats seront exposés au Chapitre C. Les membranes sont ainsi caractérisées tout au long des essais de vieillissement.

I.3 Fabrication de mini-modules

A l'état initial, les membranes de filtration se présentent sous forme de module industriel contenant des milliers de fibres. Pour la réalisation des essais, le module est découpé afin d'en récupérer les fibres. Les membranes sont placées en mini-modules (Figure B. 3) pour la mesure de certains paramètres tels que la perméabilité par exemple.

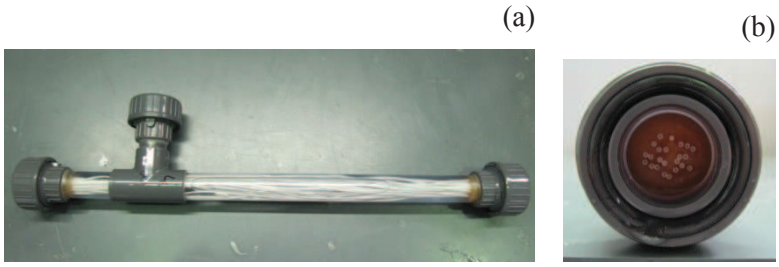


Figure B. 3. Mini-module : (a) vue globale et (b) vue d'une extrémité (empotage)

Les deux membranes sélectionnées possédant les mêmes dimensions, les mini-modules confectionnés pour chacune d'elles sont constitués de 23 fibres de façon à obtenir une surface filtrante de 0,03 m². Les fibres sont fixées à chaque extrémité par un empotage qui assure la circulation de l'eau à travers la membrane (de l'extérieur de la membrane vers l'intérieur ou inversement).

Ces mini-modules sont fabriqués afin de s'adapter aux pilotes de la plateforme d'essais de SUEZ : MEMlab®, sur laquelle sont menés des essais de vieillissement accéléré, des mesures des propriétés hydrauliques des membranes, des mesures de propension au colmatage ou encore de rétention aux virus entre autres.

II. LES ESSAIS DE VIEILLISSEMENT ACCELERE

Au cours de leur utilisation, les membranes de filtration sont soumises à des sollicitations d'ordre mécanique en premier lieu par le processus de filtration de l'eau. Inévitablement, les membranes se colmatent en raison de l'accumulation des particules en suspension de l'eau à traiter sur la membrane, ce qui nécessite la réalisation de processus de nettoyage. Ces processus font intervenir différents types de sollicitations telles qu'illustrées en Figure B. 4.

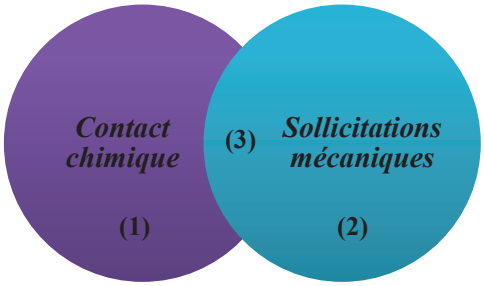


Figure B. 4. Sollicitations subies par une membrane de filtration au cours des processus de nettoyage

L'effet des processus de nettoyage peut être résumé comme suit :

(1) : utilisation de produits chimiques en statique (Clean In Place) ;

(2) : réalisation de séquences de rétrolavages (inversion du sens de circulation de l'eau) ;

(3) : utilisation de produits chimiques pendant les séquences de rétrolavage (Clean Enhanced Backwash).

Ces sollicitations, à la fois d'ordre mécanique et chimique, représentent des facteurs susceptibles de dégrader prématurément les membranes. Nous focaliserons ce manuscrit sur l'étude du vieillissement des membranes en PVDF au cours du contact chimique uniquement.

Des essais de vieillissement accéléré par immersion des membranes ont donc été réalisés à une température de 40 °C en étuve ventilée pendant 4,5 mois (ou 135 jours).

Différentes solutions sont étudiées :

- Eau de forage ultrafiltrée et adoucie (pH = 7,5)
- Milieu acide : Eau de forage ultrafiltrée et adoucie (pH = 2 ajusté par une solution d'acide chlorhydrique (HCl, 1 $mol.L^{-1}$))
- Milieu chloré : Hypochlorite de sodium (NaOCl à 9,5 % chlore actif) dont les conditions étudiées sont répertoriées dans le Tableau B. 3.

Tableau B. 3. Conditions expérimentales étudiées lors des essais de vieillissement en statique au contact d'une solution d'hypochlorite de sodium (NaOCl)

Référence de l'essai	Concentration de la solution NaOCl (ppm)	pH	Température
1	1000	7,5	40 °C
2	1000	Naturel (= 10)	
3	4000	6	
4	4000	7,5	
5	4000	Naturel (= 11,5)	

La solution d'hypochlorite de sodium a été principalement retenue en raison de son utilisation prédominante sur site à des fins de décontamination à la fois de l'eau et des membranes de filtration.

Les essais 1 et 2 représentent des concentrations proches de celles utilisées sur site lors des processus de nettoyage. Les essais 3, 4 et 5 sont des vieillissements accélérés dont la concentration de NaOCl a été fixée à 4000 ppm. Les faibles modifications observées suite au contact chimique à 1000 ppm (Figure B. 5) justifient le choix d'augmenter la concentration de la solution de NaOCl afin d'accentuer les phénomènes de dégradation entraperçus. L'étude de concentrations plus importantes (10 000, 20 000, 50 000 et 100 000 ppm) a révélé que la solution se dégrade bien trop rapidement par rapport au matériau et ne permet pas d'assurer une stabilité raisonnable de la concentration et du pH au cours du temps. De plus, l'augmentation de la température à ces concentrations provoque un dégazage important de la solution révélant son instabilité dans ces conditions. Le choix d'étudier une concentration de NaOCl de 4000 ppm à 40 °C nous a semblé le meilleur compromis en regard des investigations réalisées.

A une concentration de 4000 ppm et sur toute la durée des essais, soit 135 jours, les membranes étudiées vont percevoir une quantité de chlore de 12 960 000 ppm.h. Cette quantité de chlore est 8,6 fois plus importante que celle perçue par les membranes au cours d'une utilisation « habituelle » sur site.

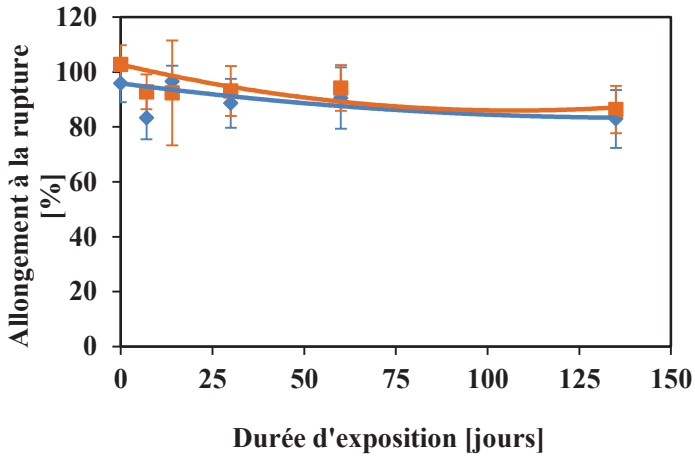


Figure B. 5. Evolution de l'allongement à la rupture des membranes PVDF/0 (bleu) et PVDF/AH (orange) au cours du contact chimique avec NaOCl à 1000 ppm à 40 °C

Les pHs 6 et 7,5 de la solution de NaOCl sont ajustés par ajout d'une solution de HCl à 1 mol.L^{-1}. Les pHs basiques (> 10) sont les pHs dits naturels selon la concentration de la solution de NaOCl, aucune solution n'est ajoutée.

L'étude des différents pHs permet d'évaluer l'impact de la proportion en espèces chlorées (HClO, ClO$^-$) présentes dans la solution (Figure A. 19).

La concentration en chlore est mesurée par réaction avec la N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine (DPD) (Figure B. 6).

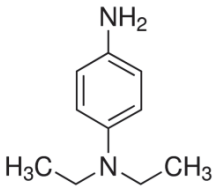


Figure B. 6. Formule du N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine (DPD)[106]

Le chlore libre réagit avec le DPD pour donner un colorant rouge-violet dosé par photométrie (Nova 60, Merck). La concentration en chlore précisée par la suite représente la concentration en chlore libre de la solution de NaOCl (en ppm).

Les bains de vieillissement sont renouvelés 3 fois par semaine afin de conserver une concentration et un pH constants sur toute la durée des essais.

III. METHODES DE CARACTERISATION

A l'état initial ainsi qu'à chaque prélèvement, les fibres sont caractérisées en termes de structure chimique et de propriétés afin d'en suivre les éventuelles évolutions. Dans l'optique d'apporter une compréhension des phénomènes de dégradation des membranes PVDF, l'évaluation des conséquences de la modification de la structure chimique sur les propriétés d'utilisation des membranes pourra ainsi être réalisée.

III.1 Etude de la structure des matériaux

III.1.1 Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La structure chimique de la membrane à l'échelle moléculaire est étudiée par analyse infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR (Réflexion Totale Atténuée). Les spectres sont réalisés avec un spectromètre Shimadzu, IR Affinity-1. Une accumulation de 40 scans à une résolution de 8 cm^{-1} permet d'obtenir un spectre final analysé à l'aide du logiciel d'acquisition (IR Solution). Cette méthode a été sélectionnée afin de caractériser la structure chimique de la peau sélective des membranes sur laquelle l'agent hydrophile est généralement présent.

Les bandes de vibration du PVDF sont suivies au cours du vieillissement, de même que l'évolution des éventuels additifs présents dans la membrane concernée.
Selon son mode de mise en œuvre, le PVDF possède quatre phases cristallines ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) se différenciant par la conformation de la chaîne polymère[107,108]. Ces différentes phases peuvent se distinguer selon les bandes de vibration observées sur les spectres infrarouge résultants.
Les principales bandes de vibration du PVDF[108–111] sont regroupées dans le Tableau B. 4.

Tableau B. 4. Identification des bandes de vibration en infrarouge du PVDF

Bande de vibration (cm^{-1})	Identification	Phase Cristalline
1431	CH_2 flexion[109]	β[109]
1405	CH_2 déformation[111]	α, β, γ[109]
1382		α[109]
1279	CF déformation hors plan[110]	β[109,110]
1214		α[109]
1183		α[109]
1176		γ[109]
1172		β[109]
1152		α[109]

Bande de vibration (cm^{-1})	Identification	Phase Cristalline
1070	C-C élongation[111]	α, β, γ[109]
976	CH déformation hors plan[110]	α[109,110,112]
872		α[109]
855	CH déformation hors plan[110]	α[110,112]
840	CH_2 balancement[110]	β ou γ[108–110,112]
812	CH_2 balancement hors plan[110]	γ[110]
795	CH_2 balancement[110,112]	α[109,110,112]
766	CF_2 déformation[110,112]	α[108,109,112]
615	CF_2 déformation[110,112]	α[109,110,112]
530	CF_2 déformation[110,112]	α[108–110,112]
511	CF_2 déformation[110]	β[109,110,112]
678, 1330 et 1450	Défauts de chaînes (H-H et T-T) [108,109]	

III.1.2 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les fibres sont solubilisées dans du diméthylsulfoxyde deutérié et analysées à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance III HD 400 à une température de 60 °C avec une sonde QNP $^{1}H/^{13}C/^{19}F/^{31}P$ de 5 mm. Les analyses ont été réalisées au Service Central d'Analyses (CNRS) situé à Lyon.

L'analyse des membranes à l'état natif permet d'identifier avec certitude les additifs présents au sein de la membrane PVDF/AH. Cette méthode permet également de suivre le vieillissement des matériaux étudiés. A travers la littérature, les déplacements caractéristiques du PVDF en RMN ^{1}H et ^{13}C ont été identifiés (Tableau B. 5).

Tableau B. 5. Déplacements chimiques en RMN caractéristiques du PVDF [113,114]

RMN ^{1}H	
δ (ppm)	Identification
0,92	$-CF_2-CH_2-C\underline{\mathbf{H}}_3$
1,78	$-CF_2-CF_2-C\underline{\mathbf{H}}_3$
2,26	$-CH_2-C\underline{\mathbf{H}}_2-CF_2-$
2,35	$-CF_2-C\underline{\mathbf{H}}_2-CH_2-X$
2,72	$-CF_2-CH_2-C\underline{\mathbf{H}}_2-X$
2,88	$-CF_2-C\underline{\mathbf{H}}_2-CF_2-$
3,01	$-CF_2-C\underline{\mathbf{H}}_2-CF_2-$
3,07	$-CF_2-CF_2-C\underline{\mathbf{H}}_2-$
3,6	$-CF_2-C\underline{\mathbf{H}}_2-OH$
4,5	$-CF_2-CH_2-O\underline{\mathbf{H}}$
6,32	$-CH_2-CF_2\underline{\mathbf{H}}$

RMN ^{13}C	
δ (ppm)	Identification
22,79	$-CF_2-CH_2-\underline{\mathbf{C}}H_2-CF_2-CF_2-$
28,46	$-CF_2-\underline{\mathbf{C}}H_2-CH_2-CF_2-$
36,63	$-CF_2-CF_2-\underline{\mathbf{C}}H_2-CF_2-$
42,28	$-CF_2-\underline{\mathbf{C}}H_2-CF_2-CH_2-$
118,14	$-CH_2-\underline{\mathbf{C}}F_2-CF_2-CH_2-$
118,65	$-CH_2-CF_2-\underline{\mathbf{C}}F_2-CH_2-$
119,55	$-CH_2-\underline{\mathbf{C}}F_2-CH_2-$
121,65	$-CH_2-\mathbf{C}F_2-CH_2-CH_2-$

A titre d'exemple, la Figure B. 7 représente un spectre RMN ^{1}H du film dense de PVDF.

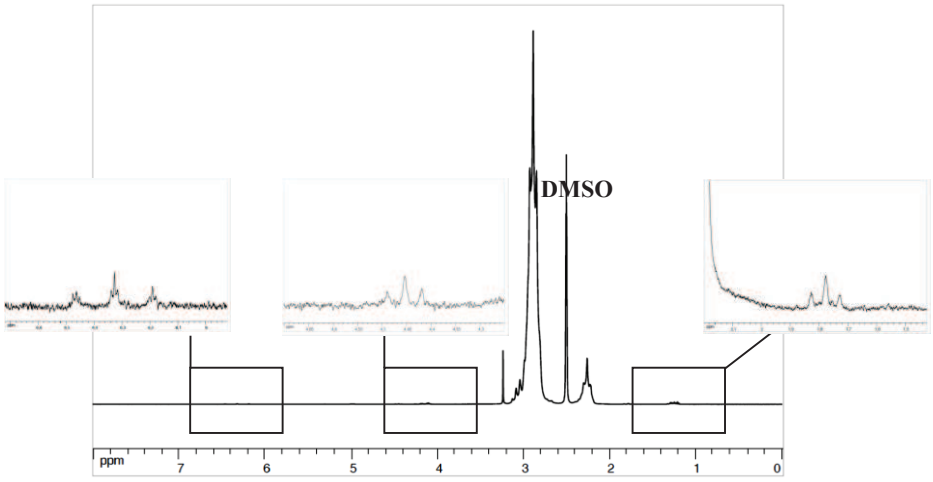


Figure B. 7. Spectre RMN ^{1}H du film dense de PVDF natif

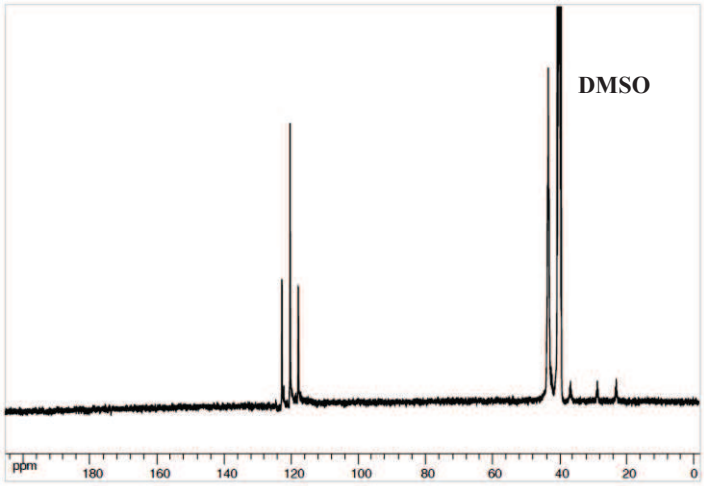


Figure B. 8. Spectre RMN ^{13}C du film dense de PVDF natif

Les analyses en RMN complètent les données obtenues en spectrométrie infrarouge pour l'étude de la structure chimique à l'échelle moléculaire.

III.1.3 Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Cette étude permet de caractériser la structure chimique des échantillons à l'échelle macromoléculaire. La détermination des masses molaires (M_n : masse molaire moyenne en nombre et M_w : masse molaire moyenne en poids) des membranes est réalisée au cours des différents essais de vieillissement.

Les chromatogrammes dont on tire les distributions de masses molaires sont obtenus à l'aide d'un appareil Waters. Le système de colonnes est composé d'une pré-colonne GRAM PSS 10 µm (7,5 mm × 300 mm), de deux colonnes 10000A GRAM PSS 10 µm (ID 7,5 mm × 300 mm) et d'une colonne 100A GRAM PSS 10 µm (ID 7,5 mm × 300 mm). Un système de détection RI (Waters 2414) et UV (Waters 2487) est utilisé. Les masses molaires sont calibrées en polystyrène dont les masses molaires s'étendent de 0,47 $kg.mol^{-1}$ à 6040 $kg.mol^{-1}$. Les échantillons sont solubilisés dans du N,N-diméthylacétamide pour obtenir une concentration de 2 $g.L^{-1}$. Les analyses sont réalisées par la société PeakExpert.

III.1.4 Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

Les transitions des polymères telles que la transition vitreuse ou encore la fusion peuvent être caractérisées par l'intermédiaire d'analyses par DSC. Ainsi, la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f) ainsi que le taux de cristallinité (χ_c) et la température de cristallisation (T_c) sont déterminés à partir des thermogrammes obtenus par l'application des cycles suivants :

- Montée en température : de - 100 °C à + 200 °C à 20 $°C.min^{-1}$
- Descente en température : de + 200 °C à - 100 °C à 20 $°C.min^{-1}$

Deux cycles sont réalisés suivant ces conditions.

L'analyse est réalisée grâce à un appareil Netzsch (DSC 200F3 Maia). Les échantillons, placés dans des coupelles serties en aluminium, ont une masse comprise entre 5 et 10 mg.

III.1.5 Observations de la morphologie

III.1.5.1 Loupe binoculaire

Les membranes sont observées en première approche par une loupe binoculaire (Leica M125). La peau externe, la peau interne ainsi que la section sont observées. Les observations ainsi que la prise de clichés sont réalisés par l'intermédiaire du logiciel associé (Leica Application).

Pour permettre leur observation, les membranes sont rincées dans l'eau ultra pure afin d'éliminer la solution de vieillissement ou de conditionnement. L'excédent d'eau est éliminé pour permettre l'observation. La procédure pour la mesure des diamètres des membranes à partir des observations à la loupe est décrite au paragraphe III.2.4.2 de ce chapitre.

III.1.5.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les observations de la morphologie des membranes de filtration sont réalisées à l'aide d'un microscope FEG-HITACHI 4800. Les échantillons sont préalablement métallisés à l'or pendant une durée de deux minutes. Cette durée permet de déposer une couche d'or de quelques nanomètres, ce qui limite la modification de la porosité initiale par le dépôt, tout en assurant la conduction du champ électrique lors de l'observation.

L'observation des échantillons par MEB permet de conforter et d'illustrer les observations faites suite aux analyses décrites au cours de ce chapitre.

III.1.5.3 Microscopie à force atomique (AFM)

Plusieurs objectifs ont motivé l'utilisation de la microscopie à force atomique au cours de cette étude :

- L'observation de la porosité des membranes,
- l'étude d'une potentielle exploitation de la méthode pour la détermination quantitative de la taille des pores des membranes,
- la mesure du module d'Young du PVDF avant et au cours du vieillissement chimique par nano-indentation afin de mettre en avant une éventuelle modification chimique du matériau.

Pour permettre leur observation au microscope (VEECO MultiMode-Nanoscope V), les échantillons doivent être dimensionnés de façon à ne pas dépasser 0,5 cm d'épaisseur, et leur surface doit être préparée afin d'être la plus lisse possible. L'ultra-microtome de marque LKB (modèle 2088 Ultrotome®V) a été utilisé pour la préparation des surfaces à observer.

La préparation des échantillons pour les observations en AFM a été mise au point au laboratoire PIMM. Selon les échantillons (film dense ou membrane), la méthode de préparation diffère.

III.1.5.4 Préparation du film dense de PVDF

Le film est figé dans une résine epoxy (Agar ou Epofix). Le choix de cette résine permet une bonne adhésion entre le film et la résine, ce qui permet d'avoir une qualité de coupe améliorée.

Après plusieurs heures de réticulation (24 heures en étuve à 60 °C), les échantillons sont découpés à l'ultra-microtome de telle sorte que la tranche du film soit observable en AFM. Les découpes sont réalisées à l'aide d'un couteau diamant dont la qualité finale de coupe est supérieure à celle d'un couteau de verre dans le cas de nos échantillons. La Figure B. 9, qui représente un profil de rugosité de l'interface entre la tranche du film PVDF et la résine illustrée en Figure B. 10, montre que l'adhésion est meilleure avec la résine Agar.

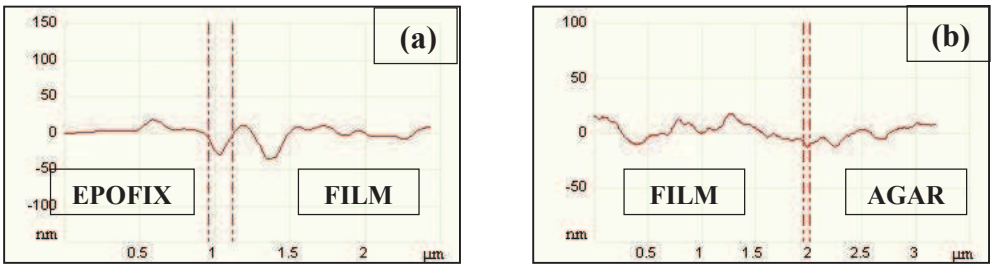


Figure B. 9. Comparaison d'une préparation d'échantillon au couteau diamant avec deux résines différentes : (a) résine Epofix et (b) résine Agar

Du fait de la température de transition vitreuse du PVDF (T_{g1} ≈ - 40 °C), le mode de découpe cryogénique, utilisant de l'azote liquide, devrait être utilisé pour se placer à des températures inférieures à la T_{g1} du PVDF. Cependant, la rigidité élevée de la résine à ces températures rend compliquée et délicate la découpe de l'échantillon et augmente le risque d'abîmer le couteau. De plus, afin d'éviter le phénomène de dilatation différentielle entre le film et la résine, le choix est porté préférentiellement sur une découpe à température ambiante, avec le risque de modifier et/ou détériorer légèrement le PVDF (la phase amorphe se trouve à l'état caoutchoutique à cette température).

La préparation du film dense de PVDF par cette méthode permet des observations de la tranche du film telle qu'illustrée en Figure B. 10.

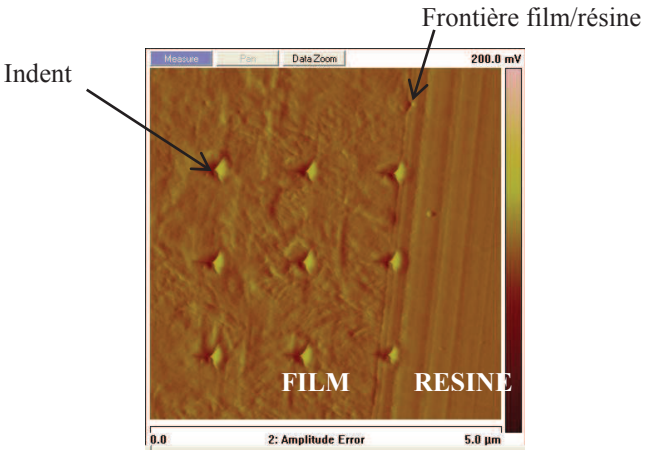


Figure B. 10. Exemple d'image AFM mettant en évidence la tranche d'un film PVDF enrobé dans une résine (résine Agar et coupe au couteau de verre) après nano-indentation

III.1.5.5 Préparation des membranes PVDF

La difficulté de préparation des échantillons de membranes réside dans leur forte porosité et principalement dans la nanoporosité présente qui empêche la pénétration de la résine dans les pores. Pour pallier à ce problème, l'imprégnation d'une résine basse viscosité (Agar) à l'aide d'un appareil (Citovac) permettant l'enrobage des échantillons à basse pression a été utilisée.

Dans un moule, les échantillons de membranes sont immergés dans la résine liquide. Une pression de 0,6 bar (inférieure à la pression atmosphérique) est appliquée pendant une heure. Cette basse pression permet de chasser l'air des pores des échantillons de membrane et de forcer le remplissage des pores par la résine.

Après imprégnation, les échantillons sont placés en étuve à 60 °C pendant 24 heures afin que la résine réticule. La section des membranes est ensuite taillée à l'ultra-microtome avec un couteau diamant pour permettre l'analyse de la surface obtenue par AFM. La découpe est réalisée à la fois à température inférieure à - 40 °C (T_g du PVDF) et à température ambiante. Les images obtenues dans chaque cas sont illustrées en Figure B. 11.

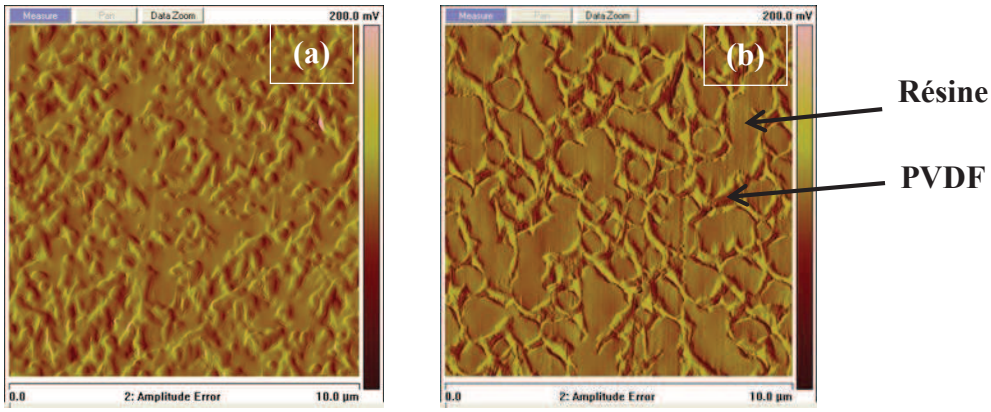


Figure B. 11. Images en AFM (a) de la membrane PVDF/0 découpée à T < T_g , (b) de la membrane PVDF/AH découpée à température ambiante

La résine imprégnée dans les pores est visible sur la photo (b) de la Figure B. 11.

III.1.5.6 Mesure du module d'Young par nano-indentation

La mesure du module d'élasticité des échantillons est réalisée par nano-indentation. Une pointe diamant pour nano-indentation de la marque Brüker (modèle DNISP) est utilisée pour les mesures.

Par indentation, la pointe de forme pyramidale à trois faces, laisse une empreinte sur l'échantillon (Figure B. 13). Au cours de la réalisation de l'indent, des courbes de charge puis de décharge (lors du retrait de la pointe) sont tracées (Figure B. 12).

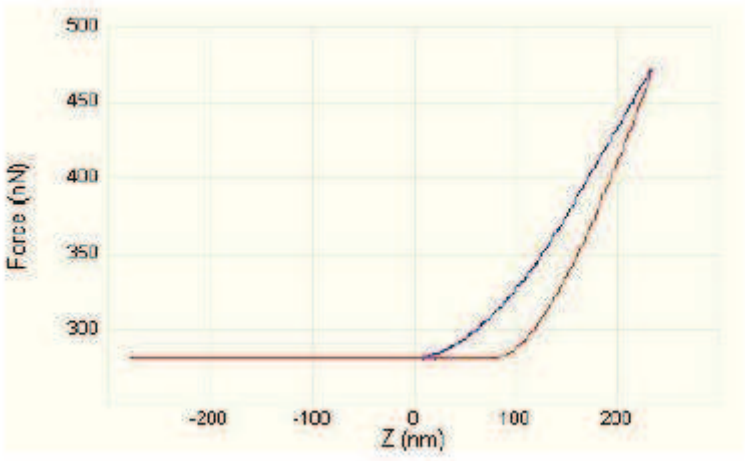


Figure B. 12. Exemple de courbes de charge et de décharge de l'indenteur

La pente à l'origine de la courbe de décharge (pour une force maximum) $\left(\frac{dF}{dZ}\right)$ peut s'écrire en fonction de l'aire de contact projetée A et du module d'élasticité E [115] :

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \frac{dF}{dZ} \times k$$

avec k la constante = 1,013, $\frac{dF}{dZ}$ la pente de la courbe de force-déplacement dans sa partie quasi linéaire donné directement par le logiciel Nanoscope V7.2.0.

Afin de retrouver l'aire du triangle formé par la pointe A (Figure B. 13), on mesure, à l'aide des outils fournis par le logiciel, l'aire projetée de l'indent.

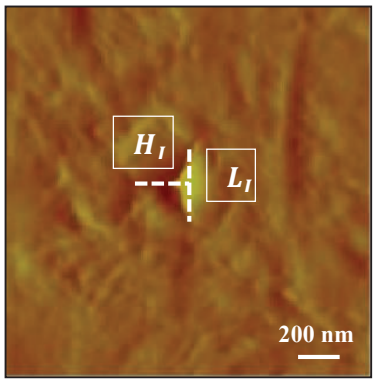


Figure B. 13. Description de la mesure de l'aire de l'empreinte de nano-indentation

Toutes les indentations sont réalisées avec une même force de 0,6 V. Dans le cas présenté sur la Figure B. 13, les dimensions de l'indent sont : L_I = 350 nm et H_I = 320 nm. La profondeur de l'empreinte est comprise entre 50 et 70 nm.
Afin d'apprécier la reproductibilité, une série de neuf indentations est réalisée sur une même zone.

III.2 Etude des propriétés

III.2.1 Les propriétés mécaniques – Essais de traction

Les fibres sont préalablement conditionnées dans une eau ultrapure (Millipore) maintenue à 23 °C. L'analyse est réalisée sur fibre humide dont l'excès d'eau a été préalablement éliminé à l'aide d'un papier absorbant par capillarité (évite tout frottement sur la zone tractée). Un total de 10 fibres est analysé par condition de vieillissement.

Les essais de traction sur les membranes ont été réalisés sur une machine Zwick/Roell Testing Machines Z0.5 (Ulm, Allemagne) équipée d'une cellule de force de 100 N. La distance entre les mors est de 210 mm et la vitesse de la traverse est fixée à 200 mm.min^{-1} soit une vitesse de déformation de 1,6.10^{-2} s^{-1}. Les mors utilisés sont des mors pneumatiques adaptés à la géométrie des fibres (Figure B. 14).

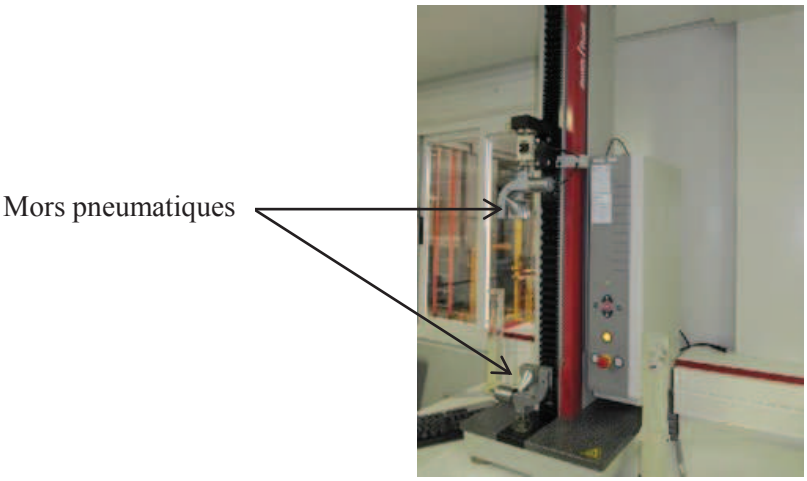


Figure B. 14. Appareil de traction équipé de mors pneumatiques spécifiques pour l'étude des membranes fibres creuses (Zwick)

La courbe initiale de traction (σ = f(ε)) de chaque échantillon est tracée (Figure B. 15).

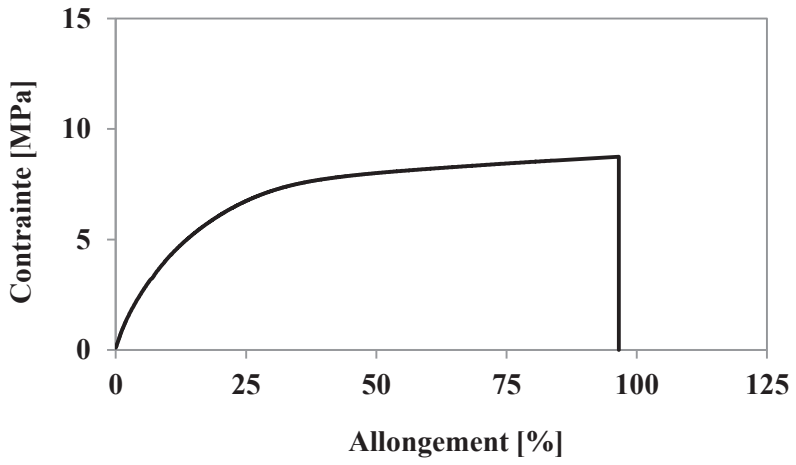


Figure B. 15. Exemple de courbe de traction d'une membrane fibre creuse

Les enveloppes de rupture des échantillons vieillis (contrainte à la rupture (σ_r) en fonction de l'allongement à la rupture (ε_r)) y sont reportées. Les coordonnées à la rupture (σ_r, ε_r) sont comparées à la courbe initiale de traction correspondante afin d'apprécier l'évolution des propriétés (élasticité, plasticité, rupture) au cours des différents essais de vieillissement.

III.2.2 Essais de sorption d'eau

Ces essais permettent de mettre en avant les différences de comportement en sorption d'eau des membranes étudiées. Les analyses de sorption d'eau ont été réalisées à l'aide d'un appareil DVS-1000 (Dynamic Vapor Sorption) fourni par Surface Measurement System (Londres, Angleterre). Cet appareillage est équipé d'une microbalance de Cahn à enregistrement continu capable de détecter des variations de masse de 0,1 µg (en valeur absolue). L'étalonnage en masse de l'appareil est effectué avec un poids certifié Troemner.

L'eau résiduelle des échantillons est éliminée en plaçant l'échantillon dans l'appareil de mesure, plus précisément dans une nacelle raccordée à la microbalance, à une humidité relative de 0 %. L'échantillon est considéré totalement sec lorsque le poids de ce dernier reste stable. La mesure peut alors être lancée dans les conditions suivantes :

- Température de l'analyse : 50 °C,
- Variation de 0 % d'humidité relative à 90 % d'humidité relative par palier de 10 %,
- Temps de réalisation de chaque palier : 4 heures.

La Figure B. 16 illustre un exemple d'isotherme de sorption résultant de cette analyse.

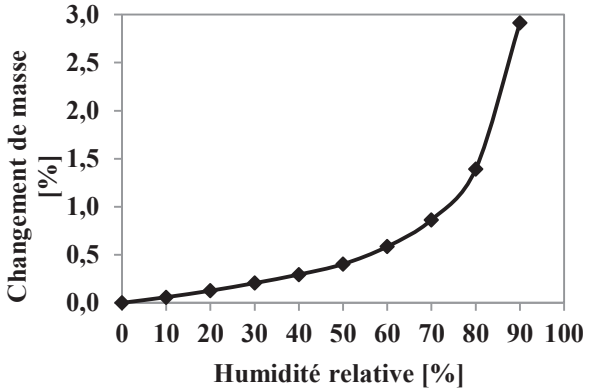


Figure B. 16. Exemple d'un isotherme de sorption d'eau obtenu par DVS (échantillon étudié : membrane PVDF/AH native)

Une isotherme de sorption peut être détaillée en trois zones :

- HR < 20 % : les molécules d'eau se déposent sur toute la surface de l'échantillon (murs des pores accessibles, extrême surface) de façon à former une monocouche d'eau ;
- 20 % < HR < 50 % : la partie linéaire de l'isotherme correspond à l'adsorption des molécules d'eau sur la monocouche d'eau déjà formée ;
- HR > 50 % : Les molécules d'eau forment des agrégats à la surface de l'échantillon.

Différents types d'isothermes existent et correspondent à des comportements spécifiques décrits par l'IUPAC[40] (Figure B. 17) :

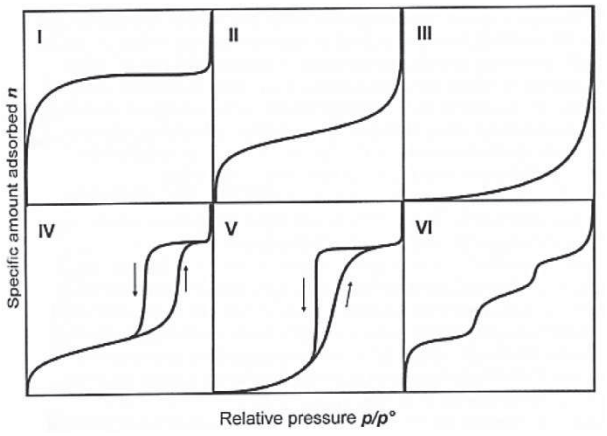


Figure B. 17. Différents isothermes de sorption selon la classification de l'IUPAC

- Type I : échantillon présentant des micropores saturés pour de faibles valeurs de pressions relatives.
- Type II : échantillon non poreux ou macroporeux. L'isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.
- Type III : du même type que l'isotherme de type II, mais les interactions entre le milieu poreux et le gaz adsorbé sont faibles.
- Type IV : identique à l'isotherme de type II aux basses pressions. Aux hautes pressions, un palier de saturation se forme. Cette isotherme est caractéristique d'un échantillon mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. L'hystérésis entre les courbes de sorption et désorption traduit un phénomène non réversible.
- Type V : du même type que l'isotherme de type IV, mais les interactions entre le milieu poreux et le gaz adsorbé sont faibles.
- Type VI : représentatif d'un milieu poreux au sein duquel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Cette description met en avant que la structure du matériau étudié influencera la forme de l'isotherme obtenue.

III.2.3 Essais de sorption d'azote à 77K

Des analyses d'absorption-désorption d'azote à 77K sont effectuées par un absorbomètre automatique Belsorp-mini II (Bel Japan, Inc). Il est équipé d'un groupe de pompage turbomoléculaire qui assure un vide limite de 0,01 Pa. Les cellules contenant les échantillons à analyser sont dotées chacune d'un capteur assurant la mesure de la pression dans la gamme 0 à 133 kPa. L'azote utilisé est fourni par Alphagaz et de pureté > 99.995 %. Ces essais ont été réalisés par le laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux de l'université de Lorraine (LIEC).

Un exemple d'isotherme de sorption d'azote est illustré en Figure B. 18.

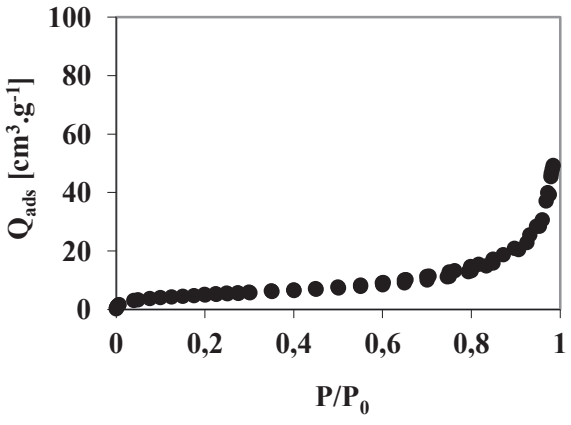


Figure B. 18. Exemple d'isotherme de sorption d'azote

A partir de l'isotherme obtenue, un traitement des données permet d'évaluer les surfaces spécifiques et la porosité des membranes.

III.2.3.1 Mesure de la surface spécifique

Les surfaces spécifiques ont été calculées à l'aide de la méthode BET (norme AFNOR NF X 11-621). Cette méthode consiste à modéliser la portion de l'isotherme qui correspond à la fin de l'adsorption de la première couche de gaz ($0{,}05 < P/P_0 < 0{,}2$) par une isotherme théorique d'adsorption multicouche proposée par Brunauer, Emmett et Teller (1938)[116] linéarisée sous la forme :

$$\frac{{}^{P}/_{P_0}}{\left(1-{}^{P}/_{P_0}\right)\times V_{ads}} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C-1}{V_m \times C} \times {}^{P}/_{P_0}$$

avec V_m le volume adsorbé à la monocouche et C la constante énergétique.

Ainsi, en traçant $\frac{{}^{P}/_{P_0}}{(1-{}^{P}/_{P_0})\times V_{ads}}$ en fonction de ${}^{P}/_{P_0}$, on calcule par régression linéaire les valeurs de $\frac{1}{V_m \times C}$ et $\frac{C-1}{V_m \times C}$ d'où l'on déduit le volume adsorbé à la monocouche et la constante énergétique qui donne une image de l'affinité de l'azote pour la surface de l'échantillon.
La surface spécifique à l'azote est déterminée en considérant l'encombrement de l'azote à 16,4 Å², soit $S = 4{,}37 \times V_m$.

III.2.3.2 Estimation de la microporosité

La méthode du t-plot permet de détecter la présence de micropores en comparant l'isotherme expérimentale avec une isotherme obtenue sur un échantillon non poreux. Différentes isothermes de référence peuvent être utilisées. Cette méthode a été développée dans le cas des isothermes d'adsorption d'azote par De Boer et al. (1966)[117]. Ces auteurs ont normalisé l'isotherme de référence par rapport à l'épaisseur statistique de la couche adsorbée (t en Å). Pour chaque valeur de la pression relative correspond une valeur de t. En traçant les valeurs du volume adsorbé en fonction de la valeur de t, on obtient une courbe qui peut présenter différentes parties linéaires comme cela est schématisé sur la Figure B. 19. Il est alors possible de calculer les surfaces spécifiques, totale et hors micropores (si il y a des micropores) à partir des différentes pentes de la courbes, S étant égal à $15{,}47 \times \left(\frac{V_{ads}}{t}\right)$.

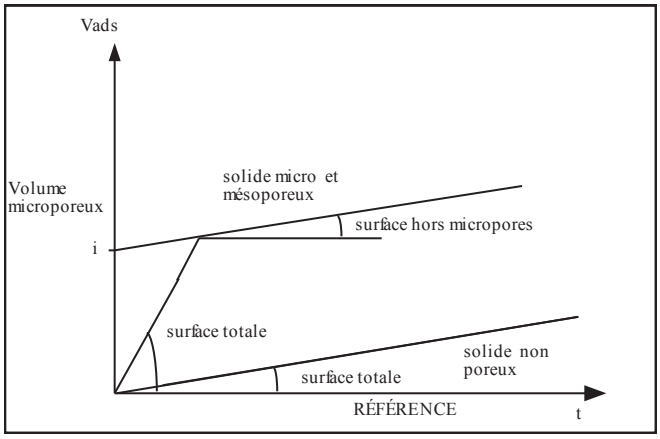


Figure B. 19. Schéma de principe de la comparaison d'isothermes (LIEC)

Divers comportements peuvent être alors observés :

- si l'échantillon est non microporeux, le t-plot se présente sous la forme d'une droite passant par l'origine et dont la pente est proportionnelle à la surface spécifique.

- Si l'échantillon est microporeux (ouverture < 20 Å) la droite précédente est décalée selon l'axe des Y d'une quantité correspondant au volume adsorbé dans les micropores. Ainsi, l'intersection de la droite avec l'axe des Y donne le volume adsorbé dans les micropores et la pente la surface hors micropores.

- Si l'échantillon est mésoporeux (ouverture comprise entre 20 et 400 Å), l'évolution du t-plot aux fortes pressions relatives donne des informations sur les mésopores et éventuellement sur la surface hors mésopores.

L''isotherme de référence est choisie en fonction de la valeur de la constante C déterminée par la méthode BET.

III.2.3.3 Estimation de la mésoporosité

L'estimation du volume mésoporeux a été effectuée à partir du traitement BJH[118], basé sur la loi de Kelvin[119]. Le modèle de pore considéré est celui des pores à parois cylindriques dont le rayon varie de 20 à 400 Å.

La distribution volumique des mésopores est classiquement calculée à partir de la branche de désorption pour les pressions relatives comprises entre 0,1 et 0,98. La pression relative $^{P}/_{P_0}$ de désorption d'un capillaire infini est liée à son ouverture r_k selon la loi de Kelvin :

$$\ln\left(^{P}/_{P_0}\right) = \frac{2 \times \gamma_{lv} \times V_l \times \cos(\beta)}{R \times T \times r_k}$$

avec γ_{lv} la tension superficielle de l'azote liquide (8,85 mN.m^{-1}), V_l le volume molaire de l'azote liquide, β l'angle de contact à l'interface solide-liquide-vapeur (considéré ici comme nul), R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin.

Lorsque la désorption se produit, il reste à la surface du pore un film d'épaisseur $t\left(P/P_0\right)$. Ainsi, selon la géométrie du pore, l'ouverture réelle sera la suivante :

- pore à parois parallèles : $X\left(P/P_0\right) = r_k\left(P/P_0\right) + 2 \times t\left(P/P_0\right)$
- pores à parois cylindriques : $X\left(P/P_0\right) = 2 \times (r_k\left(P/P_0\right) + t\left(P/P_0\right))$

La distribution volumique des pores est calculée en cascade en partant de la plus forte pression relative (0,98) vers la plus faible pression relative selon la méthode proposée par Barrett et al.[118]. Pour chaque ouverture de pore considérée, l'isotherme d'adsorption théorique $\theta(r_k, P/P_0)$ est calculé. Il correspond à la courbe 't' tant que la pression de Kelvin n'est pas atteinte puis reste constante pour les pressions supérieures (volume du pore). Le système suivant est obtenu :

$$\left[V \times e^{P/P_0}\right] = \left[\theta\left(r_k, P/P_0\right)\right] \times [V(r_k)]$$

avec $V(r_{ki}) \geq 0$

Cette méthode permet de déterminer simultanément la surface spécifique totale, le volume de micropores, la distribution des mésopores et la surface de macropores (si elle est significative) par inversion sous contrainte du système matriciel ci-dessus.

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

III.2.4 Mesures dimensionnelles des membranes

III.2.4.1 La porosité de la peau sélective

L'analyse d'image (Logiciel Q-Win, Leica) des clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (§ III.1.5.2) permettent de déterminer la taille des pores moyenne et la distribution de la taille des pores sur la peau sélective des membranes étudiées.

Le principe repose sur la différence de contraste entre les pores (sombres) et le matériau (plus clair) (Figure B. 20). A chaque pore sera attribué un diamètre et un dénombrement.

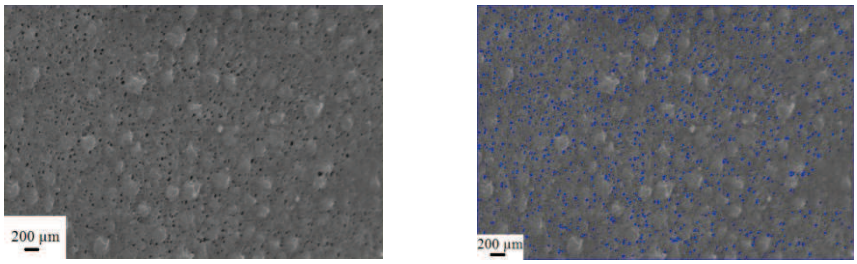


Figure B. 20. Traitement d'image par le logiciel Q-Win (Leica) pour la mesure de la porosité de la peau sélective

A partir de ce traitement, une distribution de la taille de pores est réalisée telle qu'illustrée en Figure B. 21.

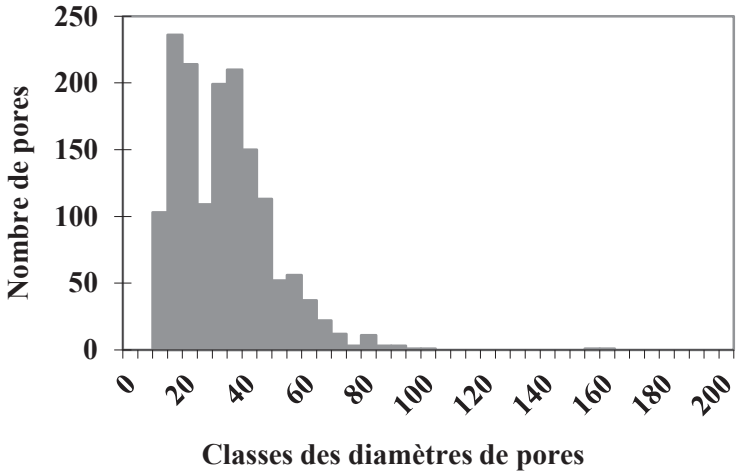


Figure B. 21. Exemple de distribution de taille de pores de la peau sélective d'une membrane d'ultrafiltration

Cette méthode ne sera appliquée que pour l'analyse de la peau sélective. En raison de la profondeur de champ trop importante, cette méthode n'est pas adaptée pour l'analyse de la porosité au cœur de la membrane.

III.2.4.2 Les mesures de diamètres

Les diamètres interne et externe des membranes sont déterminés à partir des observations faites à la loupe binoculaire. Pour obtenir une image de la section exploitable, la membrane et la section à obtenir doivent être soigneusement préparées. La membrane est rincée à l'eau ultra-pure afin d'éliminer la solution de vieillissement ou de conditionnement. L'excédent d'eau est éliminé. La membrane encore humide est immergée dans de l'azote liquide pendant une minute. Pour l'obtention de la section, la membrane est récupérée et cryofracturée de telle sorte que la surface obtenue par la fracture soit la plus plane possible (Figure B. 22).

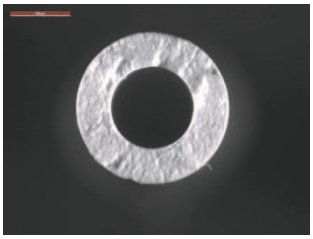


Figure B. 22. Image de la section d'une membrane fibre creuse observée à la loupe binoculaire

La procédure est répétée trois fois à différents endroits de la membrane pour obtenir trois sections. Sur chaque section obtenue, trois mesures de diamètres interne et externe sont réalisées.

III.2.5 La perméabilité hydraulique des membranes

La perméabilité (L_P) représente un des critères de référence pour les opérateurs lors du fonctionnement des membranes de filtration sur site. Elle permet d'évaluer les capacités de filtration des membranes et est obtenue via un banc de mesure mis au point par la plateforme MEMlab®.
Pour la réalisation des mesures, les fibres sont placées en mini-modules. La filtration est réalisée en mode frontal. Des paliers de pression allant de 0,5 bar à 2 bar sont appliqués sur les fibres. Le débit (Q, L.h^{-1}) est mesuré pendant l'essai et la pression transmembranaire (PTM, bar) est déterminée telle que :

$$PTM = P_A - P_P$$

avec P_A et P_P respectivement les pressions d'alimentation et de perméat (en bar).

La perméabilité (L_P, L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}) est alors définie telle que :

$$Lp = \frac{Q}{PTM \times S}$$

avec S la surface filtrante (m²). Le suivi de la perméabilité au cours du vieillissement renseignera sur l'évolution de la capacité de filtration des membranes.

III.2.6 La rétention aux virus et bactéries

L'une des particularités des membranes de filtration (UF, MF) est qu'elles représentent une barrière physique aux micro-organismes en suspension dans l'eau à filtrer. De l'intégrité de ces membranes dépend donc la qualité sanitaire de l'eau produite. C'est pourquoi il est primordial de s'assurer que les conditions d'utilisation des membranes n'altèrent pas cette capacité.
La caractérisation par mesure de rétention de traceurs que sont les micro-organismes représente une technique fiable quant à la détermination de la sélectivité des membranes[120].
La technique retenue sur la plateforme MEMlab® consiste à étudier le taux de rétention de virus : MS2 (bactériophage), et de bactéries : *Escherichia coli* Hfr (*E. coli*).

Au regard de leur taille de pores, le taux de rétention de la membrane d'ultrafiltration (PVDF/AH) sera étudié vis-à-vis du virus MS2.
Le taux de rétention de la membrane de microfiltration (PVDF/0), dont les pores sont plus larges, ne sera pas pertinent vis-à-vis uniquement du virus MS2 qu'elle laissera passer en quasi-totalité. En revanche, la membrane sera plus adaptée à l'étude de la rétention d'une bactérie telle que *E. coli.*
Les souches utilisées pour les essais sont cultivées et dénombrées au centre de recherche de SUEZ. Les concentrations utilisées pour les essais de rétention sont comprises entre 10^8 et 10^{10} phages.mL^{-1} pour MS2 et environ 10^8 NPP.100 mL^{-1} pour *E. coli* (NPP : Nombre le Plus Probable).

Pour la réalisation des essais, le montage suivant est réalisé (Figure B. 23). La membrane à étudier est mise sous mini-module (§ I.3).

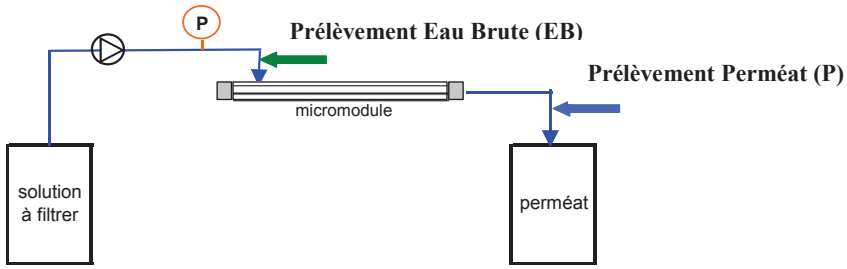


Figure B. 23. Montage réalisé pour les mesures de rétention aux virus et bactéries

Tout le circuit est préalablement désinfecté (5 ppm de chlore) de façon à éliminer toute trace de micro-organismes pouvant interférer avec la mesure. Le circuit est ensuite abondamment rincé de façon à éliminer le chlore (circulation de 3 litres d'eau ultra pure pour un mini-module). L'absence de chlore est vérifiée par dosage par DPD. Un flux de 100 L.h^{-1}.m^{-2} est appliqué (flux moyen couramment utilisé sur site).

Plusieurs prélèvements sont réalisés au cours de l'essai :

- Un blanc : avant l'injection de micro-organismes, du perméat est prélevé (permet de vérifier l'absence de micro-organismes avant l'essai).
- Au niveau de l'eau brute, une minute après le début de l'essai (nommé EB_1)
- Au niveau du perméat après 3 minutes de filtration (P_1) et 8 minutes de filtration (P_2). Les microorganismes dénombrés dans ces prélèvements représentent ceux non retenus par la membrane étudiée.
- Au niveau de l'eau brute avant l'arrêt de l'essai (EB_2)

En fin d'essai, le circuit est de nouveau désinfecté puis rincé.

La détermination de la concentration en micro-organismes de chacune des solutions permet d'en déduire le taux de rétention de la membrane face au micro-organisme concerné. Le résultat s'exprime en LRV (Logarithmic Reduction Value) :

$$LRV = \log_{10}\left(\frac{EB_1 + EB_2}{2}\right) - \log_{10}\left(\frac{P_1 + P_2}{2}\right)$$

Plus le LRV est important, plus la membrane retient physiquement le micro-organisme utilisé pour l'essai. Afin d'évaluer si les conditions de vieillissement ont un impact sur la sélectivité des membranes, nous comparerons les valeurs de LRV obtenues après vieillissement avec celles obtenues à partir des membranes neuves.

III.2.7 La propension au colmatage des membranes

Une des principales problématiques lors du fonctionnement des membranes sur site est le colmatage de celles-ci par les éléments en suspension dans l'eau à filtrer.

Une membrane colmatée engendre une perte de production d'eau traitée, une fréquence de nettoyage plus importante si le colmatage devient omniprésent, et par conséquent, l'utilisation plus régulière de produits chimiques risque de dégrader prématurément la membrane.

C'est pourquoi, les essais de propension au colmatage consistent à déterminer la capacité des membranes à se colmater de façon réversible et irréversible face à différents types d'effluents : organique et minéral.

Une solution de dextranes (*Sigma Aldrich*) de masse moléculaire de 2000 kg.mol^{-1} à une concentration de 25 ppm simulera le colmatage organique.

Le colmatage minéral sera simulé par une solution de nanoparticules de silice (*Klebosol, Merck*) de 80 nm de diamètre à une concentration de 100 ppm dans le cas de la membrane de microfiltration et de 500 ppm dans le cas de la membrane d'ultrafiltration.

Un mini-module contenant les membranes à étudier est confectionné (§ I.3). Les essais sont réalisés sur un appareil assurant la circulation des effluents (Osmo Inspector, Convergence) (Figure B. 24).

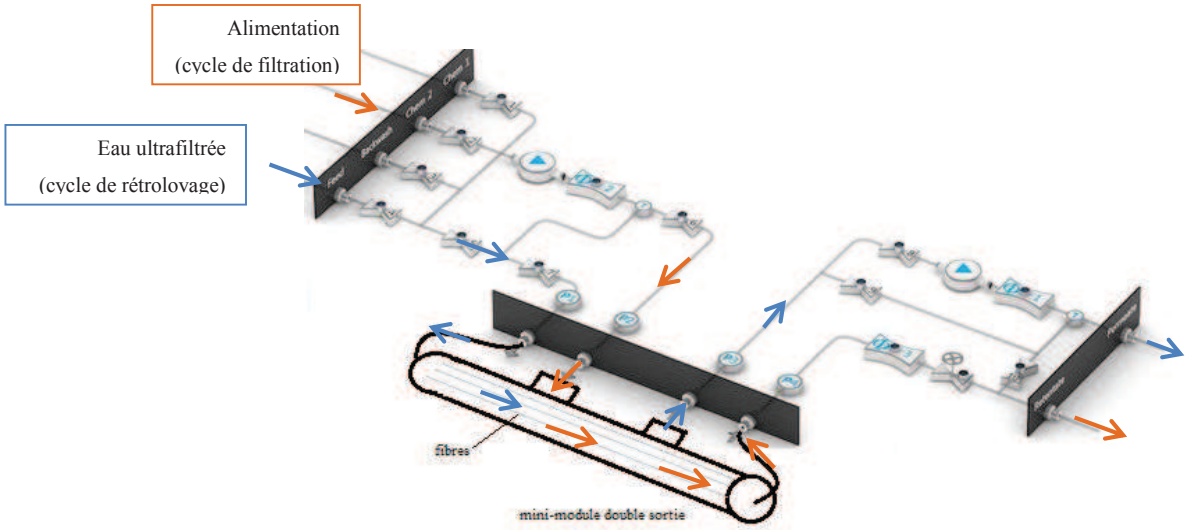


Figure B. 24. Schéma de circulation des effluents pour les essais de propension au colmatage des membranes (out-in) (image issue du logiciel de l'appareil)

Pour la réalisation des essais, un programme simulant des cycles de filtration et de rétrolavage est appliqué. La membrane subit ainsi 10 cycles de filtration pendant lesquels 500 mL d'effluent sont filtrés. Entre chaque cycle, un rétrolavage à l'eau ultra-pure est réalisé. Les essais sont réalisés à une température de 23 °C et l'effluent est placé sous agitation continue.

La perméabilité, la pression transmembranaire ainsi que la température sont suivies tout au long de l'essai. La Figure B. 25 représente le type de graphique obtenu en fin d'essai.

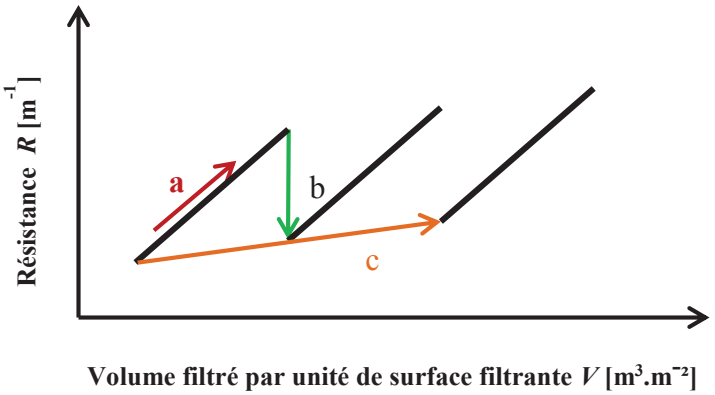


Figure B. 25. Graphique de la résistance de la membrane en fonction du volume de solution colmatante filtrée

A partir de ce graphique, sont calculés trois critères qui caractériseront la membrane face à un type d'agent colmatant :

- a : la pente de la courbe de la résistance de la membrane en fonction du volume filtré au cours d'un cycle de filtration, soit entre le début et la fin de la filtration de 500 mL d'effluent
  La valeur de a, exprimée en m^{-2}, est calculée à partir de la relation suivante pour chaque cycle de filtration :

$$a_n = \frac{R_{fin\ de\ cycle\ (n)} - R_{début\ de\ cycle\ (n)}}{V_{fin\ de\ cycle\ (n)} - V_{début\ de\ cycle\ (n)}}$$

- b : la récupération de la perméabilité entre la fin d'un cycle de filtration et la fin d'un cycle de rétrolavage. Sa valeur renseigne sur la proportion que le colmatage réversible de la membrane représente.
  La valeur de b est exprimée en % et déterminée à partir de la relation suivante pour chaque cycle de filtration :

$$b_n = \left(1 - \frac{a_n}{c_n}\right) \times 100$$

- c : la résistance de la membrane cumulée au cours de l'essai, soit entre le début du dernier cycle de filtration et le début du premier cycle de filtration de la solution colmatante. Cette valeur renseigne sur le colmatage irréversible dont est sujette la membrane.
  La valeur de c est exprimée en m^{-2} et calculée à partir de la relation suivante :

$$c = \frac{R_{début\ du\ dernier\ cycle} - R_{début\ du\ premier\ cycle}}{V_{début\ du\ dernier\ cycle}}$$

  Une valeur de c peut également être calculée pour chaque succession de cycles :

$$c_n = \frac{R_{début\ du\ cycle\ (n)} - R_{début\ du\ premier\ cycle\ (n+1)}}{V_{début\ du\ cycle\ (n)} - V_{début\ du\ premier\ cycle\ (n+1)}}$$

Afin d'évaluer l'impact des conditions de vieillissement étudiées, nous nous intéresserons à l'évolution de ces paramètres.

CHAPITRE C

CARACTERISATION INITIALE

I. LE FILM DENSE DE PVDF 91

I.1 Structure Chimique 91

I.1.1 A l'échelle moléculaire 91

I.1.2 A l'échelle macromoléculaire 94

I.1.3 A l'échelle supramoléculaire 95

I.2 Propriétés 96

I.2.1 Les propriétés mécaniques 96

I.2.2 L'hydrophilie 97

II. LES MEMBRANES EN PVDF 98

II.1 Structure chimique des membranes 98

II.1.1 A l'échelle moléculaire 98

II.1.2 A l'échelle macromoléculaire 103

II.1.3 A l'échelle supramoléculaire 104

II.2 Propriétés des membranes 105

II.2.1 La morphologie 105

II.2.2 Les propriétés mécaniques 106

II.2.3 L'hydrophilie 108

II.2.4 La porosité 109

II.2.4.1 Mesures par microscopie électronique à blalayage (MEB) 111

II.2.4.2 Mesure par adsorption d'azote 115

II.2.4.3 Mesure par faisceau d'ions focalisés (FIB) 115

II.2.4.4 Observations par microscopie à force atomique (AFM) 117

II.2.5 Les caractéristiques opérationnelles des membranes 119

III. CONCLUSION 122

L'objectif de ce travail de thèse est d'améliorer la compréhension des mécanismes de dégradation des membranes PVDF au contact de l'eau de Javel. Pour y parvenir, nous avons fait le choix d'étudier le PVDF sous forme de film dense ainsi que les membranes PVDF sélectionnées au cours du contact chimique.

La capacité à évaluer une éventuelle évolution des échantillons tant en termes de structure chimique que de propriétés repose sur l'identification de leurs caractéristiques à l'état initial. Ainsi, ce chapitre présente les caractéristiques initiales de chaque échantillon : le film dans un premier temps et les membranes dans un second temps. Le choix de présenter la structure chimique d'une part et les propriétés d'autre part tel qu'au cours du Chapitre B reste fidèle à la démarche adoptée au cours de ce travail pour la compréhension des mécanismes de dégradation : la mise en relation de l'évolution de la structure chimique avec les propriétés d'utilisation.

I. LE FILM DENSE DE PVDF

I.1 Structure Chimique

I.1.1 A l'échelle moléculaire

Le spectre infrarouge (IRTF-ATR) (Figure C. 1) montre les bandes de vibration caractéristiques du PVDF. Le Tableau C. 1 regroupe les bandes de vibration caractéristiques du PVDF décrites dans la littérature selon la structure cristalline du PVDF (Chapitre B), α et β représentant les phases cristallines du PVDF. Nous noterons qu'aucune bande attribuable à un éventuel additif n'apparaît.

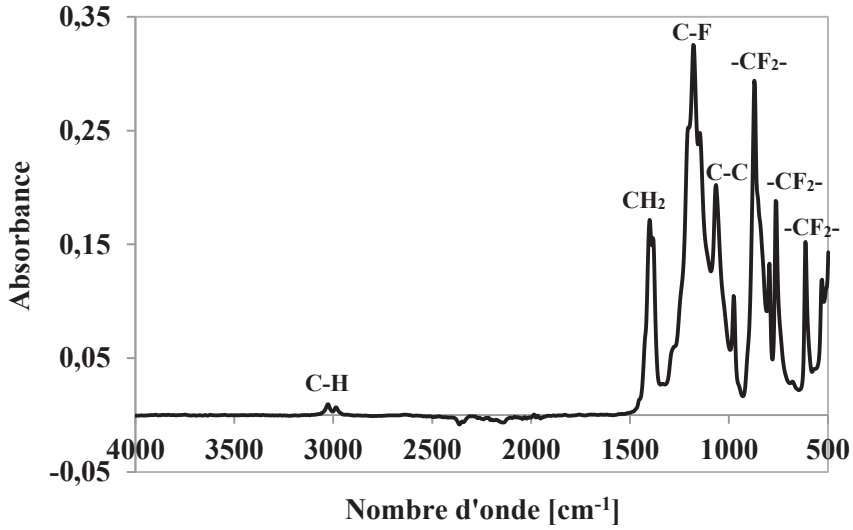


Figure C. 1. Spectre IRTF-ATR du film dense de PVDF

Tableau C. 1. Identification des bandes de vibration observées par IRTF-ATR

Nombre d'onde	Identification	Film PVDF natif
3025 et 2980 cm^{-1}	C-H	PVDF
1400 cm^{-1}	CH_2	PVDF (α,β)
1276 cm^{-1}	C-F	PVDF (β)
1203 cm^{-1}		PVDF (α)
1183 cm^{-1}	C-F	PVDF (α)
1149 cm^{-1}	C-H	PVDF (α)
1064 cm^{-1}	C-C	PVDF (α,β)
976 cm^{-1}		PVDF (α)
871 cm^{-1}	CF_2	PVDF (α)
841 cm^{-1}	CH_2	PVDF (β)
794 cm^{-1}	CH_2	PVDF (α)
763 cm^{-1}	CF_2	PVDF (α)
613 cm^{-1}	CF_2	PVDF (α)
530 cm^{-1}	CF_2	PVDF (β)

Les analyses en RMN (^{1}H et ^{13}C) (Figure C. 2) permettent d'identifier les déplacements chimiques du PVDF tels que définies au paragraphe III.1.2 du Chapitre B.

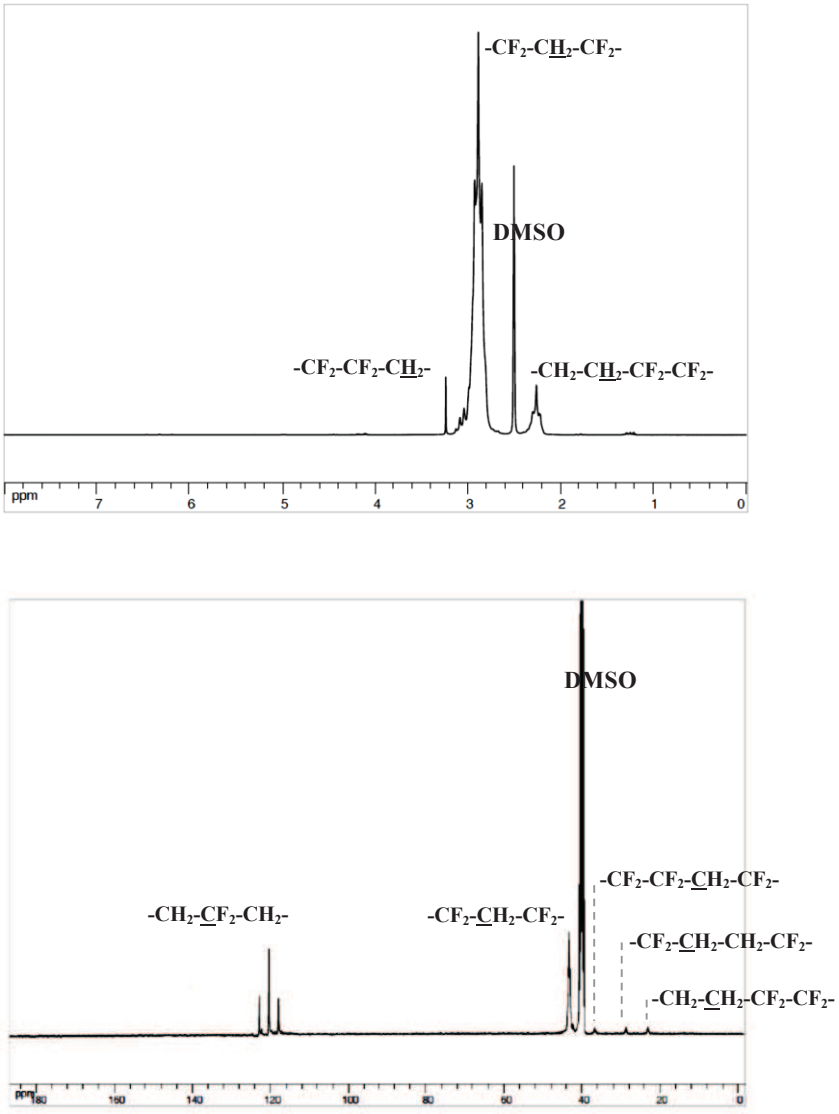


Figure C. 2. Spectre RMN ^{1}H (haut) et ^{13}C (bas) du film dense de PVDF natif

A l'échelle moléculaire, les bandes de vibration (IRTF) ainsi que les déplacements chimiques (RMN) du PVDF ont été identifiés à travers les spectres respectifs ce qui permettra de suivre l'évolution de la structure chimique du PVDF du film au cours des essais de vieillissement.

I.1.2 A l'échelle macromoléculaire

Le chromatogramme d'exclusion stérique du film dense (Figure C. 3) permet de déterminer les masses molaires moyennes du film dense natif (Tableau C. 2).

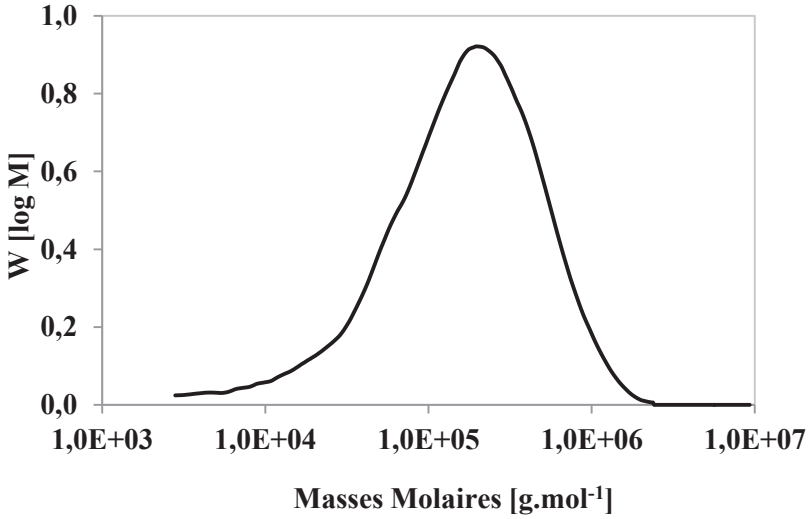


Figure C. 3. Chromatogramme du film dense en PVDF obtenu par CES

Tableau C. 2. Masses molaires du film dense de PVDF natif

	M_n (kg.mol^{-1})	M_w (kg.mol^{-1})	I_P
Film dense	81	260	3,2

L'indice de polymolécularité I_P révèle une large distribution des masses moléculaires du PVDF du film dense natif. Nous suivrons ces paramètres au cours du vieillissement afin d'améliorer notre compréhension des éventuels mécanismes de dégradation pouvant se produire au sein du film de PVDF.

I.1.3 A l'échelle supramoléculaire

Le thermogramme obtenu suite à l'analyse enthalpique différentielle est présenté en Figure C. 4.

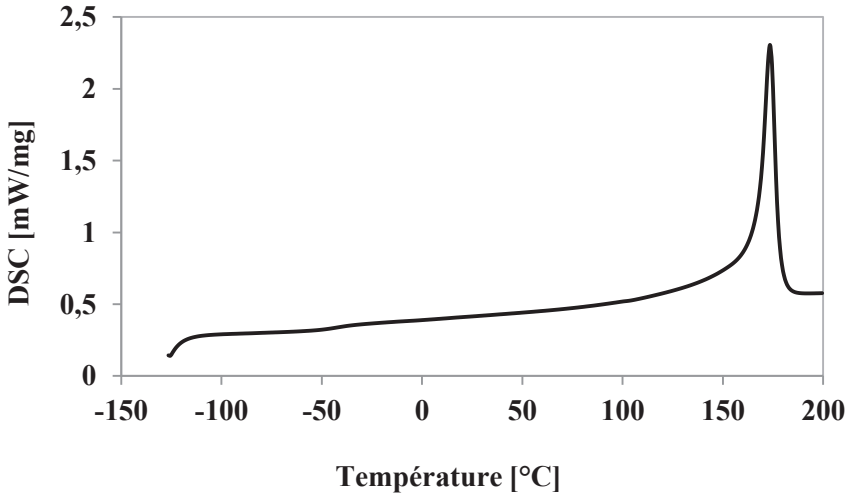


Figure C. 4. Thermogramme du film dense de PVDF obtenu par DSC

Ce thermogramme met en avant une température de transition vitreuse (T_{g1}) située à - 44 ± 2 °C, une température de fusion (T_f) située à 173 ± 1 °C, ainsi qu'un taux de cristallinité (χ_c) de 55,5 ± 2,1 %. Le taux de cristallinité (χ_c) est calculé à partir de la relation suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$$

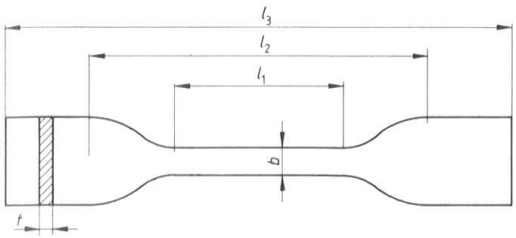
avec ΔH_f l'enthalpie de fusion de l'échantillon analysé et ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion du PVDF 100 % cristallin égale à 104,6 J.g^{-1} [121].

La caractérisation du film dense de PVDF à l'état natif tant en termes de propriétés que de structure chimique permet d'établir une carte d'identité de ce film, ce qui permettra d'identifier les éventuelles modifications liées aux conditions de vieillissement.

I.2 Propriétés

I.2.1 Les propriétés mécaniques

Le film dense est découpé à l'emporte-pièce afin de former des éprouvettes (forme haltères) nécessaires aux mesures des propriétés mécaniques par essais de traction.
La Figure C. 5 regroupe les dimensions de l'éprouvette.



l_1 : 18 mm
l_2 : 30 mm
l_3 : 50 mm
b : 4 mm
t : 50 µm

Figure C. 5. Dimensions de l'éprouvette utilisée pour les essais de traction du film dense en PVDF

A l'état initial, le film dense de PVDF est caractérisé par la courbe de traction de la Figure C. 6.

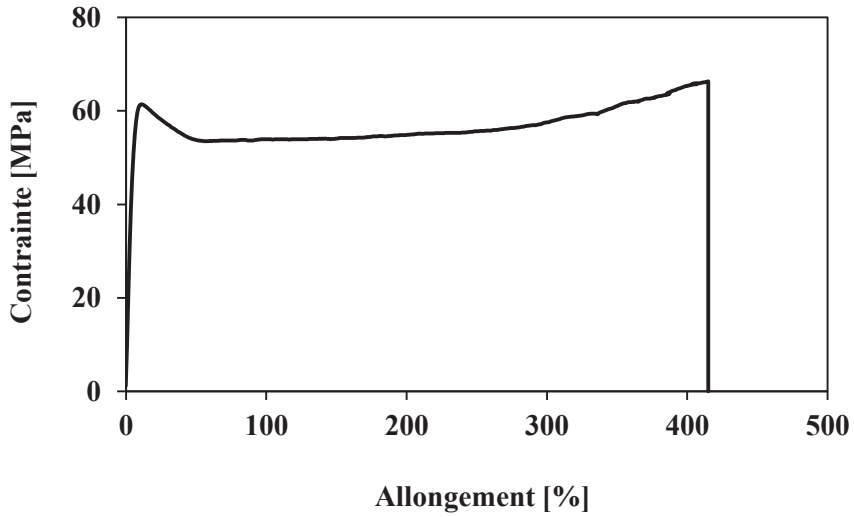


Figure C. 6. Courbe de traction initiale du film dense de PVDF

A partir de cette courbe, les principales caractéristiques mécaniques du film dense peuvent être extraites (Tableau C. 3).

Tableau C. 3. Caractéristiques mécaniques du film dense de PVDF natif *(n = 10)*

		Seuil de plasticité		Coordonnées à la rupture	
	Module d'Young (E en MPa)	**Allongement (ε_p en %)**	**Contrainte (σ_p en MPa)**	**Allongement (ε_r en %)**	**Contrainte (σ_r en MPa)**
Film natif	1113 ± 72	62 ± 3	10,9 ± 0,4	415 ± 56	66,7 ± 7,1

Nous nous attacherons à l'étude de l'évolution de ces caractéristiques au cours des essais de vieillissement du film PVDF.

I.2.2 L'hydrophilie

L'interaction éventuelle entre un matériau et l'eau est une propriété importante que l'on peut caractériser, en première approche, par une mesure de la capacité d'absorption d'eau de cette membrane. Cette capacité d'absorption est traduite par l'isotherme de sorption, lequel peut être enregistré en sorption dynamique de vapeur d'eau (Dynamic Vapor Sorption, DVS).
Rappelons que tout milieu aqueux liquide est caractérisé par l'activité *a* de l'eau et que, du point de vue des équilibres de sorption, un tel milieu est équivalent à une atmosphère humide de même activité $a = HR / 100$ où HR est l'humidité relative.

Le vieillissement des membranes peut éventuellement se traduire par le greffage de groupements polaires sur la chaîne PVDF qui est relativement peu polaire et donc initialement peu hydrophile. L'étude par DVS d'échantillons vieillis peut donc présenter un intérêt particulier pour suivre l'évolution de l'hydrophilie du PVDF.

En préambule à l'étude des membranes en PVDF, l'intérêt a tout d'abord été porté à l'analyse du PVDF sous forme de film dense par DVS. A l'état natif, le film dense de PVDF présente un changement de masse Δm = 0,11 % pour une activité de l'eau a = 0,9 (soit 90 % d'humidité relative). Cette prise de masse faible pour un taux d'humidité élevé traduit le comportement d'un matériau de faible hydrophilie. Cette caractéristique est cohérente avec les observations faites à travers la littérature concernant l'hydrophilie du PVDF[122]. Cette caractéristique sera suivie au cours des essais de vieillissement chimique.

Selon une procédure similaire, la caractérisation à l'état natif des deux membranes PVDF étudiées fait l'objet de la partie suivante.

II. LES MEMBRANES EN PVDF

II.1 Structure chimique des membranes

II.1.1 A l'échelle moléculaire

Les membranes PVDF/0 et PVDF/AH natives ont été caractérisées par IRTF-ATR et RMN. La Figure C. 7 et la Figure C. 8 représentent respectivement les spectres IRTF et RMN obtenus suite à l'analyse des membranes PVDF.

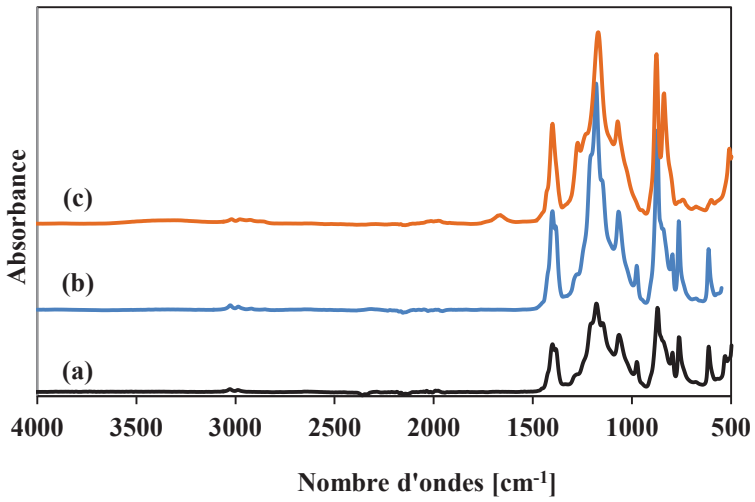


Figure C. 7. Spectres infrarouge (IRTF-ATR) (a) du PVDF pur, (b) de la membrane PVDF/0 native et (c) de la membrane PVDF/AH native

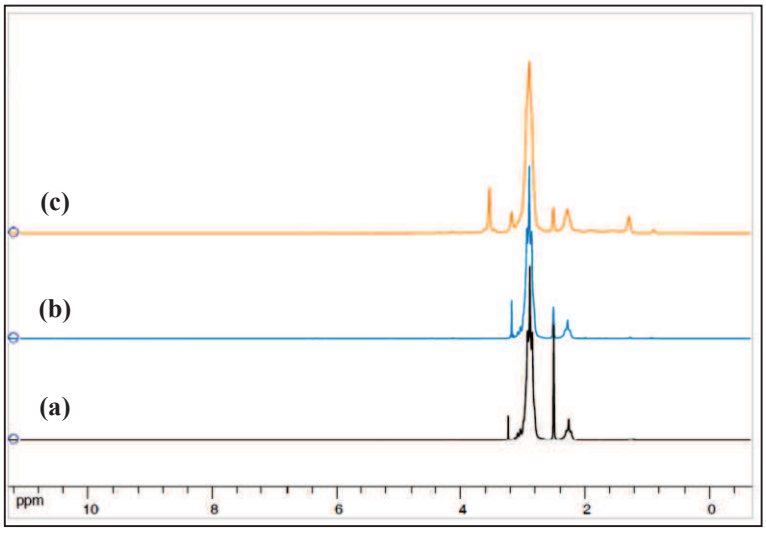


Figure C. 8. Spectres RMN ^{1}H (a) du PVDF pur, (b) de la membrane PVDF/0 native et (c) de la membrane PVDF/AH native

Sur les spectres infrarouge et RMN de la membrane PVDF/0 native, seules les bandes de vibration et les déplacements chimiques caractéristiques du PVDF sont identifiés. La membrane PVDF/0 ne semble constituée que de PVDF, tel que l'on peut le supposer également pour le film dense précédemment caractérisé dans ce chapitre (§ I.1.1). En revanche, le spectre infrarouge de la membrane PVDF/AH native présente des différences par rapport au spectre du PVDF pur.
Le Tableau C. 4 regroupe l'identification des bandes de vibration obtenues en infrarouge pour chacune des membranes étudiées.

Tableau C. 4. Identification des bandes de vibration infrarouge du PVDF des membranes PVDF/0 et PVDF/AH

Nombre d'onde	Identification	Membrane PVDF/0 native	Membrane PVDF/AH native
3300 - 3500 cm^{-1}	O-H	-	Autre élément
3025 et 2980 cm^{-1}	C-H	PVDF	PVDF
2928 et 2874 cm^{-1}	C-H	-	Autre élément
1662 cm^{-1}	C=O amide	-	Autre élément
1427 cm^{-1}	CH_2	-	PVDF (β)
1400 cm^{-1}	CH_2	PVDF (α,β)	PVDF (α,β)
1276 cm^{-1}	C-F	PVDF (β)	PVDF (β)
1203 cm^{-1}		PVDF (α)	-
1183 cm^{-1}	C-F	PVDF (α)	-
1172 cm^{-1}		-	PVDF (β)
1149 cm^{-1}	C-H	PVDF (α)	-
1064 cm^{-1}	C-C	PVDF (α,β)	PVDF (α,β)
976 cm^{-1}		PVDF (α)	-
871 cm^{-1}	CF_2	PVDF (α)	PVDF (α)
841 cm^{-1}	CH_2	PVDF (β)	PVDF (β)
794 cm^{-1}	CH_2	PVDF (α)	-
763 cm^{-1}	CF_2	PVDF (α)	PVDF (α)
613 cm^{-1}	CF_2	PVDF (α)	-

Dans un premier temps, la présence des phases cristallines du PVDF, α et β, pour chacune des membranes diffère en termes de proportion. Il est possible de déterminer la fraction de la phase β du PVDF (F_β) de chaque membrane à partir de la relation suivante[123] :

$$F_\beta = \frac{I_\beta}{1{,}3 \times I_\alpha + I_\beta}$$

avec I_α et I_β respectivement les intensités des bandes de vibration caractéristiques de la phase α (située à 763 cm^{-1}) et de la phase β (située à 841 cm^{-1}).

Le Tableau C. 5 regroupe les valeurs obtenues pour chaque échantillon natif. Trois spectres IRTF sont pris en compte pour le calcul des valeurs moyenne de F_β.

Tableau C. 5. Valeurs de F_β du PVDF des échantillons natifs

		I_α (763 cm^{-1})	I_β (841 cm^{-1})	F_β
Film dense PVDF	-	0,166 ± 0,034	0,151 ± 0,031	0,412 ± 0,004
PVDF/0	Peau Externe	0,196 ± 0,022	0,183 ± 0,022	0,418 ± 0,009
	Peau Interne	0,206 ± 0,027	0,257 ± 0,076	0,483 ± 0,049
PVDF/AH	Peau Externe	0,055 ± 0,003	0,303 ± 0,002	0,810 ± 0,008
	Peau Interne	0,051 ± 0,002	0,283 ± 0,006	0,811 ± 0,001

Tous les échantillons présentent un mélange de phases cristallines α et β mais dans des proportions différentes. Ainsi, le PVDF de la membrane PVDF/0 a une proportion similaire à celle du film PVDF natif. En revanche, la phase β du PVDF est en proportion plus importante au sein de la membrane PVDF/AH (environ 81 %). La différence de concentration de phase β indique sans aucun doute une différence entre les histoires thermomécaniques des PVDF /0 et PVDF/AH pendant leur fabrication.

De plus, à travers l'observation de pics supplémentaires au PVDF, la membrane PVDF/AH native possèderait un voire plusieurs additifs (Figure C. 7, Figure C. 8) dont l'identification a été faite à partir de la Figure C. 9 et de la Figure C. 10.

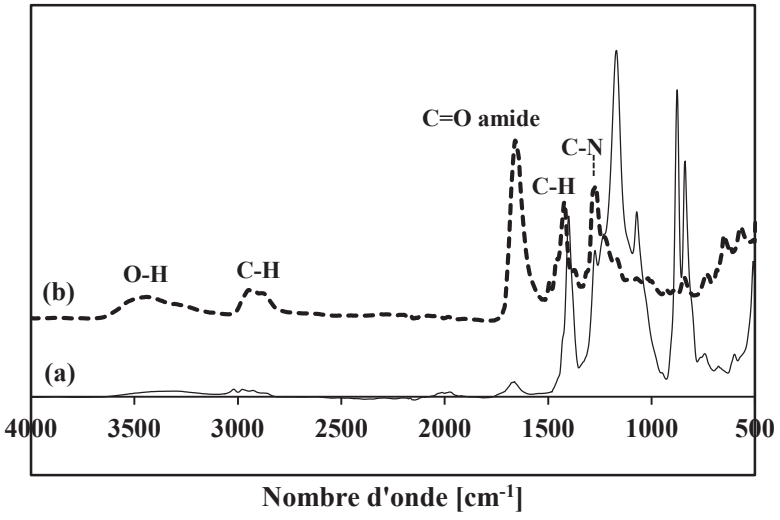


Figure C. 9. Spectres infrarouge (IRTF-ATR) (a) de la membrane PVDF/AH native et (b) du PVP

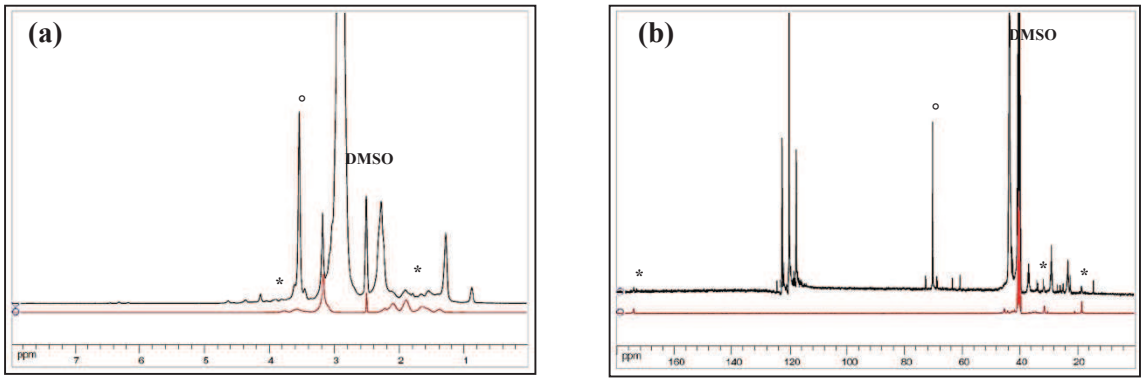


Figure C. 10. Spectres (a) RNM ^{1}H et (b) RMN ^{13}C de la membrane PVDF/AH (noir) et de PVP (rouge) (* : pics de PVP, ° : pics de PEG)

Le poly(vinylpyrrolidone) (PVP) et le poly(éthylène glycol) (PEG) ont été identifiés au sein de la membrane PVDF/AH, et leurs formules chimiques sont données en Figure C. 11.

Polyvinylpyrrolidone (PVP) ***Polyéthylène glycol (PEG)***

Figure C. 11. Formules chimiques de PVP et PEG

PEG a été identifié grâce aux analyses RMN ^{1}H et ^{13}C révélant les pics caractéristiques de PEG respectivement positionnés à 3,54 ppm (-**H**$_2$C-O-) et 70 ppm (-O-**C**H$_2$-).
Le Tableau C. 6 regroupe les déplacements chimiques associés aux additifs identifiés issus du spectre RMN ^{1}H de la membrane PVDF/AH.

Tableau C. 6. Déplacements chimiques caractéristiques des additifs présents dans la membrane PVDF/AH obtenus en RMN ^{1}H

Identification	**PEG**	**PVP**								
Déplacements chimiques (ppm)	3,54	3,77	3,16	2,21	2,10	1,88	1,65	1,56	1,38	1,01

En raison de la faible intensité des déplacements chimiques liés à PVP, la quantification n'a pu être rigoureusement réalisée à partir du spectre RMN. Une autre approche a alors été choisie. Par dosage de l'azote, élément uniquement présent dans PVP au sein de la membrane PVDF/AH, l'analyse élémentaire a permis de quantifier la proportion d'azote dans la membrane PVDF/AH : soit 0,37 %, ce qui revient à 2,9 % massique de PVP dans la membrane PVDF/AH. Le spectre RMN ^{1}H a permis la

quantification de PEG dans la membrane par intégration du signal caractéristique du PVDF à 2,89 ppm par rapport au signal caractéristique du groupement $–OCH_2–$ du PEG (3,54 ppm). Il apparaît que pour 100 motifs PVDF, il y 9,5 motifs PEG, soit 6,5 % massique de PEG au sein de la membrane PVDF/AH. Leur contribution quant à l'hydrophilie de la membrane sera étudiée par DVS au paragraphe II.2.3 de ce chapitre.

Enfin, l'analyse du spectre RMN ^1H des membranes nous permet de caractériser le PVDF des membranes avec plus de précision. La présence d'un pic situé à 2,26 ppm traduit l'existence d'enchaînements tête-à-tête (T-T) le long des chaînes du PVDF. Cette observation est valable dans le cas des deux membranes. Une quantification de ces enchaînements est réalisée en prenant en compte le pic caractéristique du PVDF (CF_2-CH_2) situé à 2,88 ppm est regroupée dans le Tableau C. 7.

Tableau C. 7. Quantification des signaux caractéristiques du PVDF en RMN ^1H

Echantillon	$\sim(\mathbf{CF_2-CH_2})\sim$ 2,88 ppm	$\sim\mathbf{CF_2-CH_2-CH_2-CF_2}\sim$ 2,26 ppm
PVDF/0	92,7	7,3
PVDF/AH	92,3	7,7

La quantification des signaux permet de constater que le taux d'enchaînements T-T est du même ordre de grandeur pour les deux membranes PVDF. Nous suivrons l'évolution de cette quantification suite aux essais de vieillissement accélérés.

Les analyses IRTF-ATR et RMN ont donc permis de déterminer la composition des deux membranes étudiées. Ainsi, la membrane PVDF/0 ne serait constituée que de PVDF. Quant à la membrane PVDF/AH, le PVDF est majoritairement présent sous sa forme cristalline β (rapport de 2 par rapport à la membrane PVDF/0 et au film dense de PVDF) et possède deux « additifs » : PVP et PEG. La composition déterminée de la membrane PVDF/AH est donc : 90,6 % PVDF, 6,5 % PEG et 2,9 % PVP. PVP est généralement utilisé comme additif pour modifier le caractère hydrophile du polymère hydrophobe constitutif des membranes, et ce, principalement dans le cas des membranes d'ultrafiltration (cas de la membrane PVDF/AH), afin de favoriser le transport de l'eau à travers la membrane[124]. PEG peut être utilisé comme agent porogène au cours de la fabrication des membranes. Sa présence au sein de la membrane PVDF/AH peut être, soit une volonté du fabricant, soit liée à des résidus non éliminés lors de l'étape de rinçage de la membrane.

II.1.2 A l'échelle macromoléculaire

Les chromatogrammes obtenus par CES (Figure C. 12) permettent de déterminer les masses molaires caractéristiques du PVDF des membranes étudiées (Tableau C. 8).

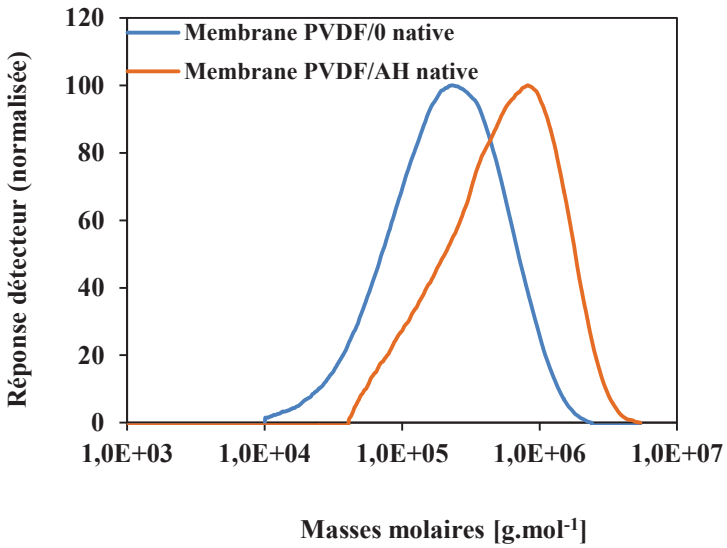


Figure C. 12. Chromatogrammes des membranes PVDF natives obtenus par CES

Tableau C. 8. Masses molaires des membranes PVDF natives

Membrane	M_{n1} (kg.mol^{-1})	M_{w1} (kg.mol^{-1})	M_{n2} (kg.mol^{-1})	M_{w2} (kg.mol^{-1})	M_{n3} (kg.mol^{-1})	M_{w3} (kg.mol^{-1})	I_P
PVDF/0	115	285	103	297	102	262	2,5
PVDF/AH	326	754	213	897	218	925	2,3

Nous disposons de trois mesures pour chaque échantillon (Tableau C. 8). Deux séries de mesures, (2) et (3), ont donné des résultats assez proches. La première a donné des résultats nettement supérieurs. Nous avons donc choisi d'utiliser les données des séries (2) et (3) et avons volontairement utilisé :

- Pour PVDF/0 : M_{n0} = 102 kg.mol^{-1} et M_{w0} = 262 kg.mol^{-1}
- Pour PVDF/AH : M_{n1} = 213 kg.mol^{-1} et M_{w0} = 897 kg.mol^{-1}.

Le choix de l'autre option n'aurait pas modifié nos conclusions car la hiérarchie des valeurs restait la même. Notons que les grades de PVDF utilisés pour la mise en œuvre des membranes PVDF/0 et PVDF/AH sont différents avec des masses molaires plus importantes dans le cas de la membrane PVDF/AH.

Selon les conditions de vieillissement, nous nous intéresserons à l'évolution de ces masses molaires pour nous aider à identifier les éventuels phénomènes de dégradation.

II.1.3 A l'échelle supramoléculaire

De même que lors de l'analyse du film dense de PVDF, les températures de transition vitreuse et le taux de cristallinité des membranes PVDF sont déterminés par DSC au cours des deux cycles de chauffe (Tableau C. 9).

Tableau C. 9. Températures caractéristiques et taux de cristallinité des membranes PVDF natives.

Membrane	N° chauffe	$T_{g(AH)}$ (°C)	T_{g1} (°C)	T_{g2}(°C)	T_f (°C)	$\chi_{c\ app}$ (%)
PVDF/0	**1**	-	- 40,2 ± 0,6	-	177,5 ± 0,2	53,9 ± 1,0
	2	-	- 42,4 ± 0,5	-	177,3 ± 0,2	53,0 ± 0,9
PVDF/AH	**1**	-	- 37,5 ± 1,6	58,5 ± 0,7	165,8 ± 0,1	46,6 ± 0,6
	2	- 54,7 ± 0,3	-37,2 ± 0,4	-	165,4 ± 0,1	35,1 ± 0,1

La membrane PVDF/0 possède une T_{g1} caractéristique de celle du PVDF située autour de - 40 °C. Son taux de cristallinité est proche de celui du PVDF dense pur (55,5 %).
La membrane PVDF/AH possède plusieurs températures de transition vitreuse. T_{g1} et T_{g2} propres au PVDF de la membrane. $T_{g(AH)}$ observée au cours du second cycle de chauffe, peut être liée à un des « additifs » présents dans la membrane, notamment PEG dont la T_g se situe entre - 115 °C et - 40 °C selon le grade du polymère[122]. Quant à PVP, sa T_g se situe entre 110 °C et 180 °C, c'est-à-dire aux mêmes températures que la température de fusion du PVDF ; elle n'est donc pas décelable ici.
De plus, $T_{g(AH)}$ et T_{g1} sont distinctes l'une de l'autre laissant supposer que les deux polymères, PEG et PVDF, non miscibles entre eux, forment deux phases séparées au sein de la membrane.

Notons que le taux de cristallinité ($\chi_{c\ app}$) de la membrane PVDF/AH a été calculé à partir de la masse totale d'échantillon alors qu'il aurait dû être calculé à partir de la masse de PVDF dans l'échantillon. Autrement dit, il n'est pas corrigé par la présence d'additif et est donc légèrement sous-estimé.

Pour calculer le taux de cristallinité du PVDF ($\chi_{c\ PVDF}$) de la membrane PVDF/AH, considérons un échantillon de masse m contenant m_P de PVDF et m_A d'additifs et dont l'enthalpie de fusion non corrigée est h_f et H_{f0} l'enthalpie de fusion du PVDF 100 % cristallin. On obtient alors :

$$\chi_{c\ app} = \frac{h_f}{mH_{f0}} = \frac{h_f}{(m_P + m_A)H_{f0}} = \frac{h_f}{m_P H_{f0}} \frac{1}{1 + \frac{m_A}{m_P}} \approx x_{c\ PVDF}(1 - \frac{m_A}{m_P})$$

$\chi_{c\,PVDF}$ de la membrane PVDF/AH native serait de 52,5 ± 0,7 % (1ère chauffe) comme pour la membrane PVDF/0. $\chi_{c\,app}$ est égal à 46,6 % ce qui correspond à $^{m_A}/_{m_P}$ ≈ 0,11 donc à un taux massique initial d'additifs de 11 %, ce qui est le bon ordre de grandeur.

II.2 Propriétés des membranes

II.2.1 La morphologie

Les caractéristiques morphologiques des deux membranes étudiées (PVDF/0 et PVDF/AH) sont étudiées à travers les observations en MEB de la peau externe, la peau interne ainsi que la section de la fibre (Figure C. 13).

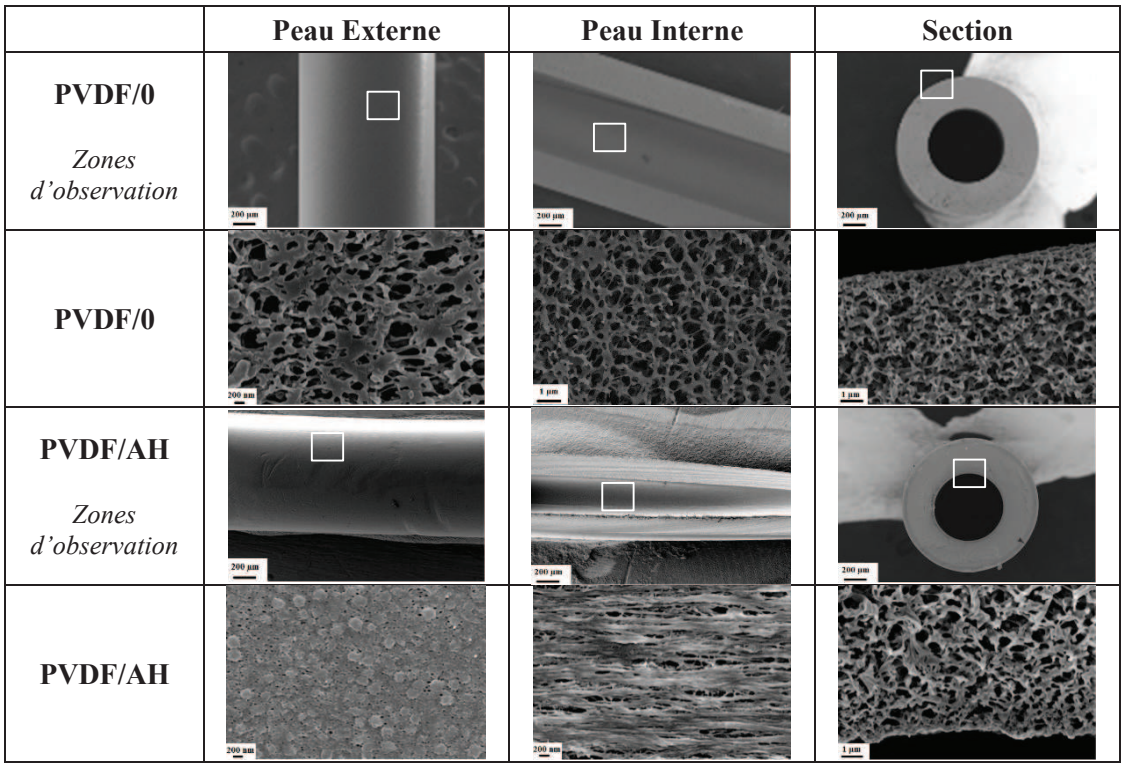


Figure C. 13. Clichés MEB des membranes PVDF/0 et PVDF/AH

Les clichés de la section ont pu être obtenus suite à une préparation de la membrane avant l'observation : les sections sont obtenues par cryofracture après avoir immergé les membranes dans de l'azote liquide. Selon cette même préparation, la peau interne peut être observée suite à une coupe longitudinale de la membrane cryogénisée.

Les clichés obtenus en MEB révèlent la morphologie des deux membranes étudiées et offrent une première vision de leur porosité.

La peau externe de la membrane PVDF/AH présente une porosité plus fine que celle observée sur la peau interne et la section, justifiant ainsi le coté sélectif de la membrane de filtration. L'examen de la peau interne de PVDF/AH révèle la présence de pores semblables à des fissures dont les lèvres seraient liées par quelques « ponts », morphologie qui évoque fortement un processus de craquelage (crazing)[125,126]. La porosité dans cette zone serait donc partiellement liée à un état de contrainte de la membrane en cours d'élaboration et serait donc fortement dépendante des conditions de fabrication.

II.2.2 Les propriétés mécaniques

Sur une usine de traitement d'eau, le nombre de ruptures de fibres représente un des critères de fin de vie du matériau filtrant et par conséquent du module de filtration en entier ; le module n'assurant plus une qualité d'eau suffisante en termes de sécurité sanitaire.
C'est pourquoi le suivi des propriétés mécaniques des membranes au cours du temps permet de suivre le vieillissement du matériau. La courbe initiale de traction est obtenue pour chacune des membranes PVDF (Figure C. 14).

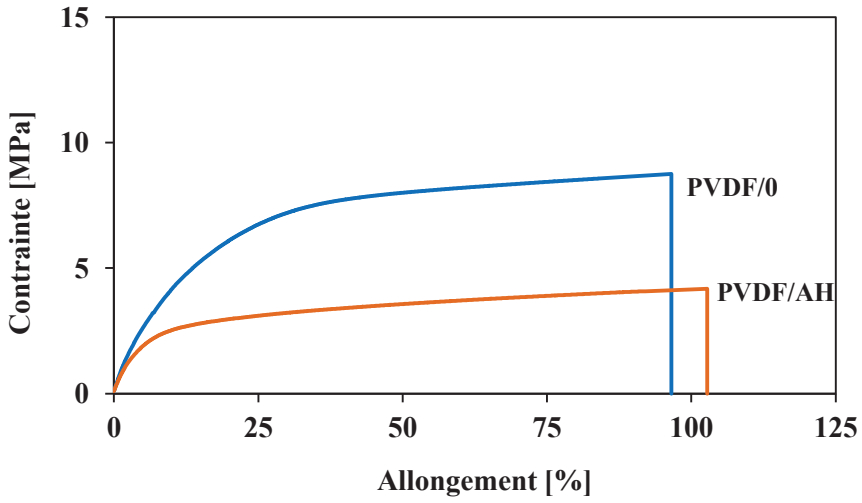


Figure C. 14. Courbes de traction initiales des membranes PVDF/0 et PVDF/AH reflétant les caractéristiques macroscopiques des échantillons.

Les caractéristiques mécaniques issues des courbes de traction initiales sont regroupées dans le Tableau C. 10.

Tableau C. 10. Caractéristiques mécaniques des membranes PVDF/0 et PVDF/AH natives *(n = 10)*

		Seuil de plasticité		Coordonnées à la rupture	
Membrane	**Module d'Young (E en MPa)**	**Allongement (ε_p en %)**	**Contrainte (σ_p en MPa)**	**Allongement (ε_r en %)**	**Contrainte (σ_r en MPa)**
PVDF/0	71 ± 4	32 ± 1	7,7 ± 0,1	96 ± 7	8,9 ± 0,2
PVDF/AH	52 ± 3	23 ± 2	3,1 ± 0,1	103 ± 7	4,2 ± 0,1

Les courbes de traction diffèrent nettement de celle du film dense. Le module apparent est environ 26 fois (PVDF/0) ou 36 fois (PVDF/AH) plus faible que le module du film dense, ce que l'on pourrait interpréter en première approche de la façon suivante : Dans une section perpendiculaire à l'axe de traction, la fraction de surface correspondant au matériau est approximativement 1/26 (PVDF/0) ou 1/36 (PVDF/AH) de la section totale.

Dans le cas du film dense, le seuil de plasticité correspond à un crochet relativement aigu, la contrainte correspondante est $\sigma_{p\,(\text{film PVDF})} \approx 62$ MPa. Dans le cas des membranes, le seuil de plasticité est diffus, ce que l'on peut attribuer à l'hétérogénéité du champ de contrainte dans l'échantillon. La plasticité est activée dans certains éléments de parois de pores pour une faible déformation macroscopique alors que d'autres éléments ne parviendront au seuil que beaucoup plus tard.
En utilisant la construction de Considère pour apprécier la contrainte au seuil des membranes (méthode basée sur le tracé d'une droite tangente à la courbure de la courbe de traction et passant par le point (-100, 0)), on obtient environ 7,7 MPa (PVDF/0) et 3,1 MPa (PVDF/AH), soient des valeurs respectivement 8 fois et 20 fois plus faibles que la contrainte au seuil macroscopique.
Les contraintes à la rupture (rappelons qu'il s'agit de valeurs nominales et non des vraies contraintes) sont respectivement 7,5 fois et 16 fois plus faibles que la contrainte à la rupture du film dense. Le rapport des contraintes à la rupture est plus faible que le rapport des modules parce que lors de l'étirage, la section globale décroit et la fraction de surface correspondant au matériau augmente.

Ces résultats montrent, comme on pouvait s'y attendre, que les membranes sont des structures dans lesquelles un chargement macroscopique entraîne une grande diversité de situations, certains éléments de la structure étant fortement chargés pendant que d'autres sont peu sollicités. Les grandeurs mesurées lors d'un tel essai de traction ne seront donc exploitables que de façon comparative.

Il est intéressant d'observer que l'allongement à la rupture macroscopique, s'il est plus faible que celui du film dense, ne l'est que dans un facteur 4 pour les deux membranes. On peut attribuer cela à la ductilité élevée du matériau dans les membranes. Schématiquement, lorsque l'allongement des membranes s'approche de 100 %, certaines parois de pores parviennent localement à la déformation de

rupture du PVDF ($\varepsilon_{r(\text{film PVDF})}$ = 415 %). Lorsqu'une paroi se rompt, la contrainte se redistribue sur d'autres parois qui à leur tour se rompent, amorçant ainsi un processus de rupture en cascade.

II.2.3 L'hydrophilie

Le caractère hydrophile des échantillons est déterminé par des mesures de sorption d'eau par DVS. Les isothermes de sorption des membranes à l'état initial sont représentés Figure C. 15.

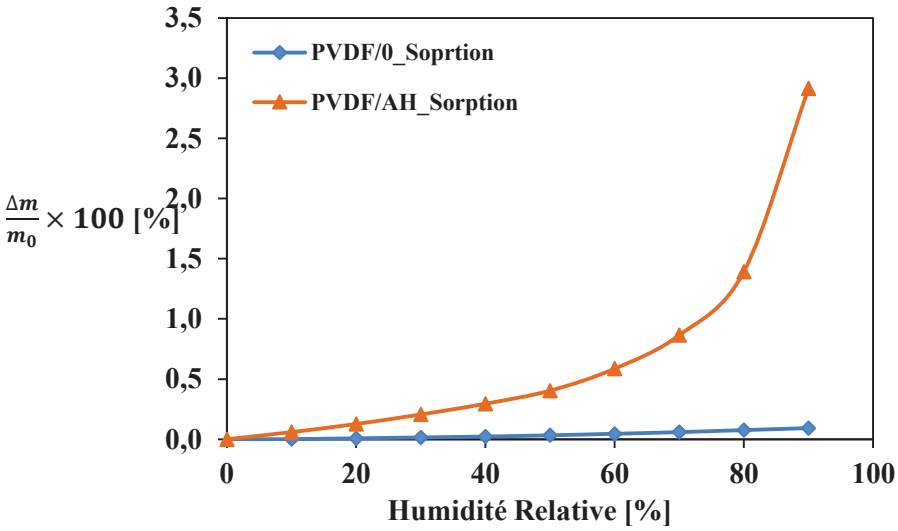


Figure C. 15. Isothermes de sorption des membranes PVDF/0 et PVDF/AH à l'état natif à 50 °C

L'isotherme de sorption de la membrane PVDF/0 est caractéristique d'un matériau hydrophobe avec une faible valeur d'absorption : 0,09 % à 90 % d'humidité relative à une température de 50 °C.
Si l'on voulait exprimer un coefficient de solubilité S sans dimension, on aurait : $m = S.a$ soit $S = 10^{-3}$. A 50 °C, la pression de vapeur saturante de l'eau est de 12335 Pa. La concentration d'eau à saturation est 10^{-3} g.g^{-1}, soit 580 m^{-3} soit 32 mol.m^{-3}. On obtient alors la solubilité (en unité SI) de 2,6 × 10^{-3} mol.m^{-3}.Pa. On peut noter que cette valeur est spécifique de la saturation. En effet, l'isotherme de sorption n'est pas linéaire, il a une courbure positive, ce qui indique probablement un phénomène d'agrégation (clustering). Cette caractéristique est essentiellement liée à la nature apolaire du PVDF.

La membrane PVDF/AH présente un isotherme de sorption totalement différent. Alors qu'il obéit à la loi de Henry jusqu'à 50 % d'humidité relative, au-delà de cette valeur, une nette courbure positive apparaît. Cette courbure traduit la formation d'agrégats de molécules d'eau. La valeur d'absorption atteinte est de 2,9 % pour une humidité relative de 90 %.
On voit qu'ici, le PVDF, initialement très faiblement hydrophile, a été modifié en vue d'augmenter considérablement l'hydrophilie de la membrane.

On notera que pour les deux membranes étudiées, la quantité d'eau absorbée au voisinage de la saturation est sans commune mesure avec la quantité correspondant à un remplissage total des pores. Ce qui est mesuré représente donc ce qui est absorbé (dissous) par le polymère, plus éventuellement ce qui est adsorbé à la surface des pores.

II.2.4 La porosité

A partir des données des fournisseurs et des clichés MEB obtenus (Figure C. 13), il est possible de constater que les deux membranes étudiées ont une porosité différente.
L'observation des sections des membranes au MEB a permis de révéler une porosité homogène sur toute l'épaisseur de la membrane PVDF/0 (Figure C. 16).

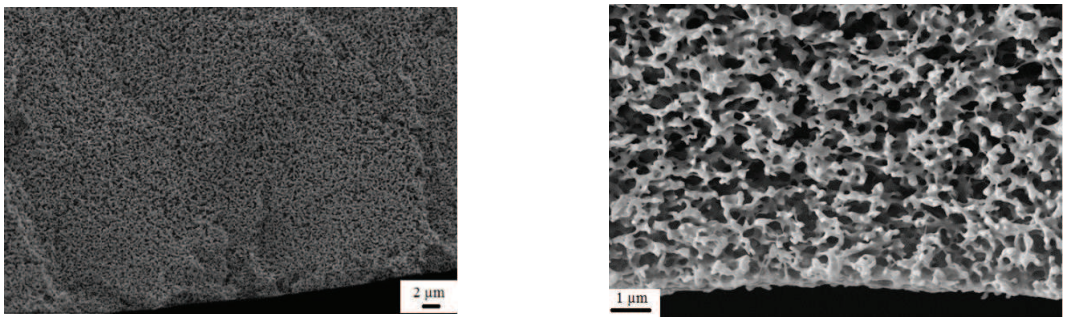


Figure C. 16. Images MEB de la section des membranes PVDF/0 (côté peau interne)

En revanche, cette porosité est hétérogène dans le cas de la membrane PVDF/AH (Figure C. 18), avec une fine paroi (de quelques microns d'épaisseur) sélective nanoporeuse. Sur le reste de la section, la membrane PVDF/AH présente une porosité plutôt homogène, avec des tailles de pores qui apparaissent légèrement supérieures à ceux de la membrane PVDF/0.

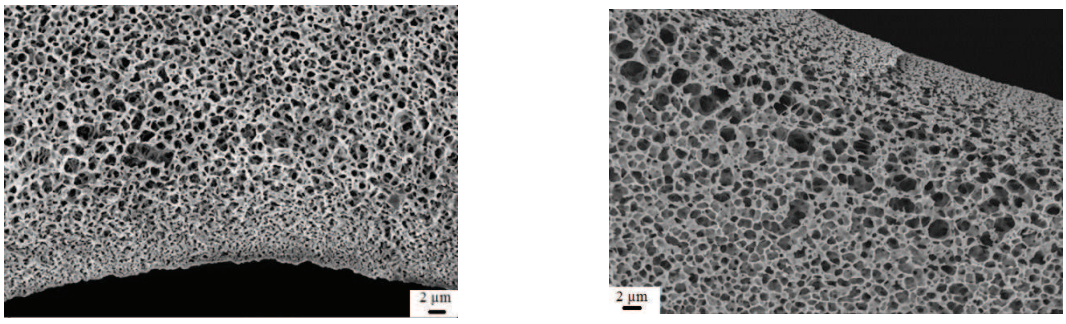


Figure C. 17. Images MEB de la section de la membrane PVDF/AH (à gauche : coté peau interne ; à droite : coté peau externe)

La porosité de la peau sélective d'une membrane, et plus précisément la taille de ses pores, détermine sa capacité à retenir les éléments en suspension dans l'eau de taille supérieure.
D'un point de vue hydraulique, elle permet de déterminer sa capacité à filtrer l'eau à travers cette même membrane.
Une évolution de cette porosité peut être dommageable en termes de :

- qualité sanitaire de l'eau (car des pores plus larges laissent passer de plus gros éléments (virus, bactéries, …)),
- productivité (car des pores plus petits entraineraient une moins bonne capacité de filtration de l'eau par la membrane).

Pour ces deux raisons, la porosité des membranes doit être si possible quantifiée.

En première approche, le taux de porosité des membranes, c'est-à-dire le taux de vide dans toute l'épaisseur des membranes, a été déterminé.
A partir de l'identification des éléments constitutifs des membranes réalisée (§ II.1.1), et par conséquent de la densité apparente respective des membranes étudiées, leur taux de porosité a été déterminé et concerne la globalité de l'échantillon (Tableau C. 11).

Tableau C. 11. Taux de porosité total des membranes PVDF/0 et PVDF/AH

Membranes	Taux de porosité (%)
PVDF/0	73,9 ± 0,3
PVDF/AH	78,1 ± 0,3

Nous constatons ici que le taux de porosité, c'est-à-dire le pourcentage de vide dans l'épaisseur de la membrane, est plus important dans le cas de la membrane PVDF/AH. Alors que la taille des pores de la membrane PVDF/AH est de 0,03 µm selon le fournisseur, cela signifierait qu'il s'agit de la taille des pores de la peau sélective uniquement (nous ne connaissons pas la méthode de mesure, ni s'il s'agit d'une moyenne ou d'une taille maximum). En revanche, la taille de pores dans l'épaisseur de la membrane serait par conséquent bien plus importante au regard du taux de porosité de la membrane PVDF/0. Il convient de tenter de quantifier plus précisément la porosité des membranes de filtration grâce à des méthodes innovantes mises au point au cours de ce travail.
Plusieurs critères de porosité peuvent être considérés, à savoir :

- la forme des pores,
- le diamètre des pores, ou plutôt la distribution des diamètres,
- l'épaisseur des murs des pores,
- le type de porosité (ouverte, interconnectée, fermée),
- le gradient de porosité dans l'épaisseur des membranes.

Selon la méthode utilisée, certains de ces critères pourront être déterminés.

II.2.4.1 Mesures par microscopie électronique à blalayage (MEB)

Les clichés obtenus en MEB représentent une première approche quant à l'observation de la porosité des membranes.

Le cliché suivant représente l'épaisseur des membranes PVDF/0 et PVDF/AH (Figure C. 18).

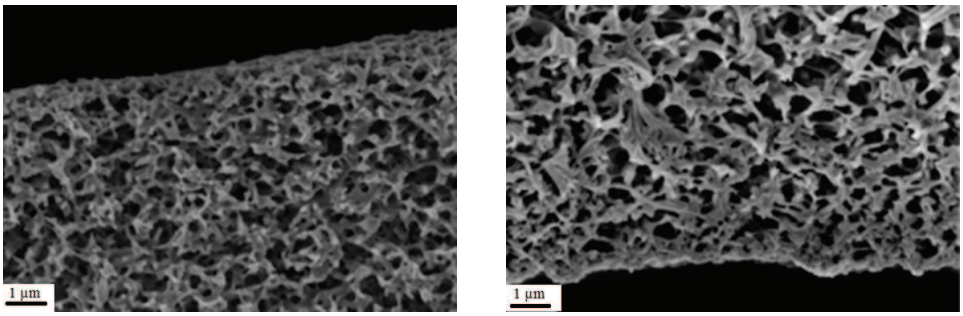


Figure C. 18. Cliché MEB de section des membranes PVDF/0 (à gauche) et PVDF/AH (à droite)

Ces clichés présentent l'avantage de visualiser les porosités de chacune des membranes. Cela nous permet de constater que les pores sont interconnectés.

Si l'on considère le diamètre des pores ainsi que l'épaisseur des murs des pores, l'importante profondeur de champ constatée ici limite la possibilité de réaliser des mesures précises.

Malgré tout, nous nous sommes intéressés à la mesure de la porosité de la peau sélective ainsi qu'à la mesure de l'épaisseur des murs des pores. La distribution de la taille des pores de la peau sélective des membranes PVDF/0 et PVDF/AH est illustrée en Figure C. 19 et obtenue à partir de l'étude des clichés de la peau externe des membranes (peau sélective des membranes étudiées) illustrés en Figure C. 13 et dont le détail est décrit au paragraphe III.2.4.1 du Chapitre B.

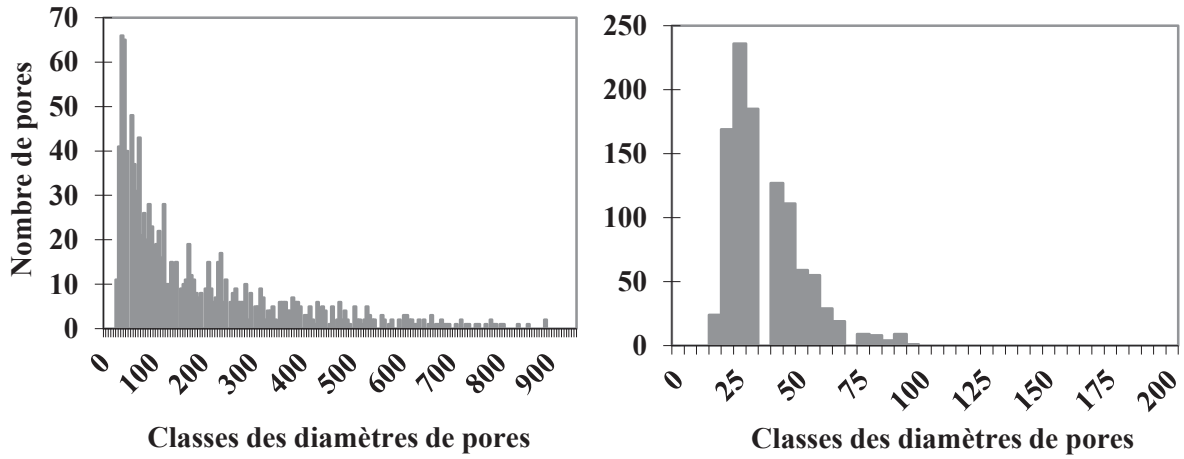


Figure C. 19. Distribution de la taille des pores de la peau sélective des membranes PVDF/0 (à gauche) et PVDF/AH (à droite)

Ces mesures permettent de déterminer expérimentalement la taille des pores de la peau sélective des membranes étudiées. Les valeurs de taille de pores sont regroupées dans le Tableau C. 12.

Tableau C. 12. Caractéristiques de la porosité de la peau sélective des membranes PVDF étudiées

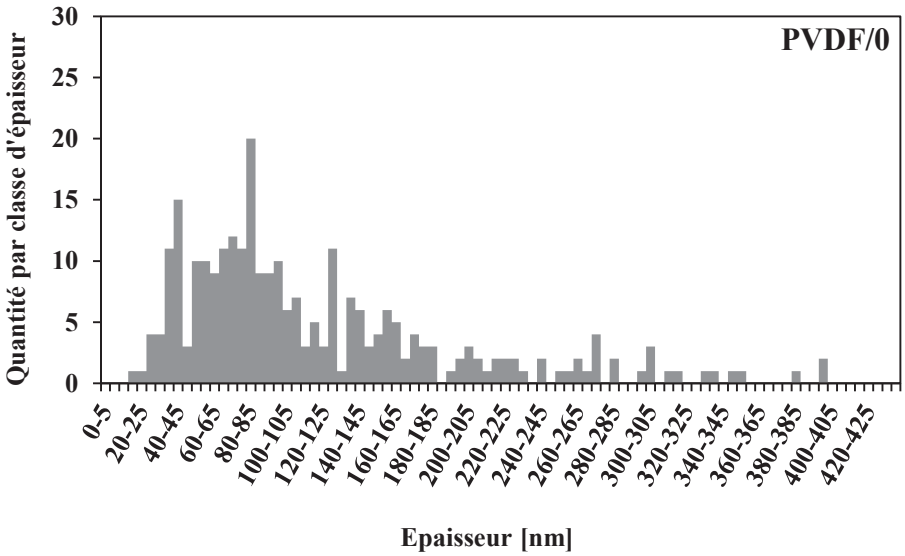
		PVDF/0 native	PVDF/AH native
Taux de porosité de la peau sélective (%)		27,3 ± 2,8	2,5 ± 0,8
Taille de pores (nm)	**50 %**	128 ± 14	30,7 ± 4,9
	95^{e} percentile	558 ± 31	57,5 ± 2,1

Les valeurs de la taille de pores moyenne de la peau sélective des membranes natives sont cohérentes avec celles communiquées par le fournisseur (0,1 µm pour la membrane PVDF/0 et 0,03 µm pour la membrane PVDF/AH).

Notons que cette méthode présente quelques limites puisqu'elle ne permet pas de détecter des pores de taille inférieure à 15 nm. De plus, la profondeur de champ importante de la section des membranes ne permet pas de déterminer les caractéristiques de la porosité par cette méthode.

La mesure de l'épaisseur des murs des pores ne prend en compte que les murs les plus à fleur de la surface formée par la coupe transversale observée en Figure C. 18.

Ainsi, une distribution d'épaisseur de murs de pores pour chacune des membranes à l'état natif a pu être déterminée et est représentée (Figure C. 20).



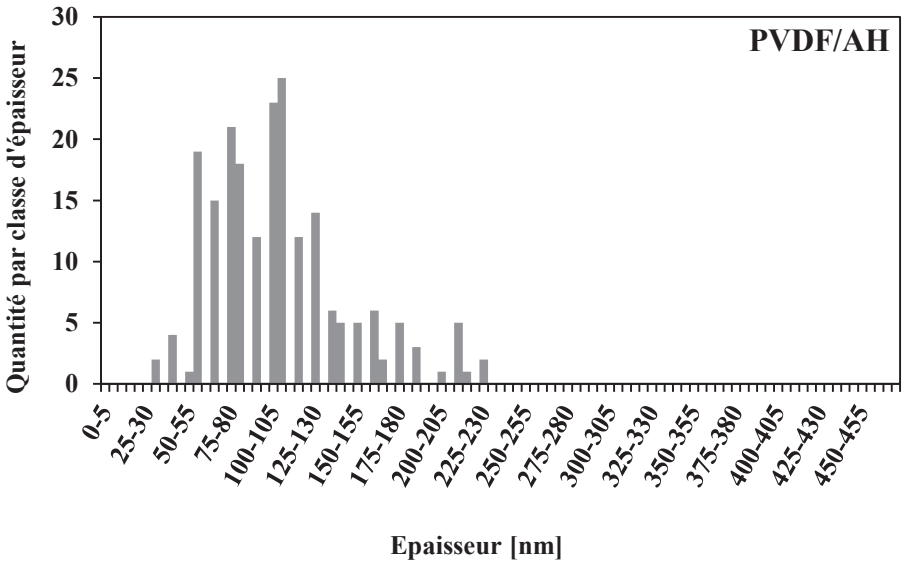


Figure C. 20. Distribution de l'épaisseur des murs des pores à travers l'épaisseur des membranes PVDF/0 et PVDF/AH

De par l'importante profondeur de champ, il n'est pas possible de procéder à un traitement numérique automatique et systématique par analyse d'images de ces mesures. En effet, le seuillage consistant à réduire la profondeur de champ ne permet pas de conserver de façon satisfaisante les dimensions des parois des pores intactes. La mesure de leur épaisseur ne serait pas fidèle à la réalité. De ce fait, les mesures sont réalisées manuellement à l'aide de l'outil de mesure du logiciel de traitement d'image « Image J ».

Au regard du taux de porosité important déterminé pour les deux membranes PVDF (Tableau C. 11), chaque mur de pores, c'est-à-dire les parties représentées par le matériau PVDF de la membrane, peut être considéré comme un film mince de PVDF d'épaisseur e telle que déterminée précédemment. Ainsi, selon son épaisseur, le matériau, et donc la membrane en général, pourra être plus ou moins sensible aux conditions de vieillissement appliquées.

En effet, si l'on considère un matériau d'épaisseur e mis au contact d'un environnement susceptible de le dégrader, l'épaisseur approximative de la couche dégradée L à la surface de ce matériau sera donnée par la relation suivante[127] :

$$L = \sqrt{\frac{D}{k}}$$

avec D le coefficient de diffusion de l'espèce réactive et k la constante de vitesse réelle ou apparente du 1er ordre de la réaction considérée.

Pour un même matériau, plus l'épaisseur de celui-ci sera faible, plus la couche dégradée *L* représentera une proportion importante et par conséquent un matériau plus rapidement dégradé.
Dans le cas des membranes PVDF, plus l'épaisseur des murs des pores sera fine, plus vite sera dégradé le matériau si une réaction a lieu, et à plus grande échelle, plus vite sera dégradée la membrane.

L'épaisseur moyenne des murs des pores de la membrane PVDF/0 est de 122 ± 84 nm et celle de la membrane PVDF/AH est de 106 ± 40 nm (Figure C. 20). Ce résultat semble cohérent étant donné le taux de porosité presque équivalent des membranes et les pores potentiellement plus grands au cœur de la membrane PVDF/AH. Par conséquent, en considérant uniquement l'épaisseur des murs des pores, la membrane PVDF/AH présente sensiblement un plus grand risque de dégradation par rapport à la membrane PVDF/0 dont les parois des pores sont plus épaisses. Cependant, l'interprétation isolée de ce critère n'est pas possible face aux processus de dégradation des membranes. Il doit être associé à d'autres paramètres tels que la structure chimique dont nous étudierons l'évolution au cours du chapitre suivant.

Afin de compléter cette étude effectuée au MEB, limitée par le problème lié à la profondeur de champ, d'autres pistes ont été exploitées pour caractériser la porosité des membranes.

II.2.4.2 Mesure par adsorption d'azote

Les deux membranes natives ont été étudiées par cette méthode et permet d'obtenir, par analyse des isothermes de sorption obtenus, trois caractéristiques de la porosité regroupées dans le Tableau C. 13.

Tableau C. 13. Caractéristiques de la porosité des membranes PVDF/0 et PVDF/AH natives par adsorption d'azote

	Membrane PVDF/0	**Membrane PVDF/AH**
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	10,0 ± 2,3	18,4 ± 2,8
Volume mésoporeux (cm^3 liquide.g^{-1})	0,03	0,07
Mésoporosité *(taille de pores > 20 Å)* (nm)	20 à 70	10 à 70

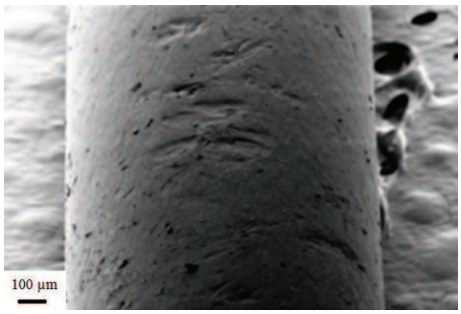
Cette méthode permet de mettre en avant une surface spécifique de la membrane d'ultrafiltration, PVDF/AH, sensiblement plus importante que celle de la membrane de microfiltration PVDF/0.
Associée aux valeurs de volume mésoporeux obtenues, l'hypothèse que la membrane PVDF/AH possède une microporosité voire une nanoporosité plus importante que la membrane PVDF/0 est confirmée.
On trouve ici l'explication du fait que les catégories des deux membranes étudiées ne sont pas les mêmes (microfiltration et ultrafiltration).

Cependant, malgré les informations supplémentaires obtenues concernant la quantification de la porosité des membranes de filtration, cette méthode ne permet pas d'avoir une information locale sur la porosité, indispensable dans le cas de gradients de porosité. C'est pourquoi, d'autres méthodes d'investigation ont été mises en œuvre dans le but de caractériser le plus fidèlement possible la porosité des membranes.

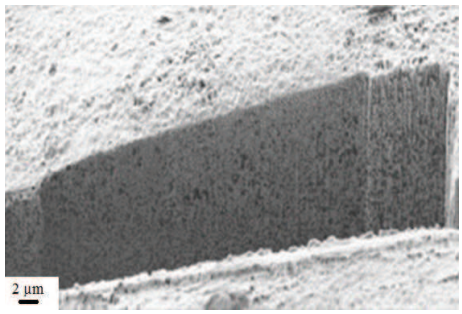
II.2.4.3 Mesure par faisceau d'ions focalisés (FIB)

Le but de cette méthode est de pouvoir effectuer une découpe des membranes, tranche par tranche, grâce à un faisceau d'ions galium. A chaque découpe, un cliché MEB est réalisé pour reconstituer au fur et à mesure la porosité en trois dimensions. Cette analyse a été réalisée à l'Institut de Minéralogie de Physique des Matériaux et de Cosmochimie de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris, France).

En première approche, une découpe simple de la membrane par abrasion ionique permet de visualiser l'évolution de la porosité dans la profondeur de la membrane (Figure C. 21).



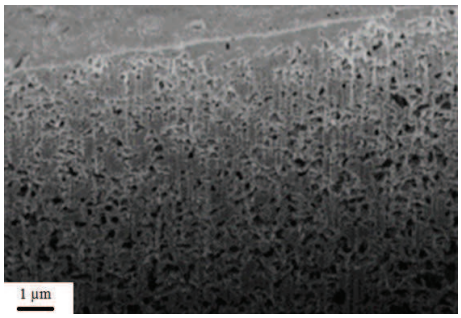
Vue de la peau externe de la membrane PVDF/AH avant abrasion



Abrasion d'un trou de 20 µm de large et 50 µm de profondeur

Figure C. 21. Clichés MEB avant et après abrasion de la membrane PVDF/AH par un faisceau d'ions galium par FIB

Les faces planes du trou ainsi formé sont observées (Figure C. 22).



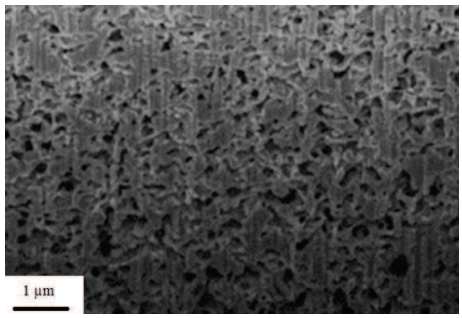


Figure C. 22. Clichés MEB des faces planes formées suite à l'abrasion ionique de la membrane PVDF/AH

Selon ces images, une porosité très importante est mise en évidence, on observe en particulier des pores de petite taille de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Cette observation permet d'appuyer l'hypothèse faite suite aux analyses des membranes par adsorption d'azote quant à la présence de nanoporosité. De plus, des rayures verticales sont visibles et apparaissent typiquement lorsque la taille des pores est de l'ordre de grandeur du faisceau d'ions.
L'information contenue sur une image est trop importante pour pouvoir mener une analyse d'image quantitative systématique.

Cette méthode, telle qu'elle est utilisée, n'est donc pas adaptée à la quantification de la porosité de ces membranes. Pour pallier à ce problème, la solution serait de remplir les pores des membranes par une résine ou un métal ce qui permettrait d'accroitre le contraste et n'avoir qu'une information sur le plan de coupe.

II.2.4.4 Observations par microscopie à force atomique (AFM)

La Figure C. 23 montre les images obtenues à l'AFM pour des membranes préparées à l'aide d'un couteau diamant à température basse (60 °C) pour la PVDF/0 (à gauche) et à température ambiante pour la PVDF/AH (à droite) (méthode décrite au Chapitre B, § III.1.5.3).

Lorsque la découpe est faite à froid, le phénomène de dilatation thermique différentielle entre la résine et le PVDF, qui se produit lorsque l'échantillon revient à la température ambiante, fait que la surface finale à observer est très accidentée et assez peu représentative de la nanoporosité initiale de la membrane.

Lorsque la découpe est faite à température ambiante, on voit que le PVDF est arraché et déformé et vient par endroit légèrement « beurrer » la résine. Des espaces apparaissent entre la résine et la membrane en PVDF, indiquant qu'un déchaussement se produit au moment de la découpe entre résine et PVDF.

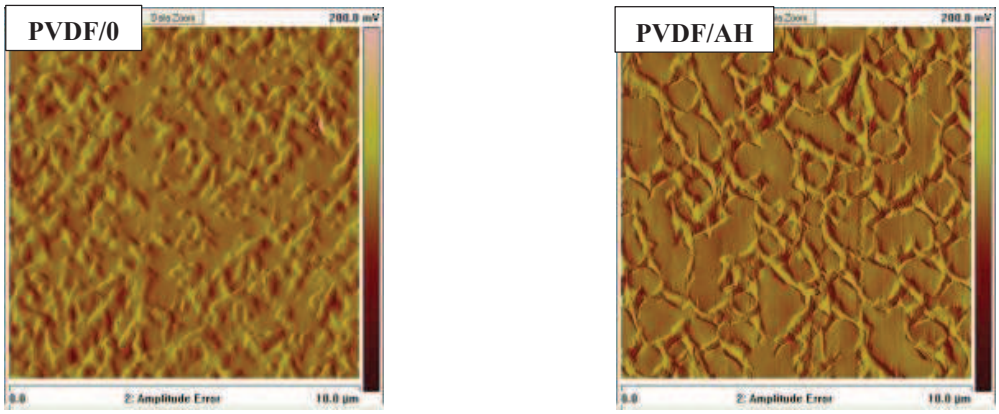


Figure C. 23. Images AFM des deux membranes imprégnées par la résine Agar basse viscosité

Ces images montrent que la résine a imprégné les pores des membranes mettant ainsi en évidence les zones de PVDF. La Figure C. 24 montre une représentation en trois dimensions de la surface de l'échantillon de la membrane PVDF/AH.

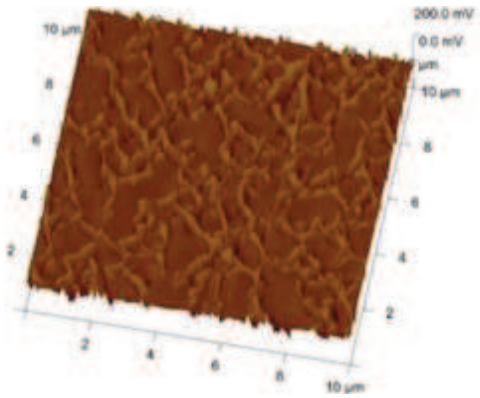


Figure C. 24. Image en relief de la membrane PVDF/AH après imprégnation de la résine basse viscosité et découpe au couteau diamant

Du fait de ces artefacts et malgré les avancées qu'a permises la mise au point de cette méthode d'imprégnation des échantillons et de découpe, il est très difficile à partir de ces images de mesurer de façon fiable les tailles des pores au sein de ces membranes, comme le montrent les profils de rugosité illustrés en Figure C. 25.

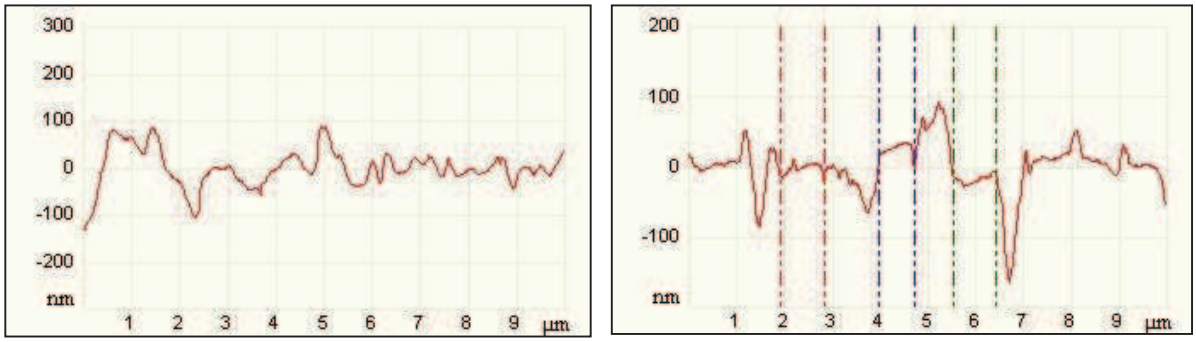


Figure C. 25. Courbes de profils de rugosité des membranes PVDF/0 (à gauche) et PVDF/AH (à droite) imprégnées par la résine Agar

Le profil de rugosité de la membrane PVDF/0 est difficilement exploitable, les pores comme les murs des pores ne sont pas identifiables par cette méthode. En revanche, sur celui de la membrane PVDF/AH, les zones planes représentent les pores comblés par la résine et les parties les plus accidentées correspondent aux parois des pores de la membrane, c'est-à-dire à la partie en PVDF. La taille des pores décelée ainsi semble être de l'ordre du micromètre. Il semble en être de même pour l'épaisseur des parois des pores. Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux obtenus suite à l'analyse d'image en microscopie électronique à balayage (§ II.2.4.1 de ce chapitre).
En conclusion, la quantification de la porosité des membranes de filtration est délicate et finalement limitée lorsque celle-ci présente un taux de porosité aussi important et des pores de si petite taille.

En conjuguant les méthodes d'analyses de la porosité des membranes de filtration, nous sommes parvenus à extraire certaines données :

- l'épaisseur des murs des pores,
- la surface spécifique prenant en compte toute l'épaisseur des membranes,
- le volume mésoporeux,
- la gamme de taille des mésopores (> 20 Å),
- la présence d'une nanoporosité dans le cas de la membrane d'ultrafiltration PVDF/AH.

L'évolution de la porosité telle que nous avons pu la définir pour les deux membranes sera suivie au cours des essais de vieillissement et nous permettra d'expliquer certains phénomènes observés.

II.2.5 Les caractéristiques opérationnelles des membranes

D'un point de vue opérationnel, les membranes de filtration sont caractérisées par le biais de différentes mesures :

- **la perméabilité à l'eau** : elle représente la capacité de filtration de l'eau par une membrane.

- **le taux de rétention des micro-organismes** : la rétention aux virus (MS2, taille ≈ 25 nm) représente un indicateur de l'intégrité des membranes dont la taille des pores permet de filtrer les virus présents dans l'eau (cas des membranes d'ultrafiltration). Dans le cas des membranes de microfiltration, la quasi-totalité des virus n'est pas retenue par la membrane. L'étude de la rétention aux virus n'est alors pas pertinente. En revanche, l'étude de la rétention de bactéries (*Escherichia coli*, de taille supérieure aux virus, entre 0,5 et 3 µm environ) représente un indicateur de l'intégrité de ces membranes.

- **la propension au colmatage**. L'étude est réalisée face à un colmatage organique simulé par du dextrane et face à un colmatage minéral simulé par des nanoparticules de silice.

Trois critères sont extraits de l'étude de la propension au colmatage :

- ➔ a : résistance à la filtration au cours d'un cycle de filtration. Plus sa valeur est élevée, plus la perte de perméabilité de la membrane est importante ;
- ➔ b : le taux de récupération de la perméabilité de la membrane après un cycle de rétrolavage (inversion du sens de filtration). Il permet de quantifier le colmatage réversible de la membrane ;
- ➔ c : la résistance de la membrane à la solution colmatante durant la totalité de l'essai (soit 10 cycles de filtration/rétrolavage). Au fur et à mesure des cycles, la membrane est susceptible de se colmater de façon irréversible laissant apparaitre une perte progressive de la perméabilité.

Dans le cas des deux membranes de filtration en PVDF étudiées au cours de ces travaux, l'ensemble des paramètres est regroupé dans le Tableau C. 14.

Tableau C. 14. Caractéristiques opérationnelles des membranes PVDF étudiées

		Membrane PVDF/0	Membrane PVDF/AH
Perméabilité à l'eau (L_P(20°C) L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1})		2013 ± 54	539 ± 78
Rétention aux virus et bactéries		MS2 : LRV = 0,1 log *E.coli* : LRV = 7,7 log	MS2 : LRV = 1,2 log
Propension au colmatage organique ***(dextrans)***	***a*** (× 10^{12} .m^{-2})	4,0	21,1
	b (%)	83	93
	c (× 10^{12} .m^{-2})	0,6	1,3
Propension au colmatage minéral ***(nanoparticules de silice)***	***a*** (× 10^{12} .m^{-2})	23,8	72,9
	b (%)	95	98
	c (× 10^{12} .m^{-2})	0,8	1,0

La perméabilité de la membrane PVDF/0 est plus importante que celle de la membrane PVDF/AH. Les pores plus larges de la membrane de microfiltration (PVDF/0) laissent passer une plus grande quantité d'eau que la membrane d'ultrafiltration (PVDF/AH) aux pores plus petits.

Le taux de rétention aux virus (MS2) de la membrane PVDF/0 est quasi nul comme nous nous y attendions en raison de la taille des pores de la membrane plus importante que celle des MS2. En revanche, nous constatons bien une rétention des bactéries *E. coli* par la membrane.
Ces valeurs, qui représentent le taux de rétention des membranes, seront également déterminées dans le cas des membranes vieillies afin de vérifier si les conditions de vieillissement présentent un risque potentiel pour la qualité sanitaire de l'eau produite par ces membranes.

Les essais de propension au colmatage montrent que la perméabilité des deux membranes PVDF est plus affectée lors de la filtration d'éléments inorganiques que pour des éléments organiques (dans un rapport environ 6 pour la membrane PVDF/0 et 3,5 pour la membrane PVDF/AH) (Tableau C. 14).
La Figure C. 26 représente les cycles de filtration et de rétrolavage obtenus suite aux essais de propension au colmatage. L'obtention de ce graphique est décrite au paragraphe III.2.7 du Chapitre B.

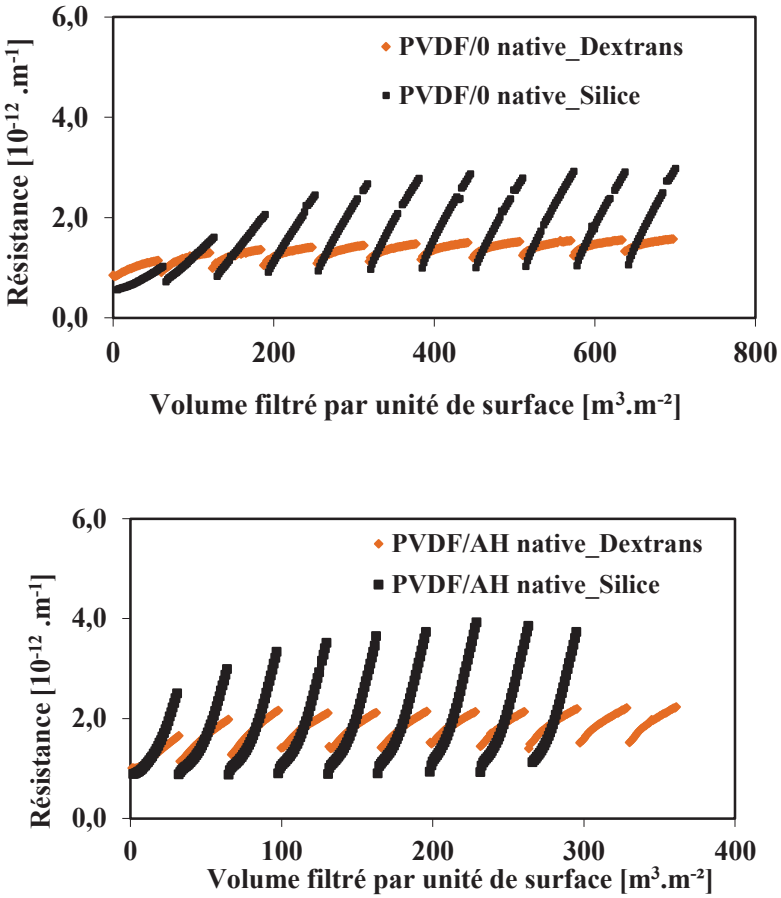


Figure C. 26. Cycles de filtration/rétrolavage obtenus par les essais de propension au colmatage organique et minéral sur les membranes PVDF/0 (haut) et PVDF/AH (bas)

Les particules de silice sont indéformables. Dans le cas du dextrane, chaque particule est une pelote constituée d'une unique macromolécule. Cette pelote est déformable, elle est donc en mesure de traverser les pores malgré une taille théoriquement supérieure à ceux-ci. Ceci peut partiellement expliquer qu'à taille comparable, elle soit moins colmatante que la silice. Bien entendu, les différences de taille, si elles existent, peuvent également contribuer à l'explication des différences observées.
Quelle que soit la solution utilisée, le colmatage irréversible formé sur les deux membranes est faible.

Au cours de leur utilisation sur site, les membranes peuvent se colmater parfois de façon irréversible, rendant leur utilisation sur la durée compromise. L'augmentation de la fréquence de nettoyage des membranes, la perte de perméabilité, engendrent des coûts non négligeables pour les exploitations. C'est pourquoi une étude comparative de l'évolution de ces paramètres sera réalisée dans le but de cibler les conditions de vieillissement les plus susceptibles d'augmenter les risques de colmatage des membranes. L'analyse des propriétés des membranes renseigne sur un nombre important d'éléments caractéristiques. Une étude de la structure chimique à différentes échelles des membranes fait l'objet du paragraphe suivant.

III. CONCLUSION

Notre étude porte sur deux membranes, l'une à base de PVDF pur, PVDF/0, l'autre à base de PVDF modifié par des polymères hydrophiles, parmi lesquels, selon la RMN, le polyéthylène glycol (PEG) serait le composant majeur. PVDF/AH est par ailleurs caractérisée par une masse molaire plus élevée et une fraction cristalline plus basse que PVDF/0. Comme on pouvait s'y attendre, PVDF/AH est nettement plus hydrophile que PVDF/0.

Les propriétés mécaniques des membranes diffèrent de celles du film dense de PVDF utilisé comme référence par leur module apparent 31 ± 5 fois plus faible que celui du film dense et leur allongement à la rupture 4,1 ± 0,1 fois plus faible que celui du film dense. PVDF/AH est plus déformable que PVDF/0, ce que l'on peut attribuer au moins partiellement à son taux de porosité plus grand. Si le comportement observé est qualitativement ce que l'on peut attendre d'une structure de membrane poreuse, reste à déterminer comment le vieillissement est susceptible d'altérer ce comportement.

CHAPITRE D

RESULTATS : ASPECTS CHIMIQUES

I. A L'ECHELLE MOLECULAIRE 129
I.1 Vieillissement au contact de HCl 129
I.1.1 La structure chimique à l'échelle moléculaire 129
I.1.2 Les propriétés mécaniques 130
I.2 Le vieillissement en milieu chloré 131
I.2.1 Le film dense de PVDF 132
I.2.2 La membrane PVDF/0 135
I.2.3 La membrane PVDF/AH 138
I.2.4 Bilan des observations 141
I.3 Vieillissement au contact de H_2O_2 143
I.3.1 Le film dense de PVDF 144
I.3.2 La membrane PVDF/0 149
I.3.3 La membrane PVDF/AH 150
I.3.4 Bilan de l'effet de H_2O_2 152
II. A L'ECHELLE MACROMOLECULAIRE 153
II.1 Vieillissement en milieu chloré 153
II.1.1 Le film dense de PVDF 153
II.1.2 La membrane PVDF/0 155
II.1.3 La membrane PVDF/AH 158
II.2 Vieillissement au contact de H_2O_2 160
II.3 Bilan des analyses en CES 161
III. A L'ECHELLE SUPRAMOLACULAIRE 163
III.1 Le film dense de PVDF 163
III.2 Les membranes PVDF 165
IV. ETUDE DE LA DEGRADATION SUPERFICIELLE DU PVDF 167
IV.1 Mesures par nano-indentation sur le film dense natif 167
IV.2 Mesures par nano-indentation sur le film dense vieilli 169
V. CONCLUSION INTERMEDIAIRE 171

L'étude multi-échelle de la structure chimique est peu retrouvée dans la littérature et notamment dans le cas de l'étude du vieillissement des membranes PVDF en contact avec NaOCl.
Ce chapitre est donc entièrement consacré à l'étude de la structure chimique aux échelles moléculaire, macromoléculaire et supramoléculaire des échantillons en PVDF étudiés (film dense et membranes) au cours des essais de vieillissement accélérés. Les résultats ainsi présentés au cours de ce chapitre serviront à la compréhension des évolutions des propriétés des échantillons au cours du vieillissement et par conséquent à cibler l'effet de la solution de NaOCl sur le PVDF et plus largement sur les membranes de filtration en PVDF.

I. A L'ECHELLE MOLECULAIRE

I.1 Vieillissement au contact de HCl

Les essais de vieillissement en statique ont été réalisés au contact d'une solution d'hypochlorite de sodium à différents pHs (6 ; 7,5 et 11,5). A une concentration de 4000 ppm, la solution de NaOCl est naturellement basique. Les pHs 6 et 7,5 seront donc ajustés par ajout d'acide chlorhydrique (HCl).

Pour évaluer la contribution de la solution d'acide chlorhydrique seule, les membranes ont été vieillies par immersion dans une solution de HCl à pH = 2 à 40 °C selon les mêmes conditions expérimentales appliquées lors du vieillissement au contact de NaOCl. La structure chimique ainsi que les propriétés mécaniques des membranes ont été caractérisées au cours de l'essai.

I.1.1 La structure chimique à l'échelle moléculaire

A l'échelle moléculaire, l'analyse infrarouge des membranes n'a révélé aucune modification de leur structure chimique (Figure D. 1).

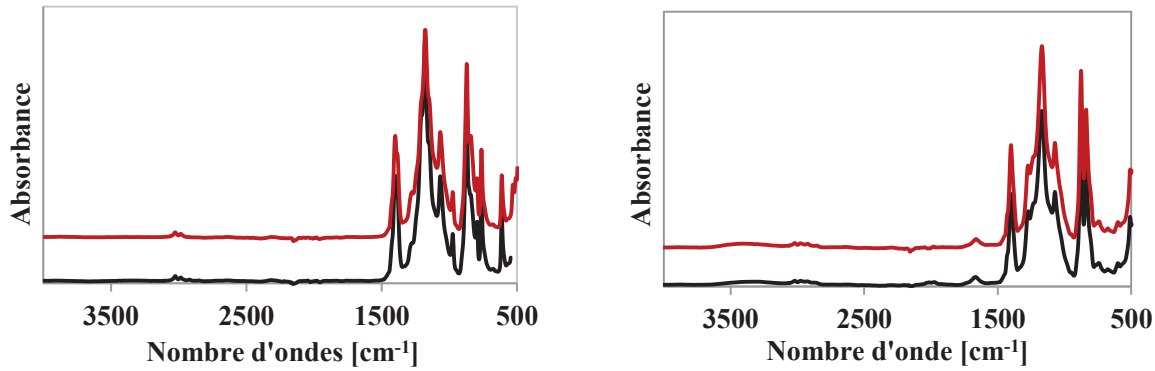


Figure D. 1. Spectres IRTF-ATR des membranes PVDF/0 (à gauche) et PVDF/AH (à droite) avant et après 135 jours de vieillissement au contact de la solution de HCl (pH = 2 à 40 °C)

La superposition des spectres des membranes natives et vieillies permet de constater une stabilité des deux membranes quant à leur structure chimique à l'échelle moléculaire.

I.1.2 Les propriétés mécaniques

L'évolution de l'allongement à la rupture des membranes PVDF est illustrée Figure D. 2.

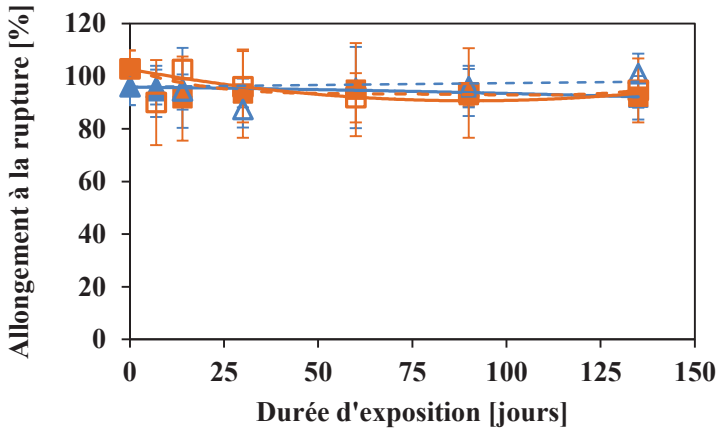


Figure D. 2. Evolution de l'allongement à la rupture des membranes PVDF/0 (triangle bleu) et PVDF/AH (carré orange) au cours du contact de l'eau ultrafiltrée et adoucie (pH 7,5) (pointillés) et de HCl (pH 2 à 40 °C) (trait plein)

Les résultats obtenus montrent que les propriétés mécaniques, représentées ici par l'allongement à la rupture, n'évoluent pas significativement au cours du séjour en HCl à pH 2 à 40 °C. Les résultats obtenus dans l'eau y sont superposés et, de la même façon, mettent en avant la stabilité du PVDF dans ces conditions. Cette stabilité de la structure chimique et des propriétés mécaniques est également retrouvée dans le cas du film dense de PVDF.

Cette étude permet de montrer que les ions H^+ et Cl^- en solution ainsi que l'eau ultrafiltrée adoucie n'engendrent pas de modifications du PVDF. Ainsi, les éventuelles modifications observées suite au contact des échantillons en PVDF avec NaOCl aux pHs 6 et 7,5 (i.e. pHs corrigés par l'ajout de HCl) seront attribuées à l'effet uniquement de NaOCl.

I.2 Le vieillissement en milieu chloré

Dans le but de déterminer l'impact de la solution de NaOCl et définir les conditions optimales d'utilisation des membranes PVDF sur site, l'étude a porté sur 3 pHs différents : 6 ; 7,5 et > 10.
Selon le pH de la solution d'hypochlorite de sodium, la proportion d'espèces réactives en présence varie[128] (Figure D. 3).

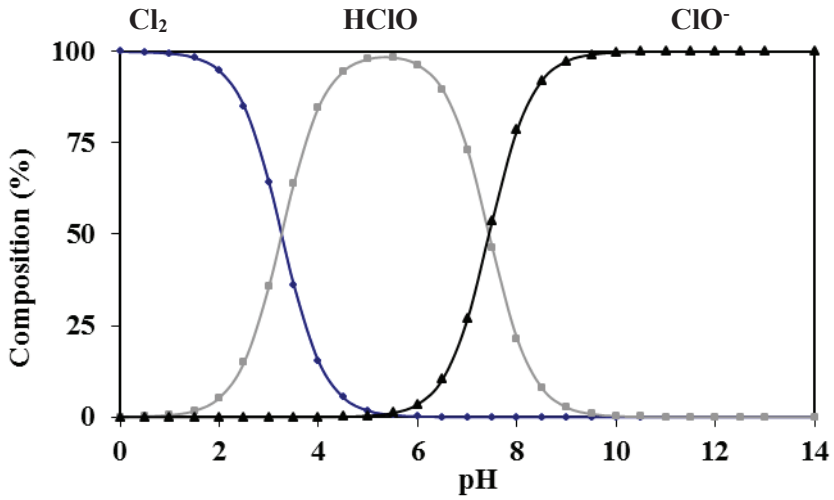


Figure D. 3. Diagramme de prédominance des espèces de la solution de NaOCl à 40 °C en fonction du pH (les flèches indiquent le pH des solutions utilisées au cours de l'étude).

Ainsi le Tableau D. 1 récapitule la proportion de chaque espèce en présence en fonction du pH étudié.

Tableau D. 1. Proportion des espèces réactives de la solution de NaOCl à 40 °C en fonction des pHs étudiés pour les essais de vieillissement des membranes PVDF

	Dichlore Cl_2 (en %)	**Acide hypochloreux HClO (en %)**	**Ion hypochlorite ClO^- (en %)**
pH 6	0,17	96,29	3,53
pH 7,5	0,00	46,28	53,71
pH 11,5	0,00	0,01	99,99

L'étude du comportement des membranes PVDF au contact de ces trois pHs a pour objectifs :

- de savoir si la solution d'hypochlorite de sodium engendre des modifications à au moins une des deux membranes PVDF étudiées
- si une dégradation semble se produire, quel(s) est (sont) le(s) pH(s) pour le(s)quel(s) elle se produit ?
- de tenter de cibler la (les) espèce(s) réactive(s) responsable(s) de cette éventuelle dégradation
- d'en déduire un éventuel mécanisme de dégradation entre le PVDF et NaOCl.

I.2.1 Le film dense de PVDF

L'analyse du vieillissement des membranes pose des problèmes complexes car la géométrie des échantillons n'est pas connue. Or, le vieillissement peut-être hétérogène, en particulier parce que les réactions responsables de la dégradation sont contrôlées par la diffusion.
Deux échantillons présentant le même degré de dégradation superficielle peuvent, en fonction de la méthode de la mesure, apparaître différents parce que la dégradation s'est propagée de façon différente vers l'intérieur.

L'objectif de l'étude de ce film est d'établir le comportement d'échantillons de géométrie bien définie pour apprécier la réactivité intrinsèque du PVDF. Les essais ont été réalisés dans tous les cas en présence de NaOCl (4000 ppm) à 40 °C. On a comparé deux valeurs du pH de la solution : 7,5 et 11,5. Les spectres infrarouge en mode ATR des films dégradés sont présentés Figure D. 4.

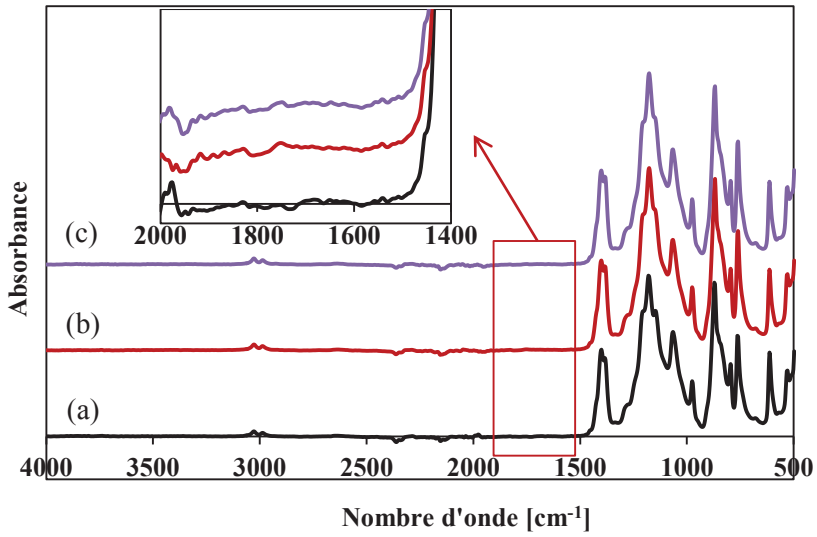


Figure D. 4. Spectres infrarouge (IRTF-ATR) du film PVDF (a) natif et après vieillissement en immersion dans NaOCl à 4000 ppm à 40 °C (b) à pH 7,5 et (c) à pH 11,5

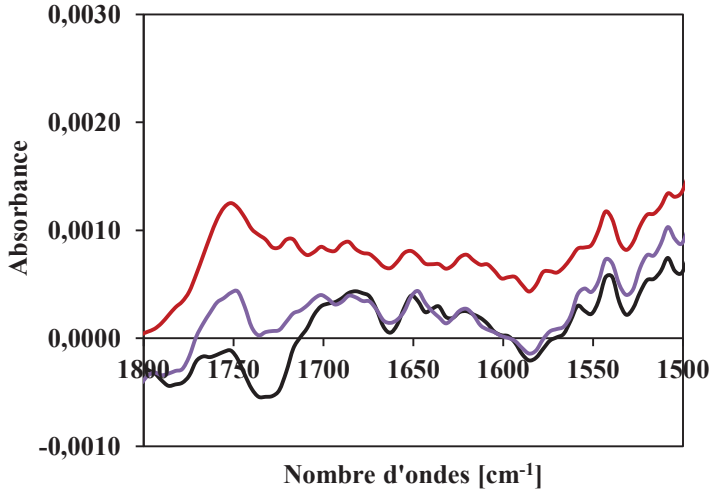


Figure D. 5. Superposition des spectres infrarouge (IRTF-ATR) du film PVDF natif (noir) et après vieillissement en immersion dans NaOCl à 4000 ppm à 40 °C à pH 7,5 (rouge) et à pH 11,5 (violet)

Le spectre est globalement peu modifié, ce qui montre que le taux de conversion des réactions de dégradation, exprimé en fraction molaire d'unité monomères modifiées par ces réactions, est très faible. La modification la plus apparente est une augmentation faible ($\Delta abs = 10^{-3}$ à 2×10^{-3}) du fond continu entre 1800 et 1500 cm^{-1} visible sur le spectre du film vieilli à pH 7,5 (Figure D. 5). Une seule bande se détache clairement de ce fond à 1750 cm^{-1}. En première approche, nous l'attribuons à une cétone $\alpha\alpha$' tétrafluorée : $-CF_2-CO-CF_2-$.

Ce type de cétone pourrait résulter de l'oxydation radicalaire du méthylène, conduisant au radical peroxy correspondant. Ce radical peroxy donnerait la cétone en question par combinaison avec un autre peroxyl et dismutation dans la cage selon le mécanisme bien connu de Russell[129].

Les films ont également été analysés en transmission par la superposition de deux films dans le but d'en intensifier le signal (Figure D. 6).

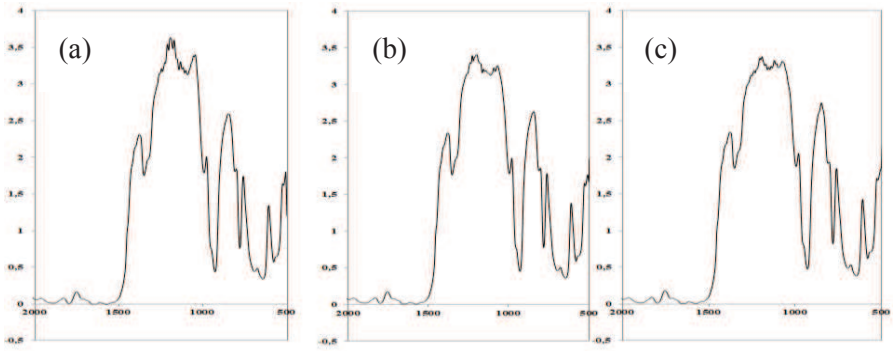


Figure D. 6. Spectres infrarouge en transmission du film dense de PVDF (a) natif, et après 135 jours de vieillissement en immersion dans NaOCl à 4000 ppm à 40 °C (b) à pH 7,5 et (c) à pH 11,5

On n'observe aucune modification significative vers 3400 ± 200 cm^{-1}, soit pas de –OH formé, ni vers 1720 ± 40 cm^{-1}, soit pas d'acide carboxylique ou de cétone $\alpha\alpha'$ méthylénique formé. On peut en conclure que l'oxydation radicalaire est négligeable et que la formation d'alcools secondaires par couplage ($P^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow P-OH$) est également négligeable.

La Figure D. 7 et la Figure D. 8 montrent les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C du film de PVDF vieilli.

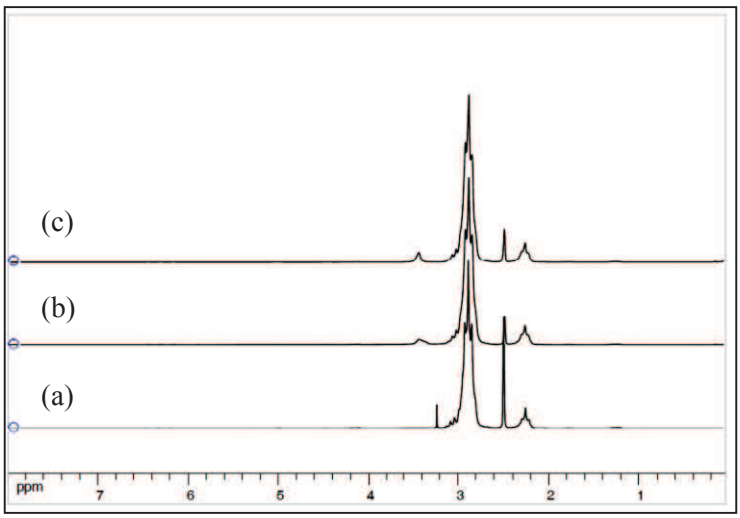


Figure D. 7. Spectre RMN ^{1}H du film PVDF (a) natif, et après 135 jours de vieillissement en immersion dans NaOCl à 4000 ppm (b) à pH 7,5 et (c) à pH 11,5 à 40 °C

Les spectres RMN ^{1}H (Figure D. 7) du film vieilli révèlent une différence par rapport au spectre du film natif. Alors que le film natif présente un pic à 3,2 ppm (correspondant vraisemblablement à $–CF_2-CF_2-C\underline{\mathbf{H}}_2-$), les spectres des deux films vieillis présentent un pic large et intense vers 3,5 ppm. Plusieurs identifications peuvent être possibles dans cette région : une liaison $\underline{\mathbf{H}}C$-Cl ou HO-C$\underline{\mathbf{H}}$ (alcools) ou RO-C$\underline{\mathbf{H}}$ (éthers). Une attaque radicalaire pourrait être à l'origine de ces modifications ; les radicaux sont formés lors de la décomposition de l'espèce HClO. En revanche, à pH 11,5, la proportion de HClO est de 0,01 % dans la solution, soit 4628 fois moins qu'à pH 7,5, l'intensité devrait être moindre qu'à pH 7,5, ce qui n'est pas le cas ici. Nous vérifierons si ce pic apparaît lors du vieillissement des membranes dans les mêmes conditions. Si aucun pic n'apparaît, il sera fort probable que ce pic soit un produit de dégradation d'un éventuel additif dans le film dense de PVDF, additif non détecté par ailleurs avec les techniques analytiques utilisées dans cette étude.

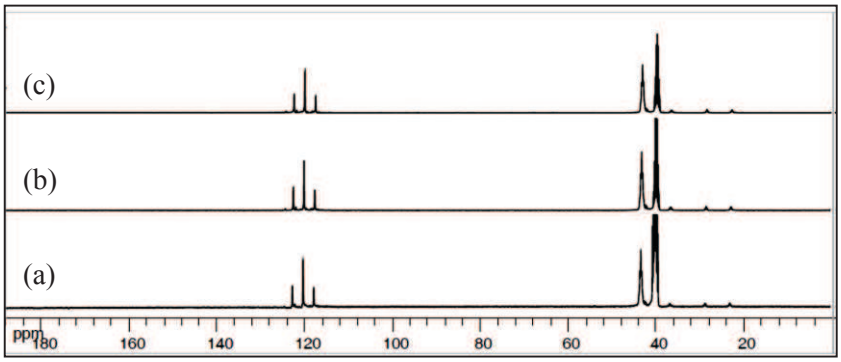


Figure D. 8. Spectre RMN ^{13}C du film PVDF (a) natif, et après 135 jours de vieillissement en immersion dans NaOCl à 4000 ppm (b) à pH 7,5 et (c) à pH 11,5 à 40 °C

Les spectres RMN ^{13}C du film vieilli ne présentent pas de modification par rapport au spectre initial. L'hypothèse proposée précédemment quant à la formation potentielle d'une cétone tétrafluorée ne peut être vérifiée dans ce cas. En effet, la présence d'une cétone serait détectable par RMN ^{13}C entre 180-220 ppm, or pour la partie visible du spectre RMN ^{13}C présenté Figure D. 8 (jusqu'à 200 ppm) aucune absorption n'est visible.

Les analyses IRTF et RMN du film PVDF suite à l'immersion dans NaOCl à pH 11,5 ne semblait pas présenter de modification significative. En revanche, à pH 7,5, la solution de NaOCl semble engendrer des modifications subtiles observées par la croissance d'une bande de vibration à 1750 cm^{-1}. Le comportement du film PVDF face au contact chimique (NaOCl, 4000 ppm) est comparé à celui des membranes de filtration sélectionnées.

I.2.2 La membrane PVDF/0

Les spectres infrarouge de la membrane vieillie sont présentés sur la Figure D. 9.

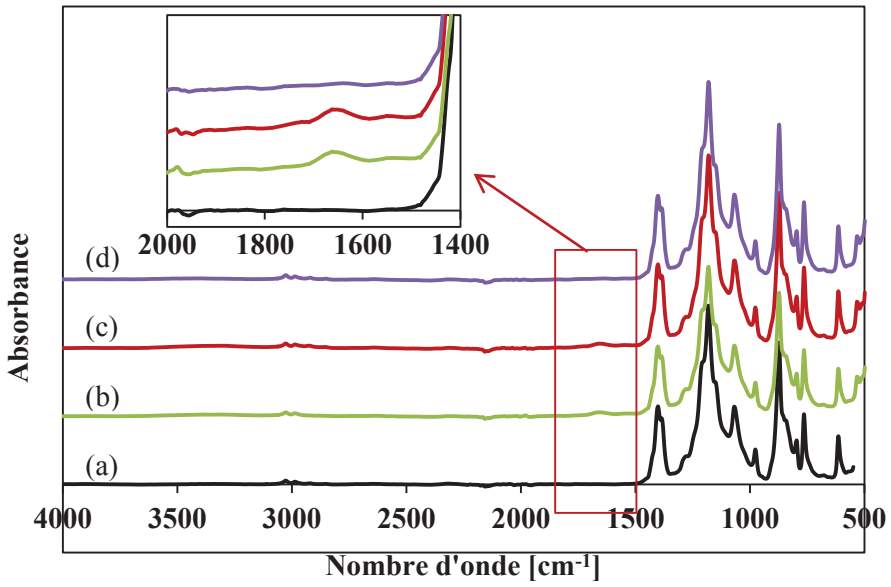


Figure D. 9. Spectres infrarouge (IRTF-ATR) de la membrane PVDF/0 (a) native et après 135 jours de contact chimique en immersion dans NaOCl à 4000 ppm (b) à pH 6, (c) à pH 7,5 et (d) à pH 11,5 à 40 °C

Les spectres révèlent qu'à pH 11,5, la membrane PVDF/0 ne subit pas de modification de sa structure chimique à l'échelle moléculaire. En revanche, des modifications apparaissent pour les deux autres pHs : 6 et 7,5. Pour ces deux pHs, on observe la croissance d'une bande à 1650 cm^{-1} que l'on peut attribuer à la double liaison C=C. Les modifications apportées par ces deux pHs semblent similaires.

Une analyse RMN sur ces échantillons a également été réalisée. La sensibilité des spectres RMN ^{13}C n'étant pas suffisante, nous nous intéressons principalement aux spectres RMN du proton obtenus (Figure D. 10).

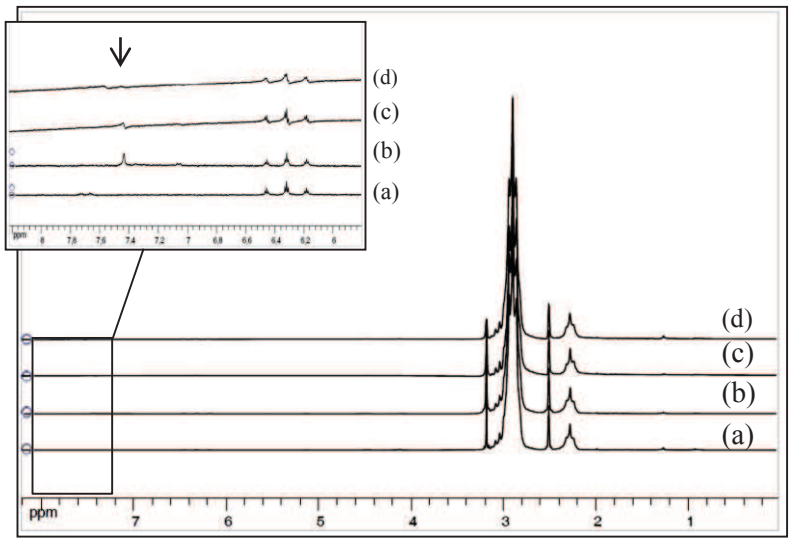


Figure D. 10. Spectres RMN ^{1}H de la membrane PVDF/0 (a) native, et après 135 jours d'immersion dans NaOCl à 4000 ppm (b) à pH 6, (c) à pH 7,5 et (d) à pH 11,5

Les spectres ne montrent pas de modification de la structure chimique du PVDF suite au contact chimique en NaOCl à pH 11,5. Ces observations vont dans le sens de celles faites suite aux analyses en infrarouge.

En revanche, des modifications subtiles apparaissent sur le spectre RMN ^{1}H aux pHs 6 et 7,5, en particulier l'apparition d'un pic situé à 7,44 ppm dans le cas des deux pHs (Figure D. 10) (notons que le signal du spectre (c) étant fortement bruité, l'intensité du pic sur le graphique est visuellement sous-estimée). La position de cette bande peut être expliquée par la formation de groupements aromatiques ou bien à la formation de doubles liaisons C=C ce qui serait en adéquation avec les résultats obtenus par infrarouge. Ces doubles liaisons peuvent être formées suite à la réaction avec des radicaux : soit en bout de chaîne (par exemple : $CF_2 = CH - CF_2 \sim$), soit le long de la chaîne régulière de PVDF ($\sim CF_2 - CH = CF - CH_2 \sim$) (cette possibilité correspond à la réaction de déshydrofluoruration du PVDF et engendre des liaisons conjuguées le long de la chaîne engendrant une coloration brune du PVDF, ce qui n'est pas le cas ici), soit au niveau des enchaînements tête-à-tête (T-T) du PVDF ($\sim CH_2 - CF_2 - CH = CH - CF_2 \sim$) ce qui serait à prouver.

La quantification de cette bande a été réalisée par intégration de ce signal par rapport aux pics caractéristiques du PVDF situés à 2,88 ppm ($\sim (CF_2 - \mathbf{CH_2})_n \sim$) et 2,26 ppm ($\sim CF_2 - \mathbf{CH_2} - \mathbf{CH_2} - CF_2 \sim$). Les résultats de cette quantification sont regroupés dans le Tableau D. 2.

Tableau D. 2. Quantification des signaux 7,44 ppm, 2,88 ppm et 2,26 ppm en RMN ^{1}H suite à 135 jours de contact de la membrane PVDF/0 avec NaOCl à 4000 ppm à 40 °C

Echantillon	$\sim(\mathbf{CF_2 - CH_2})\sim$ **2,88 ppm**	$\sim\mathbf{CF_2 - CH_2 - CH_2 - CF_2}\sim$ **2,26 ppm**	$\sim\mathbf{C = C}\sim$ **7,44 ppm**
PVDF/0 native	92,7	7,3	-
PVDF/0 vieillie_pH 6	92,8	7,2	0,03
PVDF/0 vieillie_pH 7,5	93,2	6,8	0,02
PVDF/0 vieillie_pH 11,5	92,9	7,1	-

Dans le PVDF, les sites les plus sensibles à l'attaque radicalaire sont les enchaînements T-T $\sim CH_2 - CH_2 \sim$ (éthylène). Leur attaque conduit à des produits stables parmi lesquels les doubles liaisons sont observables par RMN. Les doubles liaisons pourraient résulter de dismutation :

$$\sim C^{\bullet}H - CH_2\sim \quad \sim CH_2 - CH_2\sim$$
$$\sim CH_2 - C^{\bullet}H\sim \longrightarrow \sim CH = CH\sim$$

Cette observation est valable aux pHs 6 et 7,5 de la solution d'hypochlorite de sodium. Dans le cas du pH basique, il semble qu'une réaction différente se produise. L'intensité du pic associée aux enchaînements réguliers du PVDF ($\sim(CF_2 - CH_2)_n\sim$) semble stable. La formation de doubles liaisons le long de ces groupements n'est alors pas démontrée ici. Ceci laisse supposer une stabilité de ce groupement face à la solution de NaOCl. On note que les modifications du spectre RMN apparues dans le cas du film dense (Figure D. 7) ne sont pas observées dans le cas de PVDF/0.

I.2.3 La membrane PVDF/AH

Suite au vieillissement de la membrane PVDF/AH au contact de NaOCl, l'analyse infrarouge a permis d'obtenir les spectres illustrés en Figure D. 11.

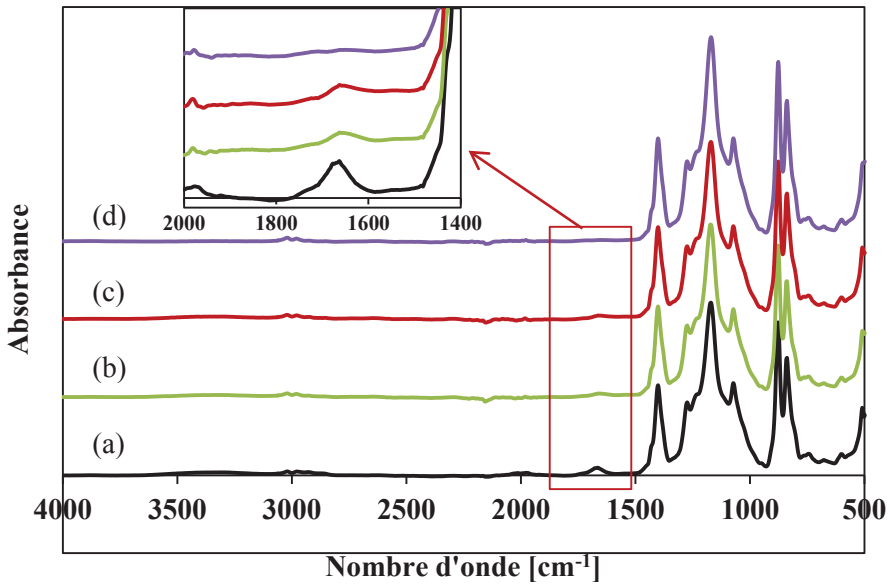


Figure D. 11. Spectres infrarouge (IRTF-ATR) de la membrane PVDF/AH (a) native et après 135 jours de contact chimique en immersion dans NaOCl à 4000 ppm (b) à pH 6, (c) à pH 7,5 et (d) à pH 11,5

On observe la modification et/ou la disparition des bandes propres à PVP pour chaque pH étudié de la solution NaOCl. Concernant le pH 11,5, les analyses en infrarouge ont permis d'observer la disparition totale de PVP après 30 jours de contact chimique en immersion.

L'analyse RMN de la membrane PVDF/AH vieillie permet d'approfondir ces observations. Plusieurs points ont été observés :

- Il n'y a plus de trace de PVP ni de PEG au sein de la membrane PVDF/AH dans le cas des trois pHs de la solution de NaOCl. Ceci signifie que la bande de vibration visible sur les spectres IRTF et située autour de 1650 cm^{-1} (Figure D. 11) après vieillissement à pH 6 ou pH 7,5 peut correspondre à la formation de doubles liaisons C=C. Notons que cette même bande est observée dans le cas de la membrane PVDF/0 (Figure D. 9). L'intégration des signaux pour quantifier la formation des doubles liaisons a été réalisée comme pour le cas de la membrane PVDF/0 (Tableau D. 3).

Tableau D. 3. Quantification des signaux 7,44 ppm formé et 2,88 ppm et 2,26 ppm du PVDF suite à 135 jours de contact de la membrane PVDF/AH avec NaOCl à 4000 ppm à 40 °C

Echantillon	$\sim(CF_2-CH_2)\sim$ 2,88 ppm	$\sim CF_2-CH_2-CH_2-CF_2\sim$ 2,26 ppm	$C=C$ 7,44 ppm
PVDF/AH natif	92,3	7,7	-
PVDF/AH vieilli NaOCl_pH 6	91,3	8,7	0,04
PVDF/AH vieilli NaOCl_pH 7,5	91,5	8,5	0,03
PVDF/AH vieilli NaOCl_pH 11,5	91,1	8,9	-

Dans le cas de PVDF/0, les résultats de RMN permettaient d'envisager un scénario : l'attaque radicalaire est concentrée sur les unités tête à tête (T-T), d'où leur disparition partielle au profit de la formation d'une petite quantité de doubles liaisons. Dans le cas du PVDF/AH, le spectre RMN semble indiquer que le vieillissement crée de nouveaux maillons éthylène (T-T), ce qui apparaît très peu probable. Dans le cas du PVDF/AH, nous sommes conduits à supposer que c'est la dégradation rapide des additifs qui est responsable de l'augmentation de l'intensité du pic à 2,26 ppm, augmentation qui masque la consommation d'unités T-T responsables de la formation de doubles liaisons.

PVP étant hydrosoluble, nous avons voulu vérifier si l'eau uniquement était responsable de son élimination de la membrane PVDF/AH. La Figure D. 12 représente le spectre de la membrane PVDF/AH suite à un séjour de 135 jours au contact avec l'eau à 40 °C.

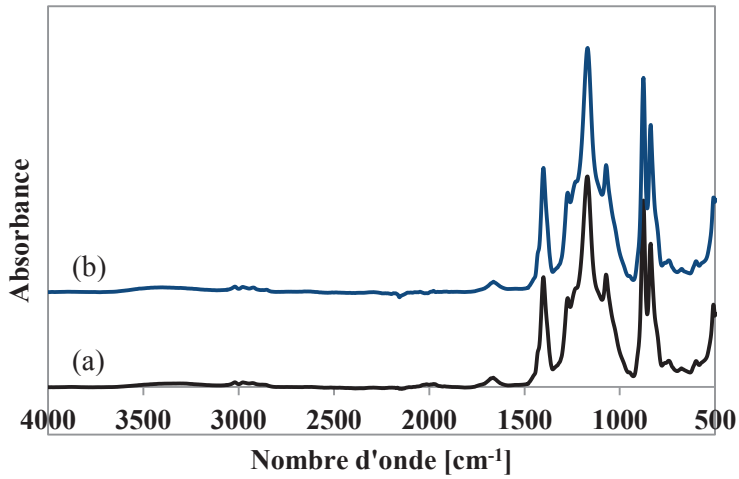


Figure D. 12. Spectre IRTF-ATR de la membrane PVDF/AH (a) native et (b) après 135 jours de contact d'immersion dans l'eau à 40 °C

Le spectre infrarouge de la membrane immergée dans l'eau est similaire à celui de la membrane PVDF/AH native. PVP, identifiable par l'intermédiaire de la bande de vibration située à 1662 cm^{-1}, est toujours présent au sein de la membrane. L'analyse RMN confirme cette conclusion et montre par ailleurs que PEG est également toujours présent au sein de la membrane PVDF/AH. La disparition de PVP est donc probablement causée par la solution chlorée. Selon le pH de la solution d'hypochlorite, PVP peut être dégradé par NaOCl. Nous pouvons notamment citer la réaction décrite par Wienk et al.[99] entre PVP et NaOCl lorsque HClO est présent. Dans le cadre de notre étude, HClO est en présence dans la solution de NaOCl aux pHs 6 (HClO = 96,29 %) et 7,5 (HClO = 46,28 %). On notera la formation de radicaux hydroxy extrêmement réactifs (Chapitre A, § II.2).

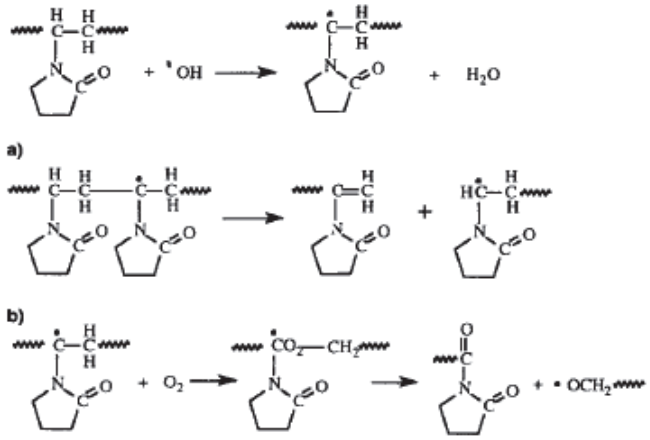


Figure D. 13. Schéma réactionnel entre PVP et HClO décrit par Wienk et al.[99]

La réaction (Figure D. 13) entraine une coupure des chaînes de PVP, ce qui est susceptible de faciliter son élimination de la matrice polymère. Ceci pourrait expliquer les observations faites quant à la disparition de PVP suite aux analyses IRTF et RMN de la membrane PVDF/AH après son séjour dans NaOCl. Dans la même étude, Wienk et al.[99] décrivent une réaction entre PVP et ClO^-. Lors de nos essais de vieillissement, ClO^- est en présence dans la solution de NaOCl pour les pHs 7,5 (ClO^- = 53,71 %) et 11,5 (ClO^- = 99,99 %).

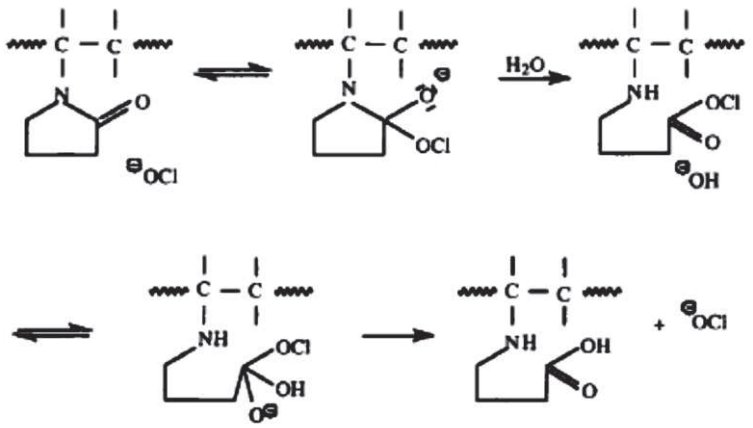


Figure D. 14. Schéma réactionnel entre PVP et ClO^- décrit par Wienk et al.[99]

La réaction (Figure D. 14) entraine l'ouverture du cycle de la pyrrolidone et une transformation du groupement cétone en acide carboxylique, beaucoup plus hydrophile. Cette transformation peut aussi contribuer à une accélération de l'élimination de PVP hors de la matrice PVDF.

Quant à PEG, il s'agit d'un résidu de la fabrication séquestré au sein de la membrane et non éliminé lors de l'étape de nettoyage. Sa disparition est donc aisée dans la mesure où il n'est pas lié (greffé par exemple) au PVDF de la membrane. Cependant, sa disparition peut avoir des conséquences sur les propriétés de la membrane. Ce point sera décrit au cours du Chapitre E.

I.2.4 Bilan des observations

Les modifications de la structure chimique des membranes PVDF sont subtiles.

Concernant la membrane PVDF/AH, PVP et PEG sont éliminés après le contact chimique au chlore aux trois pHs étudiés. Il est fort probable que cette disparition soit liée à l'action de NaOCl.

Des modifications communes aux deux membranes apparaissent. La formation de doubles liaisons C=C apparaît suite au contact chimique avec la solution de NaOCl aux pHs 6 et 7,5. Cette similarité nous conduit à penser que le PVDF semble subir une attaque chimique.

En l'absence de produit d'oxydation, il semble que, si le motif régulier du PVDF réagit, les doubles liaisons ne peuvent provenir que de réarrangements par coupure β des radicaux primaires résultant de l'arrachement d'hydrogène à la chaîne. Nous pouvons y voir deux mécanismes potentiels :

Mécanisme n°1 :

$$\sim CH_2 - CF_2 - CH_2 - CF_2\sim \; + \; X^{\bullet} \quad \rightarrow \quad \sim CH_2 - CF_2 - C^{\bullet}H - CF_2\sim$$

$$\xrightarrow{\text{réarrangement}} \sim CH_2 - CF = CH - CF_2\sim \; + \; F^{\bullet}$$

Mécanisme n°2 :

$$\sim CH_2 - CF_2 - CH_2 - CF_2\sim \; + \; X^{\bullet} \quad \rightarrow \quad \sim CH_2 - CF_2 - C^{\bullet}H - CF_2\sim$$

$$\xrightarrow{\text{réarrangement}} \sim C^{\bullet}H_2 \; + \; CF_2 = CH - CF_2\sim$$

On peut supposer que le mécanisme n°2 est plus probable que le mécanisme n°1 car l'énergie de dissociation D_0 de la liaison C–C est plus faible que celle de la liaison C–F ($D_{0\,C-C}$ = 347 kJ.mol^{-1} ; $D_{0\,C-F}$ = 489,5 kJ.mol^{-1}).

L'analyse des spectres RMN ^{13}C ne nous permet pas de voir si les doubles liaisons décrites dans les mécanismes n°1 et n°2 se sont formées. Aucun nouveau pic pouvant correspondre à la formation de doubles liaisons C=C n'est détecté.
Comme on l'a vu plus haut, la formation de doubles liaisons à partir des motifs éthylènes semble être une hypothèse raisonnable. La probabilité d'attaque radicalaire de l'enchevêtrement régulier (tête-à-queue) serait faible comme le montre le Tableau D. 2.
D'autres modifications sont observables dans les spectres infrarouge, mais nous ne savons pas si elles sont significatives ou comment les interpréter si elles le sont.

La formation de doubles liaisons C=C n'est pas détectée dans le cas du film dense de PVDF tant en infrarouge qu'en RMN. Ceci peut être lié aux différences entre les surfaces spécifiques des échantillons. En effet, comparé à la surface spécifique du film dense de PVDF, la membrane PVDF/0 a une surface spécifique 403 fois plus grande et la membrane PVDF/AH a une surface spécifique 742 fois plus grande. Le PVDF se dégradera d'autant plus rapidement que sa surface spécifique est grande. Ce qui explique que les modifications soient plus visibles dans le cas des membranes que dans le cas du film PVDF.

Dans le paragraphe suivant, nous avons tenté d'aller plus loin dans notre compréhension des phénomènes pouvant intervenir entre les membranes PVDF et la solution NaOCl.

I.3 Vieillissement au contact de H_2O_2

La solution de NaOCl à pH 6 à 40 °C présente une proportion importante de l'espèce HClO (96,29 %). A ce pH, la décomposition de HClO répond au mécanisme de Epstein et Lewin[85] :

$$HClO \rightarrow OH^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$
$$Cl^{\bullet} + HClO \rightarrow OH^{\bullet} + Cl_2$$

Ce qui se résume à : $2HClO \rightarrow 2OH^{\bullet} + Cl_2$

La solution de NaOCl à pH 7,5 possède une composition intermédiaire avec la présence conjointe de l'espèce HClO et de l'espèce ClO^- qui répond au mécanisme de Holst[86] :

$$HClO + ClO^- \rightarrow ClO^{\bullet} + Cl^- + OH^{\bullet}$$
$$OH^{\bullet} + ClO^- \rightarrow ClO^{\bullet} + OH^-$$
$$ClO^{\bullet} + ClO^- + OH^- \rightarrow 2Cl^- + O_2 + OH^{\bullet}$$

Ce qui se résume à : $HClO + 3ClO^- \rightarrow 3Cl^- + ClO^{\bullet} + O_2 + OH^{\bullet}$

La nature des espèces réactives générées par les hypochlorites a fait l'objet de nombreux travaux. Puisque les ions ne pénètrent pas dans les polymères en raison de leur très faible solubilité dans des milieux peu polaires, il nous semble nécessaire de nous focaliser sur les espèces radicalaires. Ici, la littérature est plus rare[89,99,130]. Notons d'abord que l'on peut envisager deux cas de figure :

a) Le radical est formé dans l'environnement, au voisinage de l'échantillon. Il se dissout dans ce dernier, diffuse en son sein et réagit avec le polymère. La profondeur L à laquelle il peut parvenir dans l'épaisseur de l'échantillon peut être estimée par une relation simple[127] :

$$L = \sqrt{\frac{D}{k}}$$

avec D le coefficient de diffusion du radical dans le polymère et k est la pseudo-constante de vitesse du premier ordre (s^{-1}) de la consommation du radical.

Malheureusement, ces deux paramètres sont extrêmement difficiles à déterminer expérimentalement. Dans le cas de l'eau de Javel, on pense aux radicaux $ClO^{\bullet}$, éventuellement $Cl^{\bullet}$, mais surtout $OH^{\bullet}$ (radical hydroxy ou hydroxyl), dont on connait la réactivité très élevée avec les substrats organiques, qu'ils soient saturés ou insaturés.

b) Une molécule diffuse dans l'échantillon et se décompose en radicaux au sein de ce dernier. La profondeur de pénétration de la molécule dans le matériau est également régie par la relation ci-dessus. Dans le cas de l'eau de Javel, HClO et Cl_2 (en milieu acide) pourraient remplir ce rôle.

L'importance accordée au radical hydroxy par les auteurs précédents nous a conduits à étudier le comportement de nos échantillons en présence d'eau oxygénée concentrée (33 %). On sait que le peroxyde d'hydrogène (HOOH) se décompose par scission de la liaison O-O pour donner deux hydroxyls. Cette réaction est couramment utilisée dans l'industrie pour amorcer des processus radicalaires comme les polymérisations en milieu aqueux (polymérisation en émulsion). Les radicaux $OH^{\bullet}$ sont très petits et très réactifs. Leur petite taille leur permet de diffuser rapidement, mais leur très haute réactivité les conduit à interrompre rapidement leur parcours pour arracher un hydrogène (les $OH^{\bullet}$ sont peu sélectifs) pour donner une molécule d'eau.
Dans le but d'étudier uniquement l'action des radicaux $OH^{\bullet}$, les échantillons seront mis au contact de la solution de peroxyde d'hydrogène seule, ce qui permet de s'affranchir d'autres mécanismes de dégradation pouvant avoir lieu par ajout d'ions métalliques ou par application d'un rayonnement UV.

I.3.1 Le film dense de PVDF

Les spectres infrarouge du film dense de PVDF au contact de H_2O_2 obtenus en mode ATR sont présentés Figure D. 15.

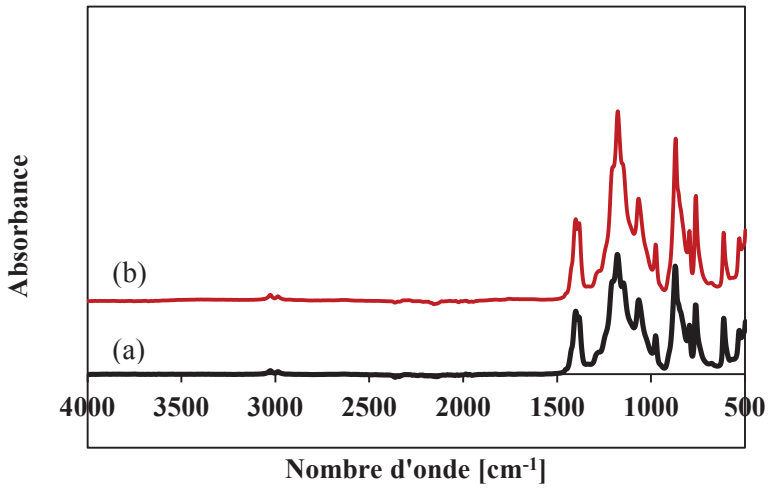


Figure D. 15. Spectres infrarouge (IRTF-ATR) du film dense de PVDF (a) natif et (b) après séjour de 59 jours dans H_2O_2 à 40 °C

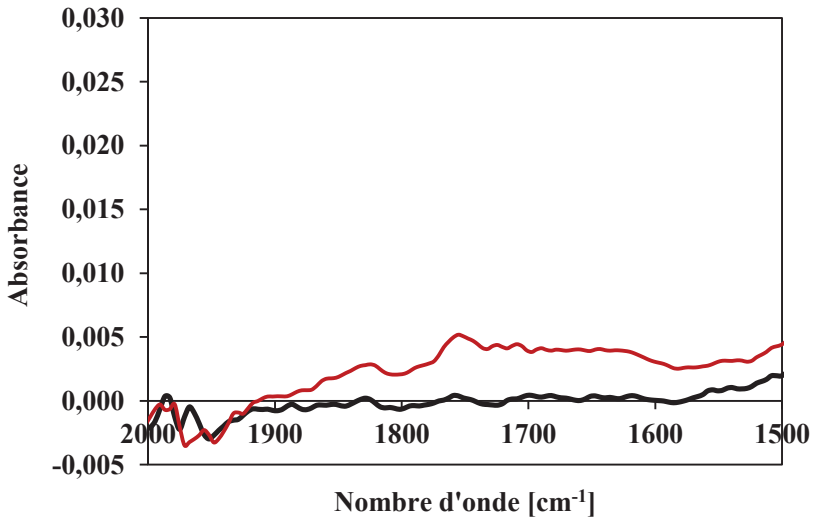


Figure D. 16. Spectres infrarouge du film dense de PVDF natif (noir) et suite au vieillissement dans H_2O_2 (rouge)

On observe, comme pour le film exposé dans l'eau de Javel aux pHs 6 et 7,5, une augmentation de l'absorbance du fond continu entre 1800 cm^{-1} et 1500 cm^{-1}. Deux pics émergent de ce fond continu, le premier à 1755 cm^{-1} attribué aux cétones αα' fluorées, le second au voisinage de 1830 cm^{-1} qui pourrait être attribué aux fluorures d'acide (sous réserve de vérification).

Enfin, la présence d'une bande large au voisinage de 1650 cm^{-1} n'est pas exclue. Cette bande pourrait correspondre aux doubles liaisons – CH = CF – et peut-être aux séquences de doubles liaisons conjuguées $-(CH = CF)_n-$. La présence de doubles liaisons isolées peut s'expliquer par l'attaque radicalaire des méthylènes.

$$\sim CF_2 - CH_2 - CF_2 \sim + \ OH^{\bullet} \rightarrow H_2O + \sim CF_2 - \dot{C}H - CF_2 \sim \ (P^{\bullet})$$

Le radical alkyle résultant de l'arrachement d'hydrogène pourrait se stabiliser par coupure β d'une liaison C-F. La double liaison ainsi formée déstabiliserait le méthylène en position allylique car le radical résultant serait stabilisé par résonnance, la formation de séquence de doubles liaisons conjuguées serait ainsi favorisée. On peut être étonné de ne pas observer d'alcools résultant du couplage :

$$\sim CF_2 - \dot{C}H - CF_2 \sim + OH^{\bullet} \rightarrow \sim CF_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CF_2 \sim$$

Cependant, la concentration des deux types de radicaux étant faibles, cette réaction devrait être assez lente. Dans ces conditions, la coupure β du radical $P^{\bullet}$ pourrait être compétitive. Comme on l'a déjà vu, probablement :

$$\sim CF_2 - \dot{C}H - CF_2 - CH_2 \sim \rightarrow \sim CF_2 - CH = CF_2 + {}^{\bullet}CH_2 - CF_2 \sim$$

Le radical $-CF_2 - H_2C^{\bullet}$ est probablement très réactif et devrait lui aussi arracher un hydrogène.

Afin d'intensifier les signaux relatifs à la potentielle dégradation, le film dense de PVDF a été analysé par infrarouge en transmission par la superposition de deux films (Figure D. 17).

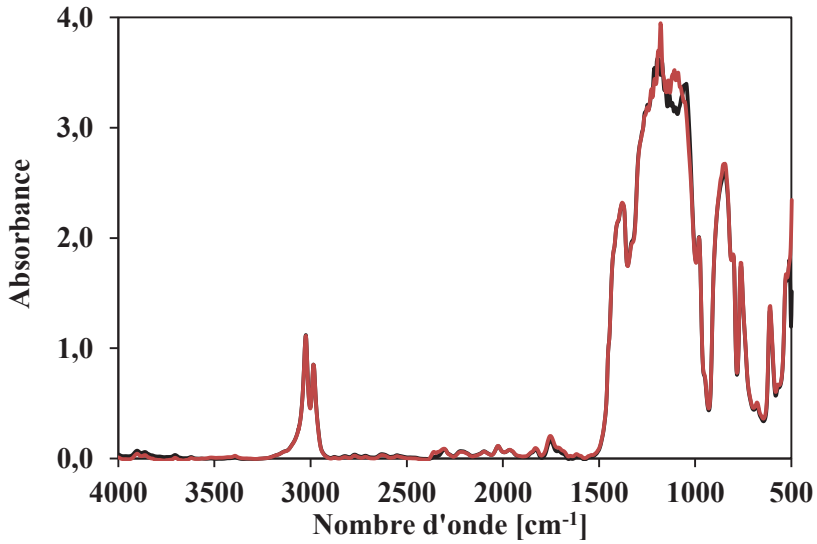


Figure D. 17. Spectres infrarouge en transmission (x 2 films) du film dense de PVDF natif (noir) et après 59 jours de vieillissement en immersion dans H_2O_2 à 40 °C (rouge)

Il n'est pas observé de modification au voisinage de 3400 cm^{-1} (-OH), de 1720 cm^{-1} (C=O) et de 1650 cm^{-1} (C=C). Vers 1200 cm^{-1}, le signal est bruité, il est alors difficile d'observer des modifications.

Si l'analyse des films en transmission est réalisée avec un seul film au lieu de deux comme sur la Figure D. 17, le signal n'est plus bruité (Figure D. 18).

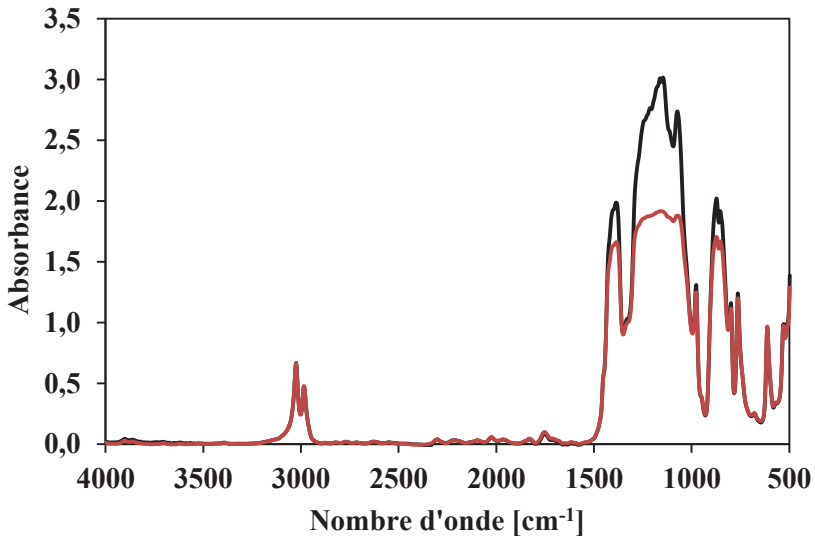


Figure D. 18. Spectres infrarouge en transmission (x 1 film) du film dense de PVDF natif (noir) et après un séjour de 59 jours dans H_2O_2 à 40 °C (rouge)

Les modifications les plus spectaculaires du spectre infrarouge semblent apparaitre vers 1200 cm^{-1} (C-F bending ou C-F stretching). Le spectre infrarouge du film vieilli (Figure D. 18) a une absorbance inférieure à 3 et le profil de la bande C-F est significativement différent. La littérature nous apprend que le profil diffère avec la structure cristalline. Cependant, si la morphologie est modifiée, c'est que le polymère a subi une attaque chimique.

Considérons par exemple, l'absorption à 3400 cm^{-1}. Si nous admettons que la variation éventuelle d'absorption est inférieure à 0,01, sachant que l'épaisseur L du film est de 50 µm et que l'absorptivité ε molaire moyenne des alcools est 70 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$, ce résultat signifie que la concentration en OH est inférieure à :

$[OH] < \frac{0{,}01}{\varepsilon \times L} = 0{,}0286\ mol.L^{-1}$ soit ≈ 0,016 $mol.kg^{-1}$ soit environ 2,4 OH par chaîne initiale moyenne en nombre.

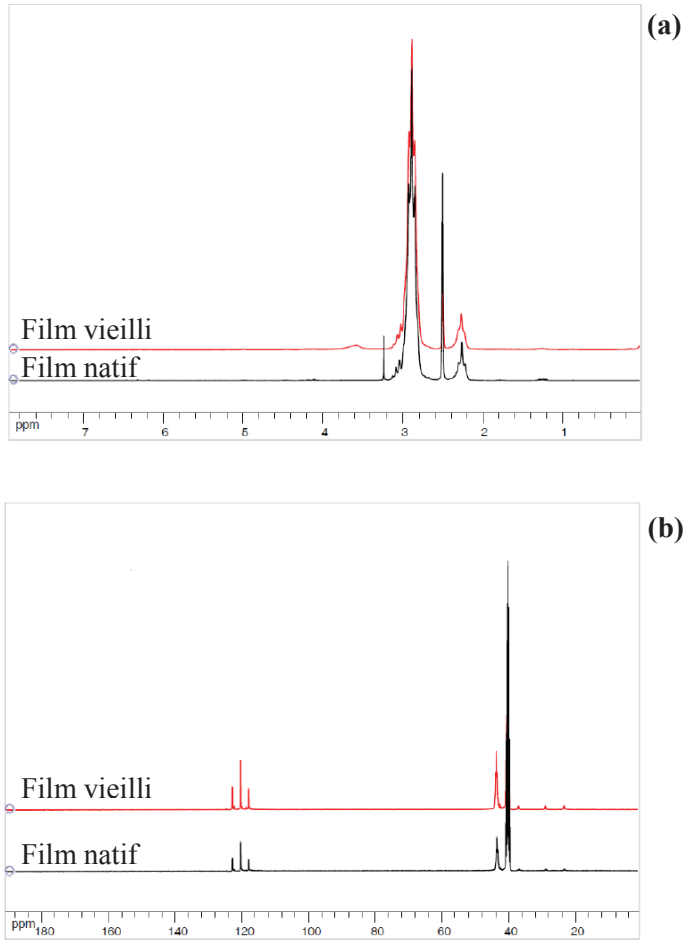


Figure D. 19. Spectres (a) RMN ^{1}H et (b) RMN ^{13}C du film PVDF natif et après un séjour de 59 jours dans H_2O_2 à 40 °C

Les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C du film dense de PVDF suite au contact chimique avec H_2O_2 ne présente pas de différence par rapport au spectre du film natif hormis la disparition du pic situé à 3,2 ppm et la formation d'un pic situé autour de 3,5 ppm (Figure D. 19. a). Cette même modification a été observée suite au contact chimique avec NaOCl (Figure D. 7). A ce stade, il serait prématuré de conclure à une possible similarité des réactions entre le film PVDF et les deux solutions (NaOCl et H_2O_2).

I.3.2 La membrane PVDF/0

L'analyse des deux membranes PVDF par IRTF est présentée Figure D. 20.

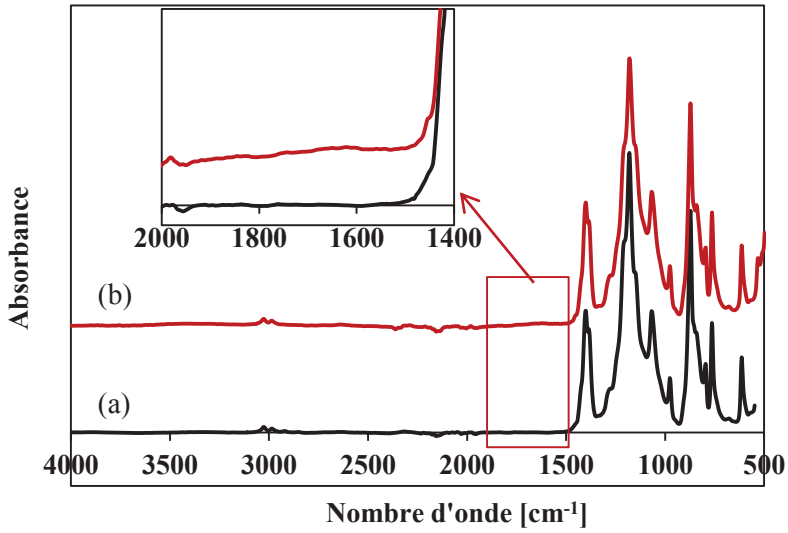


Figure D. 20. Spectres infrarouge (IRTF-ATR) de la membrane PVDF/0 (a) native et (b) après un séjour de 59 jours dans H_2O_2 à 40 °C

Le spectre de la membrane PVDF/0 vieillie montre la formation d'une large bande de vibration vers 1630 cm^{-1} (C=C), ainsi qu'autour de 3400 cm^{-1}. Ces modifications sont similaires à celles observées sur le spectre infrarouge de la membrane vieillie avec NaOCl à pH 6 et 7,5. Le spectre RMN ^1H de la membrane PVDF/0 vieillie est représenté Figure D. 21.

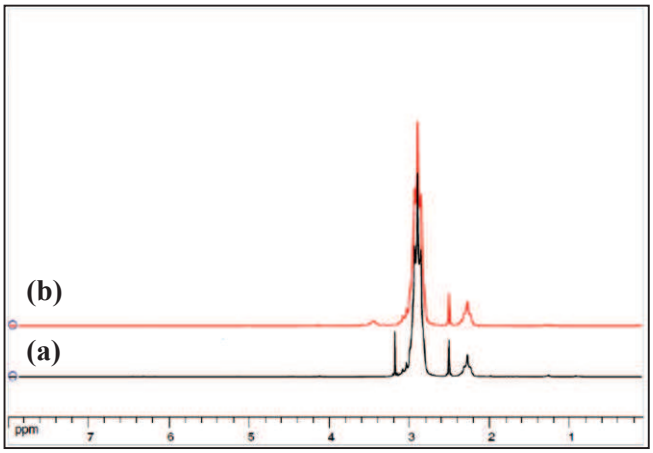


Figure D. 21. Spectres RMN ^1H de la membrane PVDF/0 (a) native et (b) après séjour de 59 jours dans H_2O_2 à 40 °C

Les analyses RMN ne semblent pas mettre en évidence l'apparition du pic à 7,44 ppm tel qu'observé dans le cas de NaOCl à pH 6 et 7,5. Cependant, le spectre est modifié par rapport au spectre de la membrane PVDF/0 native par la disparition du pic situé à 3,1 ppm et la formation du pic à 3,5 ppm. Cette modification n'est pas sans rappeler celle observée sur le spectre RMN ^1H du film dense vieilli au

contact de NaOCl (pH 7,5 et pH 11,5) (Figure D. 7), mais rappelons que nous ne l'avions pas observée dans le cas de la membrane PVDF/0 au contact de NaOCl (Figure D. 10). Pourquoi ? Est-ce relatif à un produit intermédiaire de dégradation ? L'absence de spectre à un temps intermédiaire ne nous permet pas de le confirmer.

Si l'action des radicaux $OH^{\bullet}$ peut être prouvée par des similarités de modification de la structure chimique du PVDF entre NaOCl à pH 6 ou 7,5 et H_2O_2 (bande large autour de 1650 cm^{-1}), certaines différences à l'image de la formation du pic à 7,44 ppm en RMN ^1H par les pHs 6 et 7,5 ne sont pas retrouvées suite au contact avec H_2O_2. Il est possible que les modifications apportées par H_2O_2 soient trop subtiles pour ressortir significativement du bruit de fond du spectre RMN.

I.3.3 La membrane PVDF/AH

La structure chimique de la membrane PVDF/AH suite au contact avec H_2O_2 a été caractérisée par analyse infrarouge (mode ATR) (Figure D. 22).

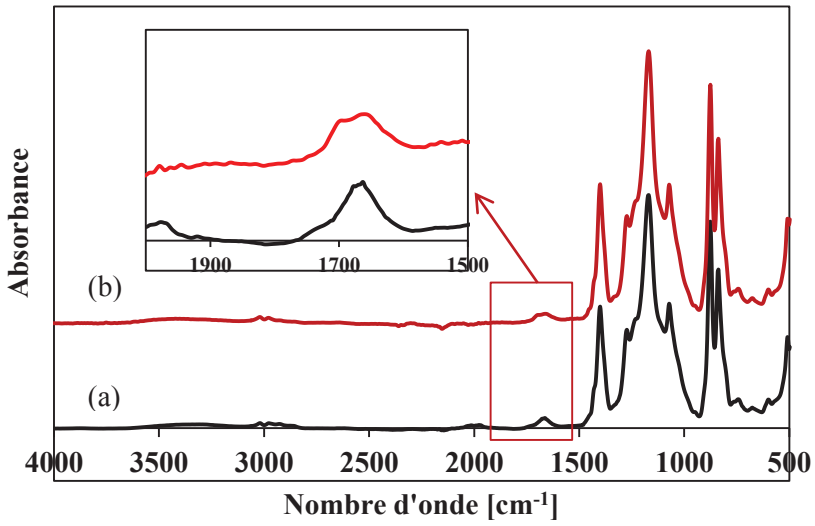


Figure D. 22. Spectres infrarouge (IRTF-ATR) de la membrane PVDF/AH (a) native et (b) après un séjour de 59 jours dans H_2O_2 à 40 °C

Le spectre de la membrane PVDF/AH suite au vieillissement dans H_2O_2 montre une modification entre 1700 cm^{-1} et 1600 cm^{-1}. La bande caractéristique de PVP située à 1662 cm^{-1} paraît plus large que celle initialement observée. Cette bande semble présenter deux sommets : un situé à 1660 cm^{-1} qui correspondrait à PVP, et un sommet dont le maximum est situé à 1693 cm^{-1}. La formation de ce deuxième sommet, s'il s'agit de l'apparition d'un pic suite au contact chimique avec H_2O_2, n'est pas

observée lors du vieillissement au contact de NaOCl. Si un pic correspondant aux doubles liaisons C=C s'est formé, il est difficile de l'observer par le biais de cette analyse.

Le spectre RMN de la membrane PVDF/AH est présenté Figure D. 23.

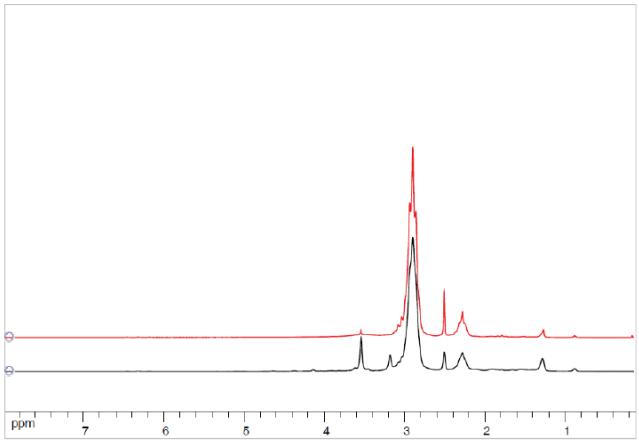


Figure D. 23. Spectres RMN ^{1}H de la membrane PVDF/AH native (noir) et vieillie après 59 jours de contact avec H_2O_2 à 40 °C (rouge)

De même que pour la membrane PVDF/0, il ne semble pas se former de pic à 7,44 ppm comme il a été possible de le voir pour les membranes PVDF vieillies au contact de NaOCl à pH 6 ou 7,5. Il est alors peu probable de constater la formation de doubles liaisons C=C d'après ces conditions.
La disparition, notamment du pic situé autour de 3,1 ppm laisse cependant présager une réactivité des enchaînements tête à tête du PVDF.

L'interprétation du spectre RMN ^{1}H de la membrane PVDF/AH seul semble délicate de par la présence de nombreux pics autres que ceux du PVDF (ceux de PVP notamment). Dans ce cas, le spectre RMN ^{13}C peut nous apporter de plus amples informations (Figure D. 24).

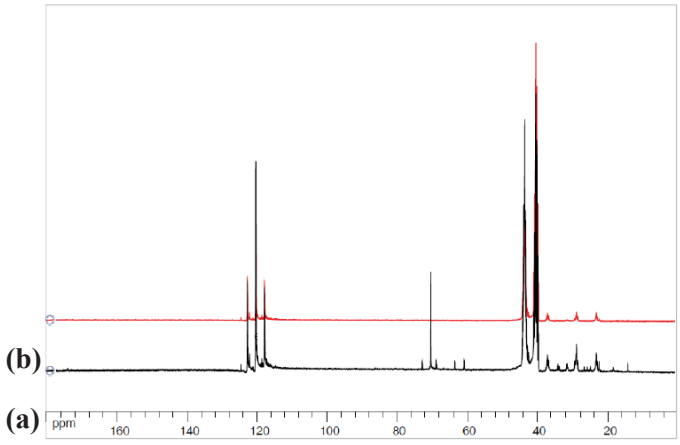


Figure D. 24. Spectres RMN 13C de la membrane PVDF/AH (a) native et (b) vieillie après 59 jours de contact avec H_20_2 à 40 °C

Le spectre RMN ^{13}C est majoritairement constitué des pics propres à PVDF, cependant les pics associés à PVP et PEG n'ont pas totalement disparu, laissant supposer que ces additifs ont pu être partiellement éliminés mais résident encore au sein de la membrane en très faible proportion.

Le contact chimique de la membrane PVDF/AH avec la solution de H_2O_2 ne nous permet pas d'établir de réelles concordances avec les modifications de sa structure chimique au contact de NaOCl.

I.3.4 Bilan de l'effet de H_2O_2

Les modifications du polymère sont très subtiles, et leur interprétation trop spéculative pour que le test d'exposition en H_2O_2 nous apporte une lumière sur les mécanismes intervenant en présence d'hypochlorite de sodium. Pour l'instant, à la question de savoir si l'espèce réactive de l'eau de Javel est le radical hydroxy, notre réponse pencherait plutôt vers la négative car les comportements observés sont assez différents. Mais il ne peut s'agir d'une réponse définitive.

II. A L'ECHELLE MACROMOLECULAIRE

II.1 Vieillissement en milieu chloré

II.1.1 Le film dense de PVDF

Le film dense de PVDF a été analysé par chromatographie d'exclusion stérique suite au contact chimique avec la solution d'hypochlorite de sodium à pH 7,5 et pH 11,5 à une concentration de 4000 ppm. Les chromatogrammes sont donnés en Figure D. 25. Les valeurs des masses molaires moyennes sont données dans le Tableau D. 4.

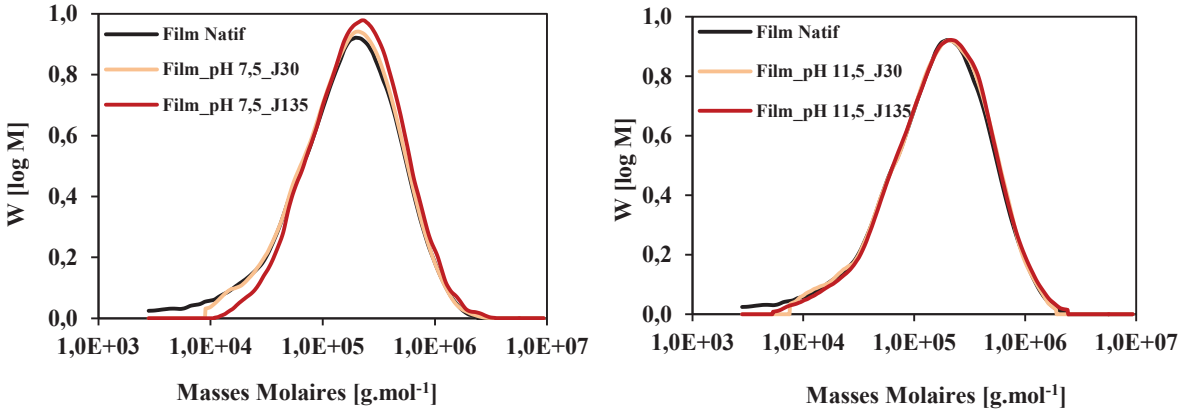


Figure D. 25. Chromatogramme du film dense de PVDF natif et au cours du séjour dans NaOCl à pH 7,5 (à gauche) et à pH 11,5 (à droite)

Tableau D. 4. Masses molaires moyenne et indice de polymolécularité du film PVDF exposé à NaOCl à pH 7,5 et 11,5

Solution de vieillissement	Durée d'exposition *(en jours)*	M_n *(en kg.mol^{-1})*	M_w *(en kg.mol^{-1})*	I_p
-	**0**	81	260	3,2
NaOCl 4000 ppm pH 7,5	**30**	104	266	2,5
	135	127	295	2,5
NaOCl 4000 ppm pH 11,5	**30**	94	262	2,6
	135	97	275	2,5

L'exposition se traduit par une modification significative du chromatogramme et des masses molaires moyennes. L'ensemble des données conduit à la conclusion suivante : le vieillissement par NaOCl se traduit par l'élimination des espèces de plus faible masse molaire. L'aile (à droite) de forte masse molaire n'est pratiquement pas affectée alors que l'on observe clairement une réduction du pied (gauche) de la courbe. On pourrait penser à une simple extraction des faibles masses molaires mais

l'effet du pH (modification plus forte à pH 7,5 qu'à pH 11,5) et, on le verra plus tard, l'absence d'effet de l'eau, montre bien qu'il s'agit d'un processus chimique.

Nous sommes donc tentés de supposer que la distribution initiale des masses molaires résulte de la présence de deux espèces distinctes : l'espèce principale, peu réactive avec NaOCl dans l'échelle de temps des essais, et dont les caractéristiques pourraient être proches de celle à 135 jours (pH 7,5) : $M_n \approx 130$ kg.mol^{-1} et $M_w \approx 300$ kg.mol^{-1}. L'espèce secondaire, de masse molaire plus faible et en faible fraction massique, serait, elle, réactive avec NaOCl. Sa dégradation conduirait à soit des espèces de très faibles masses molaires solubles dans l'eau et, en tout cas, hors d'atteinte de la chromatographie d'exclusion stérique, soit à des couplages avec d'autres macromolécules pour donner des produits appartenant à la famille de l'espèce principale.

Lorsque les espèces les plus réactives sont les chaînes les plus courtes, c'est en général parce que le site réactif est situé à l'extrémité de la chaîne. Comme la concentration en extrémité de chaînes est proportionnelle à l'inverse de la masse molaire, la réaction affecte principalement les chaînes les plus courtes. La nature des extrémités de chaînes dépend des conditions de polymérisation, cependant, on voit que dans les polymérisations radicalaires, les mécanismes de dismutation contribuent à la terminaison, de sorte que l'on s'attend à une proportion non négligeable de doubles liaisons terminales :

$$CF_2 = CH - CF_2 - CH_2\sim$$

Un macroradical P$^\bullet$ pourrait s'additionner sur une telle double liaison, conduisant à une espèce de masse molaire élevée :

$$CF_2 = CH - CF_2 - CH_2\sim + P^\bullet \rightarrow CF_2 - \underset{\underset{P}{|}}{CH} - CF_2 - CH_2\sim$$

Est-ce que ces différences de comportement de l'échantillon se retrouvent pour chacune des membranes ? Y a-t-il un effet du pH de la solution de NaOCl ? Comment agit la solution de NaOCl sur une éventuelle dégradation du PVDF ? Nous allons tenter de répondre à ces questions à travers les analyses en CES des membranes PVDF vieillies au contact de NaOCl à 4000 ppm à 40 °C.

II.1.2 La membrane PVDF/0

Le Tableau D. 5 regroupe les masses molaires moyennes de la membrane PVDF/0 à l'état natif et après vieillissement en immersion dans NaOCl en fonction des pHs étudiés.

Tableau D. 5. Masses molaires moyennes et indice de polymolécularité de la membrane PVDF/0 à l'état natif et après séjour dans NaOCl à 4000 ppm à pH 6, à pH 7,5 et à pH 11,5

Conditions de vieillissement	Durée d'exposition *(en jours)*	M_n *(en kg.mol^{-1})*	M_w *(en kg.mol^{-1})*	I_p
Native	**-**	102	262	2,5
NaOCl_pH 6	**60**	96	238	2,5
	135	90	259	2,9
NaOCl_pH 7,5	**60**	93	246	2,6
	135	92	254	2,8
NaOCl_pH 11,5	**60**	131	312	2,4
	135	133	305	2,3

Nous avons utilisé la relation de Saïto[131] donnant le nombre d'actes de coupures (s) et de soudures (x) par unité de masse :

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = \delta_n = s - x$$

$$\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} = \delta_w = \frac{s}{2} - 2x$$

On en tire :

$$s = \frac{4}{3}\left(\delta_n - \frac{1}{2}\,\delta_w\right) \qquad \text{et} \qquad x = \frac{1}{3}\,(\delta_n - 2\delta_w)$$

Rappelons que ces relations s'appliquent :

- à une réaction homogène,
- à une attaque aléatoire des sites réactifs.

Lorsque s ou x sont négatifs, c'est que l'une au moins de des conditions n'est pas respectée.

Un exemple de chromatogramme CES de la membrane PVDF/0 est montré sur la Figure D. 26.

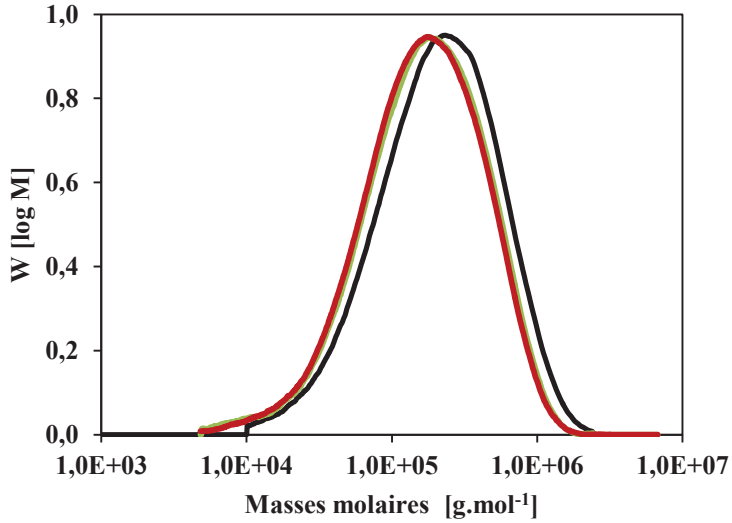


Figure D. 26. Chromatogrammes de la membrane PVDF/0 à l'état initial (noir) et après 135 jours de contact en NaOCl à pH 6 (vert) et pH 7,5 (rouge)

La courbe se déplace vers les faibles masses moléculaires sans subir de déformation visible. L'indice de polymolécularité reste sensiblement constant et voisin de 2,5. On peut en déduire qu'il s'agit d'un processus de coupures statistiques distribué de manière homogène dans le volume de l'échantillon. Les valeurs de s après 2 mois et 4,5 mois d'exposition au contact des diverses solutions de NaOCl sont données dans le Tableau D. 6.

Tableau D. 6. Nombre de coupures de chaînes s et de réticulation x ayant lieu au sein de la membrane PVDF/0 au contact de la solution de NaOCl à 4000 ppm à 40 °C

pH de la solution de NaOCl	Durée d'exposition *(en jours)*	δ_n *(en mol.kg^{-1})*	δ_w *(en mol.kg^{-1})*	s *(en mol.kg^{-1})*	x *(en mol.kg^{-1})*
pH 6	**60**	$6{,}13 \times 10^{-4}$	$3{,}85 \times 10^{-4}$	$5{,}60 \times 10^{-4}$	$-5{,}23 \times 10^{-5}$
	135	$1{,}31 \times 10^{-3}$	$4{,}42 \times 10^{-5}$	$1{,}71 \times 10^{-3}$	$4{,}06 \times 10^{-4}$
pH 7,5	**60**	$9{,}49 \times 10^{-4}$	$2{,}48 \times 10^{-4}$	$1{,}10 \times 10^{-3}$	$1{,}51 \times 10^{-4}$
	135	$1{,}07 \times 10^{-3}$	$1{,}20 \times 10^{-4}$	$1{,}34 \times 10^{-3}$	$2{,}75 \times 10^{-4}$
pH 11,5	**60**	$-2{,}17 \times 10^{-3}$	$-6{,}12 \times 10^{-4}$	$-2{,}49 \times 10^{-3}$	$-3{,}16 \times 10^{-4}$
	135	$-2{,}29 \times 10^{-3}$	$-5{,}38 \times 10^{-4}$	$-2{,}69 \times 10^{-3}$	$-4{,}03 \times 10^{-4}$

Compte tenu des incertitudes importantes, les valeurs obtenues après 135 jours sont plus fiables que celles obtenues pour des durées plus courtes. Les résultats du Tableau D. 6 appellent donc les commentaires suivants :

a) l'exposition en NaOCl concentré (4000 ppm) se traduit par une dégradation lente du PVDF,

b) cette dégradation est essentiellement une coupure de chaîne statistique,

c) l'effet du pH dans l'ordre des sévérités croissantes est pH 11,5 < pH 7,5 < pH 6.

Les vieillissements à pH 6 et pH 7,5 ont donné des résultats cohérents, c'est pourquoi ils sont regroupés dans ce paragraphe. On peut les résumer comme suit :

a) dans tous les cas, la dégradation par coupures de chaînes prédomine sur la réticulation car $s > 4x$. Dans un tel cas, M_n et M_w diminuent au cours du vieillissement. Cependant, si nous considérons le rapport $\frac{s}{4x}$ nous voyons que l'échantillon PVDF/0 n'est pas loin de sa valeur critique (Tableau D. 7).

Tableau D. 7. Valeurs de $\frac{s}{4x}$ pour la membrane PVDF/0 après vieillissement dans NaOCl (135 jours) à pH 6 et pH 7,5

pH de la solution de NaOCl	$\frac{s}{4x}$
6	1,08
7,5	1,20

b) il n'y a pas de différence significative entre les effets de pH 6 et de pH 7,5. Nous avons déterminé le nombre S de coupures par chaîne moyenne en nombre :

$$S = s \times M_{n0}$$

Le nombre de coupures par chaîne moyenne en nombre est significativement le même pour pH 6 (0,17 coupure / chaîne) et pH 7,5 (0,14 coupure / chaîne). Les effets de l'exposition à pH 11,5 sont qualitativement différents de ceux à pH 6 ou 7,5 dans le cas de la membrane PVDF/0.
M_n et M_w augmentent, mais M_w n'augmente pas assez vite par rapport à M_n pour que l'on puisse attribuer cette évolution à une réticulation prédominante : x est négatif. Nous pouvons en déduire que les conditions pour que la relation de Saïto s'applique, ne sont pas remplies.
Le système se comporte comme si le matériau subissait une extraction de ses chaînes les plus courtes (réaction non aléatoire).

II.1.3 La membrane PVDF/AH

Un exemple de chromatogramme de la membrane PVDF/AH est montré sur la Figure D. 27.

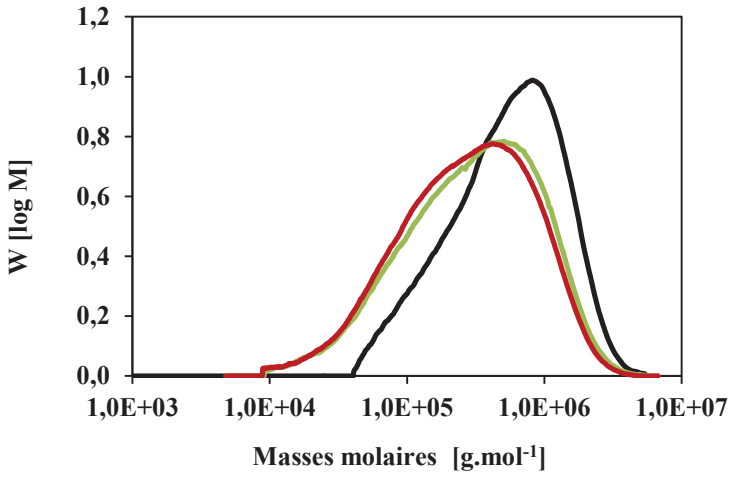


Figure D. 27. Chromatogramme de la membrane PVDF/AH native (noir) et après exposition en NaOCl à pH 6 (vert) et à pH 7,5 (rouge)

Ici, également, la variation observée de distribution des masses molaires semble résulter d'un processus de coupures de chaînes statistiques, mais l'amplitude des variations de masses molaires est nettement plus forte que dans le cas de la membrane PVDF/0. Pour chaque condition de vieillissement, les masses molaires moyennes de la membrane PVDF/AH sont données dans le Tableau D. 8.

Tableau D. 8. Masses molaires moyennes et indice de polymolécularité de la membrane PVDF/AH à l'état natif et après séjour dans NaOCl à 4000 ppm à pH 6, à pH 7,5 et à pH 11,5

Conditions de vieillissement	Durée d'exposition *(en jours)*	M_n *(en kg.mol^{-1})*	M_w *(en kg.mol^{-1})*	I_p
Native	**-**	213	897	4,2
NaOCl_pH 6	**60**	150	503	3,4
	135	136	431	3,2
NaOCl_pH 7,5	**60**	140	454	3,3
	135	136	430	3,2
NaOCl_pH 11,5	**60**	173	611	3,5
	135	146	518	3,6

Comme pour la membrane PVDF/0, nous avons calculé le nombre de coupures de chaînes et de réticulation par unité de masse (Tableau D. 9).

Tableau D. 9. Nombre de coupures de chaînes s et de réticulation x ayant lieu au sein de la membrane PVDF/AH au contact de la solution de NaOCl à 4000 ppm

Conditions de vieillissement	Durée d'exposition *(en jours)*	δ_n *(en mol.kg^{-1})*	δ_w *(en mol.kg^{-1})*	s *(en mol.kg^{-1})*	x *(en mol.kg^{-1})*
NaOCl pH 6	**60**	$1{,}97 \times 10^{-3}$	$8{,}73 \times 10^{-4}$	$2{,}05 \times 10^{-3}$	$7{,}51 \times 10^{-5}$
	135	$2{,}66 \times 10^{-3}$	$1{,}21 \times 10^{-3}$	$2{,}74 \times 10^{-3}$	$8{,}25 \times 10^{-5}$
NaOCl pH 7,5	**60**	$2{,}45 \times 10^{-3}$	$1{,}09 \times 10^{-3}$	$2{,}54 \times 10^{-3}$	$9{,}08 \times 10^{-5}$
	135	$2{,}66 \times 10^{-3}$	$1{,}21 \times 10^{-3}$	$2{,}74 \times 10^{-3}$	$7{,}89 \times 10^{-5}$
NaOCl pH 11,5	**60**	$1{,}09 \times 10^{-3}$	$5{,}22 \times 10^{-4}$	$1{,}10 \times 10^{-3}$	$1{,}39 \times 10^{-5}$
	135	$2{,}15 \times 10^{-3}$	$8{,}16 \times 10^{-4}$	$2{,}33 \times 10^{-3}$	$1{,}74 \times 10^{-4}$

La comparaison de s et x pour l'échantillon vieilli pendant 135 jours montre que le comportement à pH 11,5 est le même qu'à pH 6 ou 7,5. Pour les trois pHs, la dégradation par coupures de chaînes statistiques prédomine sur la réticulation car $s > 4x$. En considérant le rapport $\frac{s}{4x}$, nous constatons qu'alors que la membrane PVDF/0 était proche de sa valeur critique, la membrane PVDF/AH en est loin (Tableau D. 10).

Tableau D. 10. Valeurs de $s/4x$ pour la membrane PVDF/AH suite au vieillissement dans NaOCl (135 jours) à pH 6, 7,5 et 11,5 à 40 °C

pH de la solution de NaOCl	$\frac{s}{4x}$
6	8,31
7,5	8,68
11,5	3,34

De même que pour la membrane PVDF/0, le nombre S de coupures par chaîne moyenne en nombre est calculé (Tableau D. 11).

Tableau D. 11. Nombre S de coupures par chaîne moyenne en nombre au sein de la membrane PVDF/AH après 135 jours de contact en NaOCl à 4000 ppm

pH de la solution de NaOCl	S *(coupure / chaîne)*
6	0,58
7,5	0,58
11,5	0,50

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

a) Comme pour la membrane PVDF/0, la membrane PVDF/AH est le siège d'un processus de coupures de chaînes statistiques lors de son exposition en NaOCl,
b) la membrane PVDF/AH est nettement plus réactive que la membrane PVDF/0,
c) la hiérarchie des pHs par ordre de sévérité croissante est la même que pour la membrane PVDF/0 : pH 11,5 < pH 7,5 ≤ pH 6,
d) en ce qui concerne la membrane PVDF/0, seule une faible fraction des chaînes a subi une coupure après 135 jours à pH 7,5.

Le détecteur utilisé en CES ne permet pas de faire la part du PVDF et celle de PEG et PVP dans les variations de distribution de masses molaires. Les observations complémentaires (IRTF, RMN) montrent la disparition complète des additifs, on peut donc supposer qu'ils jouent un rôle important.
La différence entre les deux membranes peut être expliquée comme suit : dans PVDF/AH les additifs PEG et PVP sont beaucoup plus réactifs que le PVDF. Leur attaque dans la période initiale d'exposition, conduit à une concentration élevée de radicaux. Le PVDF est exposé à l'attaque de ces radicaux, il se dégrade donc plus vite que PVDF/0. Cependant, sa réticulation, elle, n'est pas accélérée, probablement parce que les macroradicaux du PVDF réagissant en majorité avec les radicaux portés par les additifs donnent lieu avec ces derniers à des processus de dismutation plutôt qu'à des processus de couplage.

II.2 Vieillissement au contact de H_2O_2

Les résultats obtenus après 59 jours en H_2O_2 sont résumés dans le Tableau D. 12.

Tableau D. 12. Masses molaires moyennes des échantillons PVDF après séjour de 59 jours dans H_2O_2 à 40 °C

	M_n *(en kg.mol^{-1})*	M_w *(en kg.mol^{-1})*	δ_n *(en mol.kg^{-1})*	δ_w *(en mol.kg^{-1})*	s *(en mol.kg^{-1})*	x *(en mol.kg^{-1})*
Film PVDF natif	81	260				
Film PVDF vieilli	150	302	$-5{,}68 \times 10^{-3}$	$-0{,}54 \times 10^{-3}$	$-7{,}22 \times 10^{-3}$	$-1{,}54 \times 10^{-3}$
PVDF/0 native	102	262				
PVDF/0 vieilli	146	297	$-2{,}95 \times 10^{-3}$	$-0{,}45 \times 10^{-3}$	$-3{,}64 \times 10^{-3}$	$-0{,}69 \times 10^{-3}$
PVDF/AH native	213	897				
PVDF/AH vieillie	230	711	$-0{,}35 \times 10^{-3}$	$0{,}29 \times 10^{-3}$	$-0{,}66 \times 10^{-3}$	$-0{,}31 \times 10^{-3}$

Ces résultats appellent les commentaires suivants : ici, comme dans le cas de la membrane PVDF/0 vieilli dans NaOCl à pH 11,5, les conditions d'application des relations de Saito ne sont pas réunies, car les valeurs de s et x sont négatives.

Dans le cas de la membrane PVDF/AH, les difficultés de filtration pendant la préparation des échantillons pour l'analyse CES conduisent à soupçonner l'existence de gels. Les valeurs rapportées seraient alors caractéristiques de la fraction soluble seulement et ne traduiraient pas l'importance réelle de la réticulation. Comme pour la membrane PVDF/0 à pH 11,5, on est tenté d'interpréter les résultats obtenus par une attaque sélective des faibles masses molaires.

II.3 Bilan des analyses en CES

Malgré la dispersion propre à cette analyse, les comportements observés (au moins après 135 jours d'exposition) sont relativement cohérents et peuvent faire l'objet d'une tentative d'interprétation.

La première observation est que l'exposition en solution NaOCl à 4000 ppm à pH 6 ou 7,5 pendant 135 jours a des effets significatifs. En effet, le Tableau D. 13 donne le nombre de coupures et de soudures par chaîne initiale moyenne en nombre après 135 jours.

Tableau D. 13. Nombre S de coupures et X de soudures par chaîne initiale moyenne en nombre après 135 jours

pH de la solution de NaOCl	Membrane	$S = s \times M_{n0}$	$X = x \times M_{n0}$
6	**PVDF/0**	0,175	0,041
6	**PVDF/AH**	0,584	0,018
7,5	**PVDF/0**	0,137	0,028
7,5	**PVDF/AH**	0,583	0,017

On peut en conclure qu'après 135 jours en solution d'hypochlorite de sodium à 4000 ppm, toutes les chaînes n'ont pas subi de coupure ou de soudure :

- Dans la membrane PVDF/0, 1 chaîne sur 5 à 1 chaîne sur 8 seulement a subi une coupure,
- Dans la membrane PVDF/AH, environ une chaîne sur 2 a subi une coupure,
- Le nombre d'actes de soudure (réticulation) par chaîne est faible, et du même ordre pour les deux échantillons ($X \approx 0{,}03 \pm 0{,}01$ soudure par chaîne). Les différences observées ne sont pas significatives.

- Le fait que la dégradation soit 3 à 4 fois plus forte pour la membrane PVDF/AH que pour la membrane PVDF/0 montre que les additifs jouent un rôle d'accélérateurs de la dégradation.
- La différence qualitative existant, pour la membrane PVDF/0, entre les expositions à pH 11,5 et celles à pH 6 ou 7,5 conduit à l'hypothèse suivante : à pH 11,5, l'augmentation de M_n combinée à l'absence apparente de réticulation semble indiquer qu'il y a une attaque sélective des courtes chaînes. Une explication possible serait l'addition de macroradicaux sur les doubles liaisons terminales, par exemple :

$$X^{\bullet} + CF_2 = CH - CF_2 - CH_2\sim \rightarrow X - CF_2 - \dot{C}H - CF_2 - CH_2\sim \overset{R^{\bullet}}{\rightarrow} X - CF_2 - \underset{\uparrow}{\underset{R}{CH}} - CF_2 - CH_2\sim$$

où X est un microradical ($Cl^{\bullet}$, $ClO^{\bullet}$, $OH^{\bullet}$) et $R^{\bullet}$ peut être un microradical ou un macroradical. Si c'est un microradical, la masse molaire ne change pas. Si c'est un macroradical, la masse molaire augmente et la M_n augmente plus vite que la M_w car ce sont les courtes chaînes qui sont les plus riches en doubles liaisons terminales.
Rappelons que la nature des espèces réactives dans la solution est liée au pH (Figure D. 3).

La première idée qui vient à l'esprit est que l'espèce $X^{\bullet}$ spécifique du mécanisme ci-dessus, n'existerait que dans la solution de NaOCl à pH 11,5. Or à ce pH, il n'y a que des espèces ioniques : faut-il dès lors envisager un mécanisme ionique ? Pour l'instant nous n'avons pas de réponse à cette question.

- Cette réaction (d'addition sur les doubles liaisons terminales) ne semble pas exister pour la membrane PVDF/AH. Pourquoi ? La réponse la plus simple serait que le greffage par PVP fait disparaître ces doubles liaisons.
- Le but de l'essai en eau oxygénée est de vérifier une hypothèse courante dans la littérature, selon laquelle l'espèce réactive vis-à-vis des polymères serait le radical hydroxy $OH^{\bullet}$. Les résultats sont difficiles à interpréter à cause du doute existant sur la présence ou non de gels dans la membrane PVDF/AH. L'hypothèse d'une réticulation prédominante pourrait se justifier si les $OH^{\bullet}$, beaucoup plus réactifs que tout autre radical ici présent, formaient assez de macroradicaux $P^{\bullet}$ pour que ces derniers réagissent par couplage :

$$PH + HO^{\bullet} \rightarrow P^{\bullet} + H_2O$$
$$P^{\bullet} + P^{\bullet} \rightarrow P - P$$

Le fait que le phénomène de réticulation soit plus important dans le cas de la membrane PVDF/AH que de la membrane PVDF/0 proviendrait du fait que la majorité des sites PH sont portés par l'additif PVP. La membrane PVDF/0 se comporte, en présence de H_2O_2, comme en présence de NaOCl à pH 11,5. Le mécanisme serait le même.

III. A L'ECHELLE SUPRAMOLACULAIRE

Les thermogrammes DSC comportent les transitions suivantes : une transition du second ordre au voisinage de - 40 °C que nous appellerons T_{g1}, une autre transition du second ordre au voisinage de 70 °C que nous appellerons T_{g2}, un endotherme de fusion que nous caractériserons par la température du maximum T_f et le taux de cristallinité χ_c qui est le rapport de l'enthalpie de fusion à celle d'un échantillon 100 % cristallin (ΔH_∞ = 104,6 J.g^{-1})[121]. Ces caractéristiques sont relevées au premier passage, autrement dit, lorsque l'échantillon n'a pas subi de fusion depuis sa fabrication. Nous relèverons aussi la température T_c au maximum de la vitesse de cristallisation lors de la descente de température. T_c, contrairement aux températures caractéristiques précédentes, correspond à un échantillon ayant subi une fusion, autrement dit un échantillon dans lequel la mémoire de la morphologie après vieillissement a été effacée. Les essais ont été dupliqués. La fourchette indiquée n'est pas un écart-type mais simplement l'écart entre la moyenne et les valeurs mesurées.

III.1 Le film dense de PVDF

Les résultats de l'analyse DSC sont donnés dans le Tableau D. 14.

Tableau D. 14. Caractéristiques du film dense de PVDF selon les conditions de vieillissement

Echantillon	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)	χ_c (%)
Film natif	- 38,1 ± 1,0	71,2 ± 0,05	141,8 ± 0,4	173,7 ± 0,2	50,5 ± 0,8
Film vieilli H_2O_2_59 jours	- 39,5 ± 0,1	100,5 ± 0,6	137,5 ± 1,3	173,4 ± 0,2	46,8 ± 2,6
Film vieilli NaOCl_pH 7,5_135 jours	- 40,2 ± 0,1	77,9 ± 0,8	138,5 ± 1,8	173,5 ± 1,5	47,1 ± 1,1
Film vieilli NaOCl_pH 11,5_135 jours	- 39,0 ± 0,9	78,5 ± 0,5	135,9 ± 0,6	173,5 ± 0,0	48,2 ± 0,5

Les valeurs de T_{g1} et T_{g2} ne nous apprennent rien, elles nécessiteraient une étude plus approfondie. Les températures de fusion sont également trop proches pour révéler une quelconque évolution. Cependant, on peut observer l'existence d'épaulements sur le pic de fusion (Figure D. 28) révélant la coexistence de lamelles cristallines d'épaisseurs différentes.

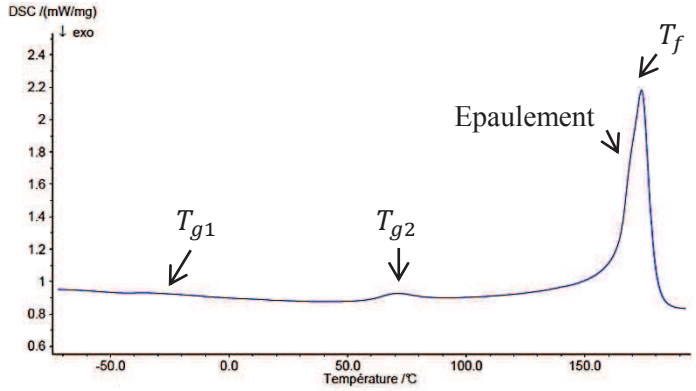


Figure D. 28. Thermogramme du film dense de PVDF natif

Finalement, les deux grandeurs qui semblent varier de façon significative sont le taux de cristallinité et la température de cristallisation. Les taux de cristallinité des échantillons vieillis sont systématiquement plus faibles que celui de l'échantillon natif. La variation est faible mais semble significative. Une telle variation est à l'opposé de ce que l'on observe en général. En effet, les coupures de chaînes redonnent de la mobilité et permettent aux segments libérés des enchevêtrements dans la phase amorphe de cristalliser, ce qui est thermodynamiquement favorisé. On appelle ce phénomène la chimicristallisation[132]. La cristallinité peut également augmenter par effet de recuit. Nous ne parvenons pas à concevoir un processus chimique impliquant une attaque sélective des cristaux par les espèces réactives. Y a-t-il un transfert de phase qui se traduise par une diminution de l'enthalpie de fusion alors que le taux de cristallinité apparent n'est pas modifié ? Pour répondre à cette question, il faudrait réaliser une étude en diffraction des rayons X. Le problème reste posé pour l'instant.

La variation qui est peut-être la plus significative, c'est la diminution de la température de cristallisation. On peut observer de plus que le pic de cristallisation s'élargit. Il y a donc une modification de la structure chimique (non effacée par la fusion), qui se traduit par une diminution de la température maximum de vitesse de cristallisation. Cependant, cette variation ne paraît pas corrélée à l'amplitude des variations de masses molaires observée par ailleurs. L'analyse des membranes apportera peut-être quelques lumières sur ces aspects.

III.2 Les membranes PVDF

L'analyse thermique du film PVDF a montré que les grandeurs qui semblent varier de façon significative sont le taux de cristallinité et la température de cristallisation. Ceci se vérifie également dans le cas des membranes PVDF. La Figure D. 29 et la Figure D. 30 montrent l'évolution du taux de cristallinité des deux membranes PVDF selon le pH de la solution de NaOCl.

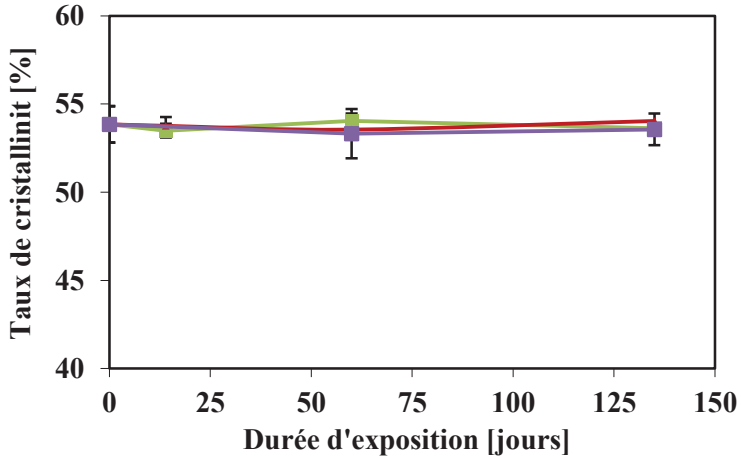


Figure D. 29. Evolution du taux de cristallinité de la membrane PVDF/0 obtenu lors de la première chauffe des échantillons vieillis au contact de la solution de NaOCl à 40 °C à pH 6 (vert), pH 7,5 (rouge) et pH 11,5 (violet)

Le taux de cristallinité de la membrane PVDF/0 est stable quel que soit le pH de la solution de NaOCl (Figure D. 29).

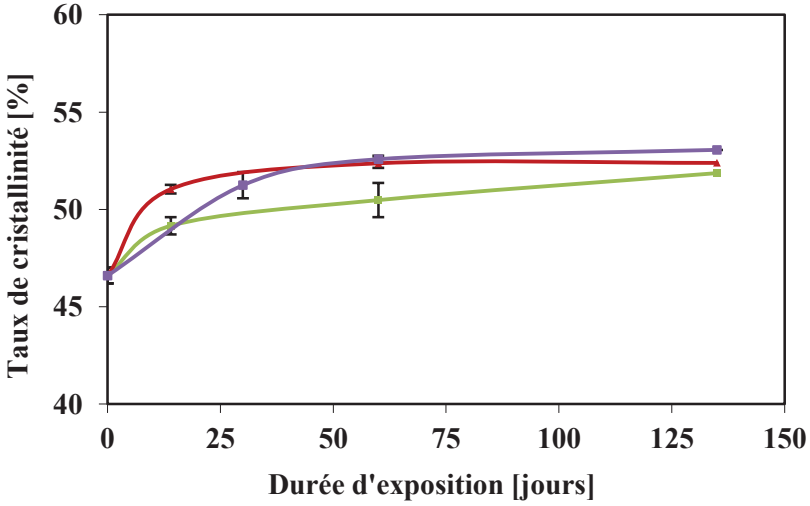


Figure D. 30. Evolution du taux de cristallinité de la membrane PVDF/AH obtenu lors de la première chauffe des échantillons vieillis au contact de la solution de NaOCl à 40 °C à pH 6 (vert), pH 7,5 (rouge) et pH 11,5 (violet)

Concernant la membrane PVDF/AH, en se référant au taux de cristallinité apparent (χ_{capp}), les trois pHs de la solution d'hypochlorite de sodium entrainent une augmentation du taux de cristallinité (Figure D. 30). Bien que la vitesse initiale (en %.j^{-1}) soit plus importante à pH 7,5, le taux de cristallinité se stabilise autour de la même valeur (52,4 ± 0,6 %) pour les trois pHs, soit une augmentation de 12,5 % par rapport à χ_{capp} de la membrane native. En revanche, cette évolution n'est pas significative si l'on se réfère au taux de cristallinité du PVDF (χ_{cPVDF}).

En conclusion, le vieillissement ne modifie pas de façon sensible le taux de cristallinité du PVDF, cependant, comme il détruit les additifs, il conduit à une augmentation du taux de cristallinité apparent de la membrane PVDF/AH.

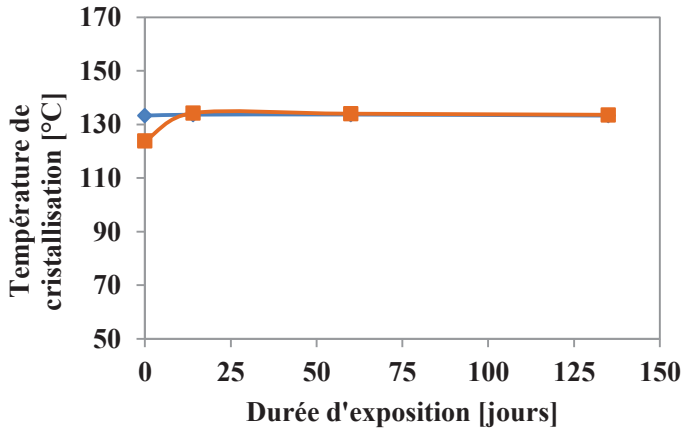


Figure D. 31. Evolution de la température de cristallisation des membranes PVDF/0 (bleu) et PVDF/AH (orange) au cours du contact chimique avec NaOCl à 4000 ppm à pH 7,5 à 40 °C

L'analyse thermique a conduit à la détermination des points de transition et de fusion et à la quantification des taux de cristallinité (apparent dans le cas de PVDF/AH). Les points de transition sont peu affectés par le vieillissement, ce qui n'est pas étonnant si l'on considère les modifications limitées de masse molaire. Finalement, la seule caractéristique subissant des modifications significatives, c'est le taux de cristallinité apparent de PVDF/AH, qui augmente au début de l'exposition à cause de la destruction des additifs. Il finit par atteindre une valeur asymptotique pratiquement égale à celle de PVDF/0.

IV. ETUDE DE LA DEGRADATION SUPERFICIELLE DU PVDF

L'ensemble des résultats décrits jusqu'alors suggère le scénario suivant : le film comporte initialement une fraction de faible masse molaire beaucoup plus réactive vis-à-vis de NaOCl que la chaîne régulière du PVDF. La présence d'une telle fraction pourrait s'expliquer par la dégradation subie par le polymère lors de la mise en forme.

Cette dégradation serait hétérogène et contribuerait à diminuer la masse molaire moyenne en nombre M_n sans affecter significativement la masse molaire moyenne en poids M_w. L'indice de polymolécularité passerait ainsi d'une valeur de l'ordre de 3,2 caractéristique d'une polymérisation radicalaire à 2,5. Une dégradation du film PVDF en surface constitue donc une hypothèse pour expliquer cette hétérogénéité. Un moyen de caractériser cette éventuelle couche dégradée consiste en une mesure d'élasticité locale par nano-indentation réalisée par AFM.

IV.1 Mesures par nano-indentation sur le film dense natif

Des indentations sont réalisées à l'extrême surface du film PVDF natif, c'est-à-dire sur la partie du film la plus proche de la frontière formée avec la résine telle que présentée sur la Figure D. 32.

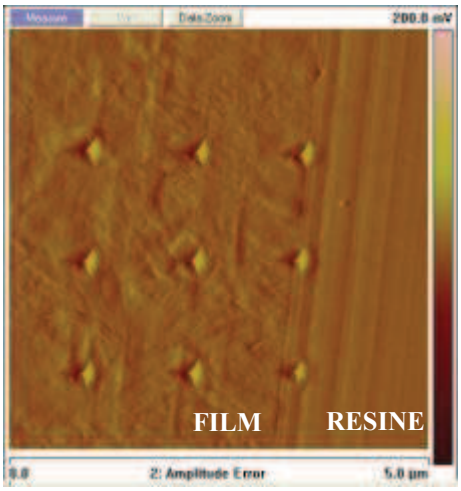


Figure D. 32. Image AFM des nano-indentations sur le film dense de PVDF

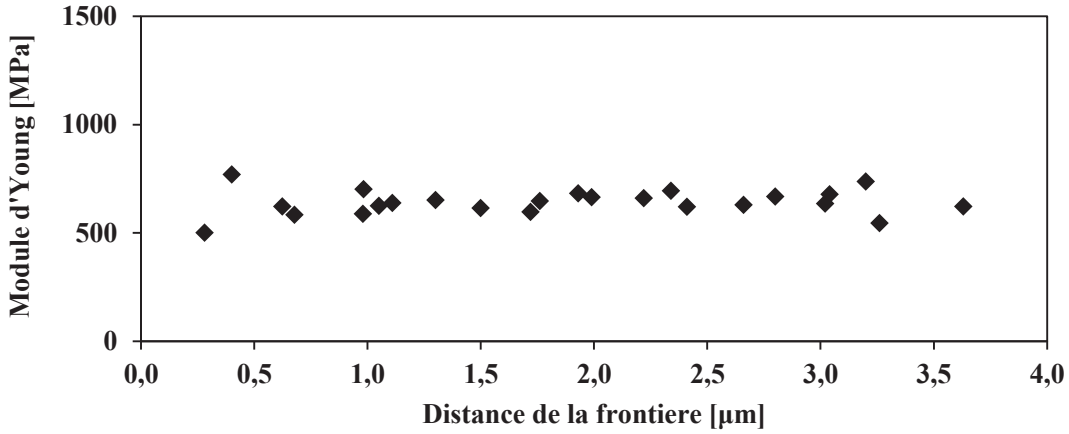


Figure D. 33. Valeurs de module d'Young relevées sur un échantillon de film dense de PVDF natif par nano-indentation

La technique de mesure du module d'Young par nano-indentation ne pouvant fournir une valeur absolue du module, un profil permet de mettre en avant des évolutions du module et ainsi une possible dégradation du polymère en extrême surface. Les indentations ont été réalisées jusqu'à une distance de 0,3 µm de la frontière entre le film et la résine. La Figure D. 33 met en évidence une stabilité du module d'élasticité autour d'une valeur de l'ordre de 641 ± 49 MPa.

La valeur du module d'Young et son évolution dans l'épaisseur sont évaluées sur les films vieillis au contact de NaOCl.

IV.2 Mesures par nano-indentation sur le film dense vieilli

Les images et profils obtenus pour chacun des films vieillis sont représentés Figure D. 34.

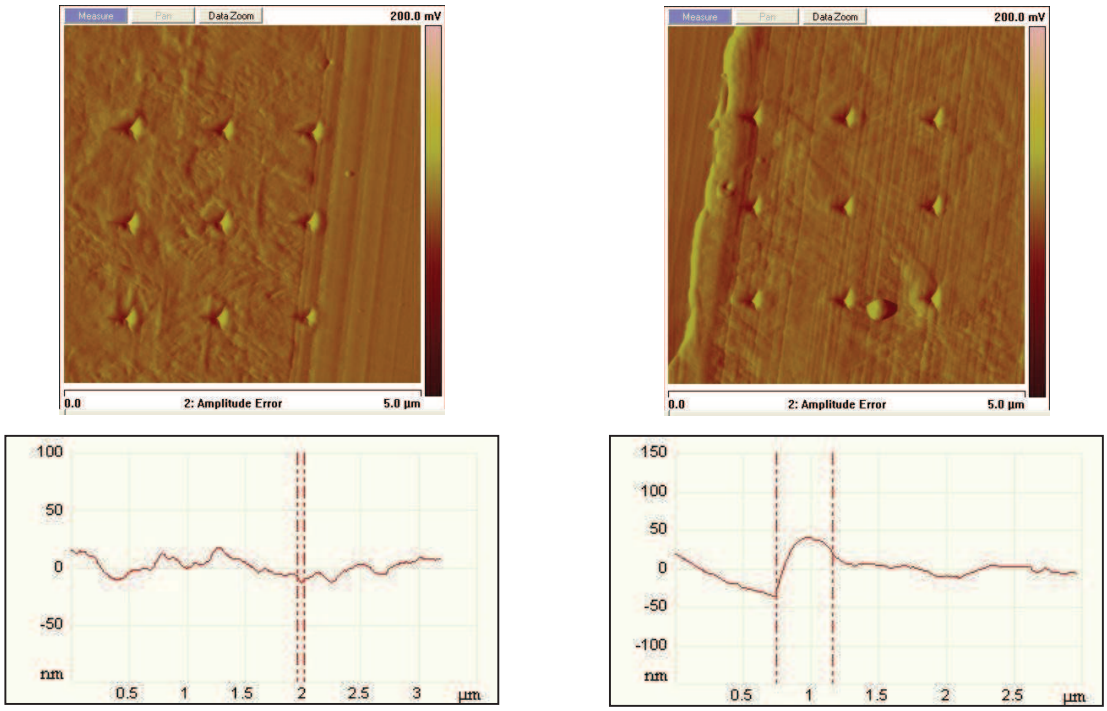


Figure D. 34. Images AFM et profils réalisés sur le film dense de PVDF vieilli à pH 7,5 (à gauche) et pH 11,5 (à droite).

La Figure D. 35 et la Figure D. 36 représentent les valeurs de module d'élasticité sur l'épaisseur du film dense de PVDF vieilli au contact de NaOCl à pH 7,5 et 11,5.

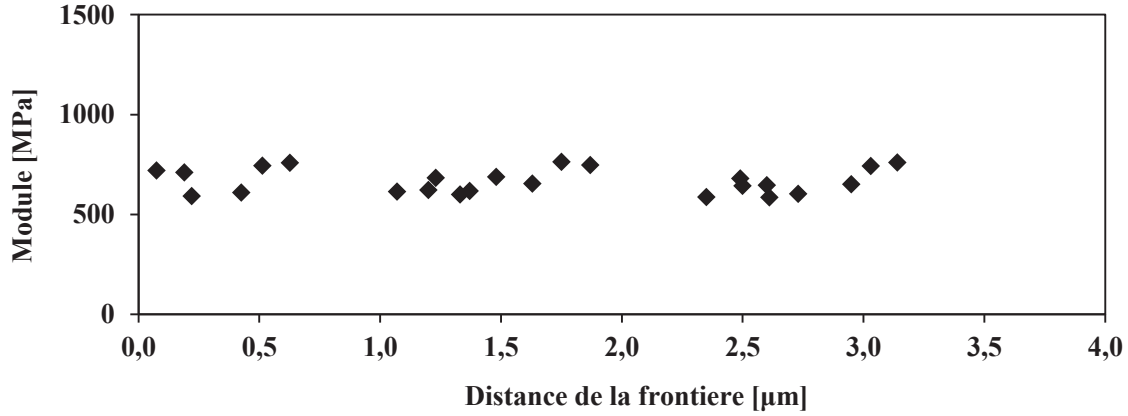


Figure D. 35. Valeurs du module d'élasticité dans l'épaisseur du film dense de PVDF après 135 jours au contact de NaOCl 4000 ppm à pH 7,5

Le module d'Young a pu être mesuré jusqu'à une distance de 0,08 µm de la frontière entre le film et la résine. Le module ne varie pas même au plus proche de la frontière, c'est-à-dire en se rapprochant au plus près de la zone du film directement en contact avec la solution de vieillissement.

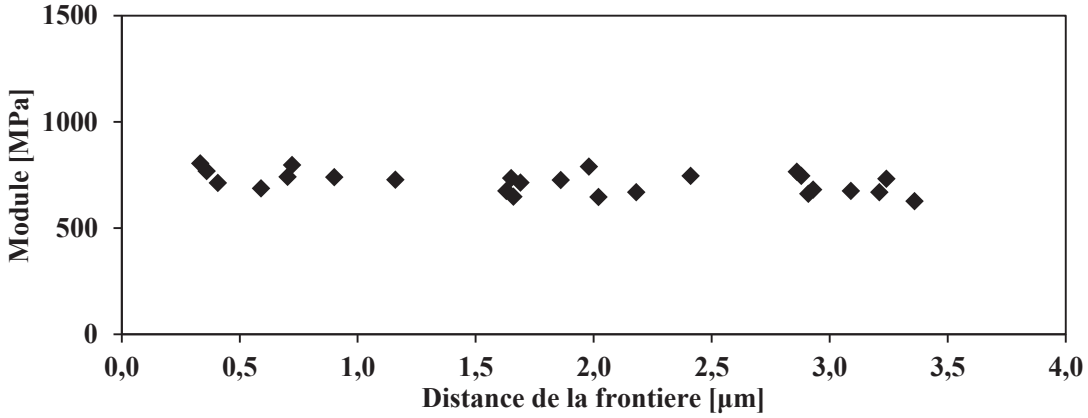


Figure D. 36. Valeurs du module d'élasticité dans l'épaisseur du film dense de PVDF après 135 jours au contact de NaOCl 4000 ppm à pH 11,5

La valeur mesurée la plus proche de la frontière est située à 0,3 µm de celle-ci. Le module d'élasticité ne semble pas évoluer à l'approche de la frontière. Cette stabilité ne met pas en avant une éventuelle dégradation du film dense de PVDF en son extrême surface. Les études faites sur ces échantillons montrent qu'il n'y a pas de modification du module d'Young à l'approche de la surface du film. Néanmoins, les premiers nanomètres n'ont pu être sondés par cette technique.

Ainsi, s'il existe une zone dégradée, son épaisseur serait inférieure à 80 nm. Cependant, même s'il était possible de s'approcher encore plus près de la surface, les résultats ne seraient pas fiables dans la mesure où il est possible que la coupe détériore tout de même l'échantillon, en particulier à son extrême surface.

V. CONCLUSION INTERMEDIAIRE

Avant tout, les résultats obtenus confirment ce qui était déjà connu, à savoir la stabilité remarquable du PVDF en milieu réactif oxydant. Il faut utiliser les outils spectrochimiques les plus performants (RMN, IR) pour observer des modifications mineures de structure comme la formation de petites quantités de doubles liaisons et de cétones αα' fluorées, parfois au voisinage immédiat du seuil de sensibilité de ces méthodes. L'existence de réactions chimiques impliquant le PVDF ne fait cependant pas de doute, ceci est confirmé par les résultats de chromatographie d'exclusion stérique. On observe en effet que dans tous les cas le PVDF subit un processus de coupure de chaînes. Cependant il ne s'agit pas d'un processus totalement aléatoire, ce sont les chaînes les plus courtes qui sont principalement dégradées.

Selon l'hypothèse la plus simple, le PVDF subirait deux types d'attaque radicalaire, tous deux sur des irrégularités structurales. Le premier type serait le motif tête-à-tête (éthylène) et le produit de l'attaque serait une double liaison. Nous n'avons pas de raison de penser que les motifs tête-à-tête ne sont pas distribués de façon aléatoire. Le deuxième type serait une double liaison terminale susceptible de subir des réactions d'addition de macroradicaux. Cette réaction serait responsable d'une modification de la distribution des masses molaires incompatible avec les hypothèses de Saito.

Toutes les analyses indiquent clairement que les milieux acides (pH 6) ou neutres (pH 7,5) sont plus réactifs que les milieux basiques (pH 11,5). Les données disponibles sur la chimie de ces milieux indiquent une production moindre de radicaux à pH 11,5 qu'à pH 6 ou 7,5. Nous sommes tentés d'attribuer les différences observées à cette caractéristique mais cette hypothèse nécessite une confirmation.

Toutes les analyses indiquent aussi clairement que la membrane PVDF/AH subit des modifications plus fortes que la membrane PVDF/0 tout simplement parce que les additifs (et résidus de mise en œuvre) sont rapidement dégradés en milieu oxydant. On s'attend à ce que les propriétés fonctionnelles apportées par ces additifs (par exemple l'hydrophilie) soient modifiées à la même vitesse.

Nous avons tenté d'identifier l'espèce réactive responsable de l'attaque chimique des membranes et en particulier examiné l'hypothèse souvent émise dans la littérature qu'il s'agirait du radical hydroxy. Pour cela nous avons exposé les échantillons dans l'eau oxygénée dont on sait qu'il s'agit d'une source quasi « pure » de radicaux $OH^{\bullet}$. Les résultats ont été plutôt négatifs, le comportement en milieu H_2O_2 diffère significativement du comportement en milieu NaOCl. On ne peut totalement exclure qu'il s'agisse de différences quantitatives (par exemple une génération massive de macroradicaux $P^{\bullet}$

favoriserait la réticulation observée dans l'eau oxygénée) cependant cette hypothèse n'est pas facile à concilier avec d'autres résultats, par exemple l'absence d'alcools dans les produits de réaction. La question de la nature de l'espèce réactive reste donc ouverte.

Notre investigation sur la structure à l'échelle morphologique avait pour but principal d'observer la structure peau-cœur résultant d'une attaque chimique limitée par la diffusion d'un réactif moléculaire/radicalaire provenant du bain. Les profils de module déterminés par AFM n'ont pas permis d'observer un contraste lié à une éventuelle dégradation superficielle du matériau. Si une peau s'est formée, elle a moins de 80 nm d'épaisseur et est hors de portée de la méthode utilisée, pourtant la plus résolutive à notre disposition. Mais une attaque très localisée en surface n'aurait pas expliqué les observations faites par CES, observations compatibles avec l'hypothèse d'une dégradation homogène ou quasi homogène (une dégradation fortement localisée en peau aurait soit été indétectable si la fraction volumique concernée était trop faible, soit conduit à une distribution bimodale des masses molaires ce qui n'a jamais été observé). La question n'est pas totalement résolue mais nous nous orientons plutôt vers l'idée que le vieillissement (très lent en ce qui concerne le PVDF) était homogène ou quasi homogène, ce qui conduit à envisager l'implication d'espèces radicalaires moins réactives que les $OH^{\bullet}$ dans le processus, par exemple $ClO^{\bullet}$.

Après avoir identifié les modifications de la structure chimique du PVDF, il convient d'en évaluer les conséquences sur les propriétés d'utilisation des échantillons étudiés.

CHAPITRE E

CONSEQUENCES SUR LES PROPRIETES D'UTILISATION

I. LE FILM DENSE DE PVDF 179
I.1 Propriétés du film vieilli en milieu chloré 179
I.1.1 Les propriétés mécaniques 179
I.1.2 L'hydrophilie 180
I.2 Au contact de H_2O_2 181
I.3 Conclusion sur la dégradation du film dense de PVDF 183
II. LA MEMBRANE PVDF/0 185
II.1 Les propriétés de la membrane PVDF/0 en milieu chloré 185
II.1.1 L'hydrophilie 185
II.1.2 Les propriétés mécaniques 187
II.1.3 Le phénomène de retrait 189
II.1.4 La porosité de la membrane 192
II.1.4.1 Par sorption d'azote 192
II.1.4.2 A partir des images MEB 193
II.1.5 La perméabilité 194
II.1.6 La rétention de micro-organismes 195
II.1.7 La propension au colmatage 196
II.2 Au contact de H_2O_2 197
II.3 Conclusion sur la dégradation de la membrane PVDF/0 198
III. LA MEMBRANE PVDF/AH 200
III.1 Les propriétés de la membrane en milieu chloré 200
III.1.1 L'hydrophilie 200
III.1.2 Les propriétés mécaniques 202
III.1.3 Le phénomène de retrait 205
III.1.4 La porosité de la membrane 207
III.1.4.1 Par sorption d'azote 207
III.1.4.2 A partir des images MEB 209
III.1.5 La perméabilité 211
III.1.6 La rétention de micro-organismes 211
III.1.7 La propension au colmatage 212
III.2 Au contact de H_2O_2 214
III.3 Conclusion sur la dégradation de la membrane PVDF/AH 217
IV. CONCLUSION 217

Le chapitre précédent rapporte l'étude de la structure chimique à différentes échelles de chaque échantillon étudié lors des essais de vieillissement accélérés. Il représente la première étape de notre démarche de compréhension des mécanismes de dégradation des membranes en PVDF.

Le présent chapitre représente la seconde étape de notre démarche qui consiste d'une part en la description de l'évolution des propriétés mécaniques des échantillons en PVDF au cours du contact chimique, et d'autre part, à faire le lien entre ces évolutions et la structure chimique précédemment décrite.

I. LE FILM DENSE DE PVDF

I.1 Propriétés du film vieilli en milieu chloré

Les propriétés du film dense de PVDF ont été évaluées suite au contact chimique dans NaOCl en termes de propriétés mécaniques et d'hydrophilie.

I.1.1 Les propriétés mécaniques

A travers les essais de traction, les propriétés mécaniques du film dense de PVDF ont été suivies afin d'observer les conséquences liées au vieillissement. Les courbes de traction suite au vieillissement au contact de NaOCl sont présentées en Figure E. 1.

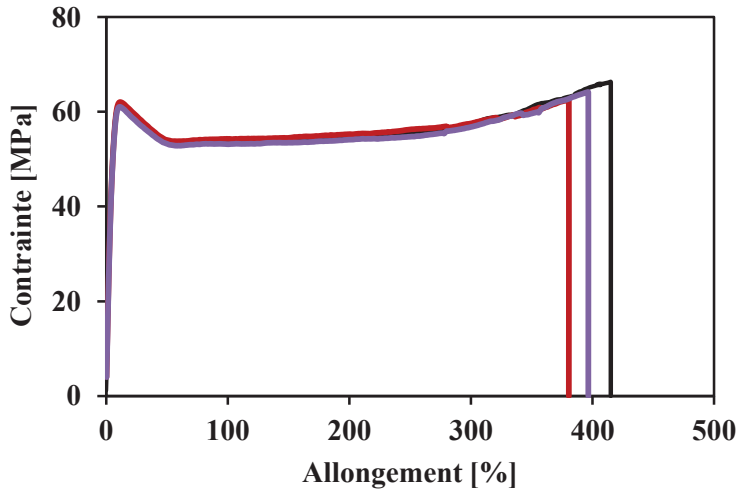


Figure E. 1. Courbes de traction du film PVDF natif (noir) après 135 jours dans NaOCl à 4000 ppm à 40 °C à pH 7,5 (rouge) et pH 11,5 (violet)

L'allongement à la rupture en traction des polymères initialement ductiles, propriété généralement très sensible au vieillissement, tend à diminuer avec le temps d'exposition, mais, dans notre cas, cette diminution est très lente et reste de l'ordre des incertitudes de mesure, même après quatre mois et demi d'exposition.

L'amplitude de cette diminution après quatre mois et demi est de 8,2 % pour l'exposition à pH 7,5 et 5,5 % pour l'exposition à pH 11,5. Les résultats sont donc cohérents, au moins au plan semi-quantitatif, avec ceux de chromatographie d'exclusion stérique (Chapitre D, § II.1.1).

I.1.2 L'hydrophilie

L'absorption d'eau à l'équilibre en atmosphère humide à 90 % d'humidité relative, à 50 °C, a été déterminée par DVS (Dynamic Vapor Sorption). Les valeurs relevées sont regroupées dans le Tableau E. 1.

Tableau E. 1. Valeurs d'absorption d'eau du film dense de PVDF à 90 % HR à 50 °C après 135 jours de contact chimique dans NaOCl à 4000 ppm à 40 °C

Echantillon	$\frac{\Delta m}{m_0}$ à 90 % HR	h	C
Film natif	0,11 %	0,0039	~ 0
Film vieilli_ pH 7,5	0,34 %	0,0121	0,00075
Film vieilli_ pH 11,5	0,12 %	0,0043	0,00025

Le vieillissement aurait donc créé des sites hydrophiles sur les chaînes initialement hydrophobes du PVDF. Ces sites sont très probablement des espèces oxygénées : hydroperoxydes, alcools, cétones. Le pic apparaissant à 1750 cm^{-1} sur le spectre infrarouge du film vieilli à pH 7,5 pourrait correspondre à la tétrafluorocétone (Figure E. 2).

$$-CH_2-CF_2-CO-CF_2-CH_2-$$

Figure E. 2. Formule de la tétrafluorocétone

Cette hypothèse pourrait expliquer l'augmentation de l'hydrophilie du film de PVDF. Il nous a semblé intéressant de calculer le nombre h de molécules d'eau par motif monomère. Si μ est la prise de masse en pourcents, il est facile de montrer que :

$$h = \frac{\mu \times M}{1800}$$

où M = 64 g.mol^{-1} est la masse molaire du motif monomère. Les valeurs de h sont rapportées dans le Tableau E. 1. On voit qu'il y a environ une molécule d'eau pour 250 unités monomères dans le film natif. Cette valeur est peu modifiée par l'exposition à pH 11,5. Par contre le nombre de molécules d'eau dissoutes par le polymère est triplé après exposition à pH 7,5. Il n'est pas déraisonnable de supposer que chaque molécule d'eau est fixée sur un groupement polaire, probablement une cétone tétrafluorée.

Les données infrarouge sur le film PVDF nous donnent une idée de la concentration en cétones tétrafluorées absorbant à 1750 cm^{-1}. Les variations d'absorbance sont de l'ordre de ~ 0,0015 à pH 7,5 et ~ 0,0005 à pH 11,5. En prenant une valeur d'absorptivité molaire de l'ordre de 200 L.mol^{-1}.cm^{-1} pour ces cétones, l'application de la loi de Beer-Lambert-Bouguer nous conduit à des valeurs C de concentration rapportées dans le Tableau E. 1. Les concentrations des cétones apparaissent nettement plus faibles que les concentrations d'eau. Il s'agit bien entendu d'estimations grossières mais l'ordre de grandeur est probablement correct.
Le comportement observé pourrait être expliqué par la formation d'agrégats de molécules d'eau selon un mécanisme déjà connu, propre aux polymères apolaires[133,134].

I.2 Au contact de H_2O_2

Dans l'objectif de comprendre les mécanismes de dégradation ayant lieu au contact de NaOCl, le film dense de PVDF a été vieilli au contact d'une solution de H_2O_2 tel que nous l'avons décrit au Chapitre D. La Figure E. 3 montre l'évolution de l'allongement à la rupture du film au cours du séjour dans H_2O_2.

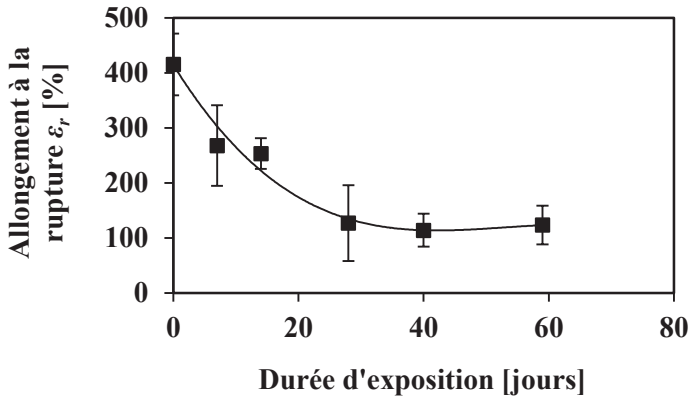


Figure E. 3. Evolution de l'allongement à la rupture du film dense de PVDF au cours de l'exposition en H_2O_2 à 40 °C

Initialement d'environ 415 %, l'allongement à la rupture du film atteint une valeur proche de 100 % après 59 jours d'exposition. Il a donc perdu l'essentiel de sa ductilité. Après une chute initiale relativement rapide, ε_r tend à stagner lorsqu'il s'approche du seuil de plasticité, ce qui est une caractéristique générale des processus de coupure de chaîne statistique des polymères linéaires. Sur la Figure E. 4, nous avons reporté l'enveloppe de rupture ($\sigma_r = f(\varepsilon_r)$).

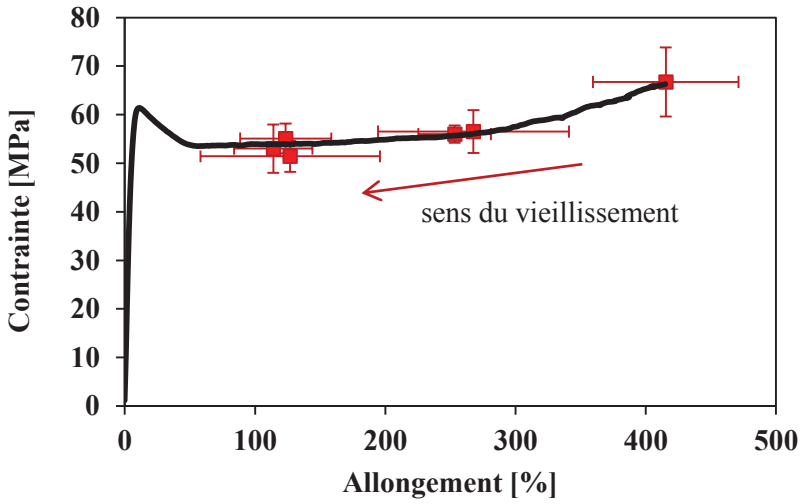


Figure E. 4. Enveloppe de rupture du film PVDF au cours du contact chimique en H_2O_2 à 40 °C (rouge) par rapport à la courbe de traction du film natif (noir)

On peut observer que cette courbe est très proche de la courbe de traction initiale. Autrement dit, le vieillissement ne modifie pas le comportement mécanique sauf l'étape finale de rupture qui advient plus tôt. On avait précédemment observé ce type de comportement dans le cas des processus de coupures de chaînes statistique des polymères linéaires thermoplastiques[135,136].

Cependant, d'après les résultats obtenus en CES (Chapitre D, § II.2), le PVDF semble plutôt subir une réticulation, les valeurs de s comme de x sont négatives, c'est-à-dire que les conditions d'application des relations de Saito ne s'appliquent pas : il ne s'agit donc pas d'une réaction homogène ou bien l'attaque des sites réactifs n'est pas aléatoire. En principe, la réticulation se traduit par une augmentation de la contrainte à la rupture, l'enveloppe de rupture s'écarte de la courbe initiale, ce qui n'est pas le cas ici. Le fait que la contrainte au seuil reste constante résulte du fait que le vieillissement a peu modifié la structure cristalline. Nous sommes tentés d'expliquer la variation observée des propriétés à la rupture par une réticulation inhomogène de la phase amorphe. Ici, comme lors de l'investigation analytique, le comportement en présence de H_2O_2 n'apporte pas de réponse à nos questions mais en suscite plutôt de nouvelles.

I.3 Conclusion sur la dégradation du film dense de PVDF

L'ensemble des résultats concernant le vieillissement du film PVDF suggère le scénario suivant : le film comporte initialement une fraction de faible masse molaire beaucoup plus réactive vis-à-vis de NaOCl que la chaîne régulière du PVDF. La présence d'une telle fraction peut s'expliquer par la dégradation subie par le polymère lors de la mise en forme.
Cette dégradation serait non aléatoire et contribuerait à diminuer la masse molaire moyenne en nombre M_n sans affecter significativement la masse molaire moyenne en poids M_w. L'indice de polymolécularité passerait ainsi d'une valeur de l'ordre de 3,2 à 2,5. L'hypothèse qui vient immédiatement à l'esprit pour expliquer cette particularité est une dégradation superficielle que le film aurait subie.
La présence de cette couche superficielle n'a pu être mise en évidence par les mesures du module d'Young par nano-indentation. Si elle existe, son épaisseur serait inférieure à celle accessible par la méthode de nano-indentation du film PVDF, soit 80 nm.

L'exposition en milieu fortement oxydant conduit à la destruction de la fraction superficielle dégradée de sorte que la distribution des masses molaires revient à ses caractéristiques initiales, avec un indice de polymolécularité égal à 2,5. Le mécanisme de dégradation n'est pas connu. Pour que la fraction en question disparaisse, il faut que les macromolécules en question subissent des coupures statistiques en nombre assez élevé pour que les fragments résultants ne soient plus détectables par CES. Il faut donc que les macromolécules comportent des groupements précurseurs de coupures de chaînes, répartis de façon aléatoires le long des chaînes. Ces groupements pourraient par exemple être des doubles liaisons résultant d'une attaque radicalaire des chaînes :

$$\sim CF_2 - CH_2 - CF_2 \sim + R^{\bullet} \rightarrow \sim CF_2 - \dot{C}H - CF_2 \sim \rightarrow \sim CF_2 - CH = CF \sim + F^{\bullet}$$

Cette réaction crée un méthylène allylique particulièrement réactif vis-à-vis de l'oxydation :

$$\sim CF_2 - CH = CF - CH_2 - CF_2 \sim + POO^{\bullet} \rightarrow \sim CF_2 - CH = CF - \dot{C}H - CF_2 \sim + POOH$$

Les chaînes courtes plastifient le polymère, leur disparition va donc se traduire par la disparition de l'effet qu'elles produisaient sur la déformation plastique c'est-à-dire par une faible diminution de l'allongement à la rupture sans modification des propriétés élastiques et du seuil de plasticité.
Cependant, la formation de tétrafluorocétones décelée par analyse infrarouge n'est pas expliquée par l'intermédiaire de cette réaction et leur présence n'a pu être validée par RMN ^{13}C, la sensibilité n'ayant pas permis de déceler la formation de pics associés aux liaisons C=O de la cétone.

Les mesures du module d'Young mesurés par AFM reflètent une invariance des valeurs quelle que soit l'épaisseur du film (natif comme vieilli). Les valeurs du module d'Young mesurées pour chaque échantillon sont regroupées dans le Figure E. 2.

Tableau E. 2. Valeurs du module d'Young du film PVDF mesuré par AFM et issus des essais de traction avant et après 135 jours de contact avec NaOCl à 4000 ppm à 40 °C

Echantillon	E_{AFM} (MPa)	$E_{Traction}$ (MPa)
Film PVDF natif	641 ± 49	1113 ± 72
Film PVDF vieilli_pH 7,5	668 ± 73	1102 ± 67
Film PVDF vieilli_pH 11,5	720 ± 50	1111 ± 66

La différence entre les valeurs du module d'Young mesuré par AFM et celles déterminées à partir des courbes de traction peut s'expliquer par la particularité de chaque méthode d'analyse. En particulier, comme vu au Chapitre C, la mesure en AFM ne permet pas d'accéder à la valeur absolue du module d'Young. Cependant, les conclusions des deux mesures sont similaires : le module d'Young ne subit pas d'évolution significative suite au contact chimique avec NaOCl quel que soit le pH étudié.

La rigidité du PVDF est essentiellement assurée par sa phase cristalline puisque sa phase amorphe est à l'état caoutchoutique dans les conditions d'essai. Une stabilité du module devrait pouvoir correspondre à une stabilité du taux de cristallinité en DSC. Lors de l'analyse du film, le taux de cristallinité du film a sensiblement diminué (Tableau D. 14), en pourcentage relatif, nous observons une diminution de 5,3 % à pH 7,5 et de 4,5 % à pH 11,5. Nous ne sommes pas parvenus à expliquer ce phénomène à travers les études menées au cours de ce travail. Des analyses plus approfondies en diffraction des rayons X pourraient permettre d'apporter des éléments supplémentaires pour expliquer ce phénomène.

A travers les résultats obtenus suite au contact chimique en milieu chloré, nous constatons que le PVDF du film dense est chimiquement résistant à cet environnement au regard des concentrations étudiées et de la faible évolution des paramètres tels que l'allongement à la rupture ou encore l'analyse thermique du film vieilli. Cependant, l'analyse de la structure chimique du film vieilli, tant à l'échelle moléculaire que macromoléculaire, nous permet de constater que le PVDF n'est pas totalement inerte face à cet environnement et semble subir une attaque chimique par NaOCl.
L'étude des membranes PVDF nous apportera peut-être quelques lumières sur le phénomène de dégradation ayant lieu entre PVDF et NaOCl.

II. LA MEMBRANE PVDF/0

II.1 Les propriétés de la membrane PVDF/0 en milieu chloré

II.1.1 L'hydrophilie

Les analyses en DVS ont permis de déterminer le pourcentage d'absorption à 90 % d'humidité relative à 50 °C des échantillons vieillis par l'intermédiaire des isothermes de sorption présentés en Figure E. 5.

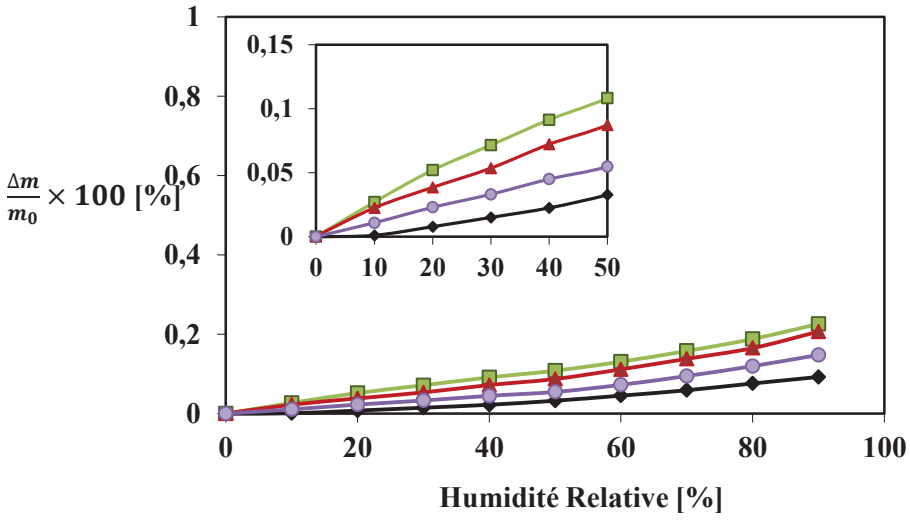


Figure E. 5. Isothermes de sorption de la membrane PVDF/0 native (noir) et après 135 jours de contact dans NaOCl à 4000 ppm à pH 6 (vert), à pH 7,5 (rouge) et à pH 11,5 (violet)

Alors que l'isotherme de la membrane native semble linéaire pour de faibles activités de l'eau (humidité relative < 20 %), les isothermes de la membrane vieillie (aux trois pHs étudiés) présentent une courbure négative généralement associée à un mécanisme de Langmuir.

Le Tableau E. 3 regroupe les données extraites des isothermes de sorption de la membrane PVDF/0 présentés ci-dessus.

Tableau E. 3. Caractéristiques des isothermes de sorption d'eau de la membrane PVDF/0

Conditions de vieillissement	Membrane Native	NaOCl_4000 ppm_40°C		
		pH 6	pH 7,5	pH 11,5
Absorption (%) (à 90% HR)	0,09	0,23	0,21	0,15
Présence d'une courbure négative (faibles activités)	non	++	++	+
Pente initiale $\left(\frac{dw}{da}\right)_0 \times 100$	1,2	23	22	11

A partir de 50 % d'humidité relative, la membrane native possède une courbure positive généralement attribuée à la formation d'agrégats d'eau, peut-être liée à l'adsorption d'eau sur les parois des pores. Le phénomène conserve une faible amplitude, la fraction d'eau massique étant inférieure à 1 % à 90 % d'humidité relative.

Les conditions de vieillissement en NaOCl entrainent une augmentation significative de l'hydrophilie, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- La valeur d'absorption à 90 % HR est une fonction décroissante du pH.
- Pour une faible activité, le vieillissement fait apparaître une courbure initiale négative. Son amplitude, plus faible à pH 11,5 qu'aux pHs inférieurs, pourrait être directement liée à la variation de l'hydrophilie.

Si l'on illustre les différences de comportement entre les conditions de vieillissement par la pente initiale des isothermes (Tableau E. 3), un changement d'ordre de grandeur apparaît entre la membrane PVDF/0 native et la membrane vieillie au contact de NaOCl. Ces observations illustrent l'effet que la solution d'hypochlorite de sodium peut avoir sur la membrane PVDF/0. En effet, si l'on rapproche ces résultats avec les modifications de la structure chimique, les spectres infrarouge et RMN ^{1}H révèlent la modification de la structure chimique du PVDF de la membrane uniquement pour les pHs 6 et 7,5. C'est principalement à ces mêmes pHs que l'hydrophilie de la membrane est significativement modifiée. La formation de groupements tels que définis dans le cas du film dense de PVDF n'est pas à exclure (§ I.1 de ce chapitre). Notons que si l'on se réfère à l'ordre de sévérité des pHs décrit au § II.1.2 du Chapitre D, celui-ci est ici respecté (pH 11,5 < pH 7,5 < pH 6).

II.1.2 Les propriétés mécaniques

La variation de l'allongement à la rupture en traction durant l'exposition en NaOCl à 4000 ppm aux différents pHs étudiés est présentée sur la Figure E. 6.

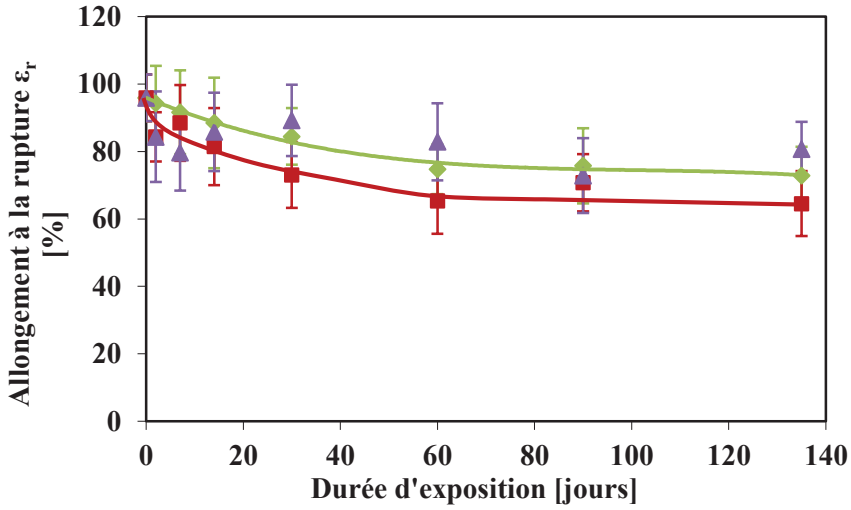


Figure E. 6. Evolution de l'allongement à la rupture en traction de la membrane PVDF/0 lors du contact chimique avec NaOCl à 4000 ppm à pH 6 (vert), pH 7,5 (rouge) et pH 11,5 (violet)

Dans le cas des trois pHs, l'amplitude de variation relative de l'allongement à la rupture après 135 jours de contact chimique est inférieure à 35 % avec un comportement non monotone dans le cas du contact à pH 11,5. Les propriétés mécaniques de la membrane après 4,5 mois de contact chimique sont regroupées dans le Tableau E. 4.

Tableau E. 4. Propriétés mécaniques de la membrane PVDF/0 après un séjour de 135 jours dans NaOCl à 4000 ppm à 40 °C

		Coordonnées du seuil de plasticité		Coordonnées à la rupture	
Echantillon	**Module d'Young (E en MPa)**	**Allongement (ε_p en %)**	**Contrainte (σ_p en MPa)**	**Allongement (ε_r en %)**	**Contrainte (σ_r en MPa)**
PVDF/0 native	72 ± 4	32 ± 1	7,7 ± 0,1	96 ± 7	8,9 ± 0,1
PVDF/0 vieillie_pH 6	73 ± 4	32 ± 1	7,5 ± 0,1	73 ± 4	8,6 ± 0,1
PVDF/0 vieillie_pH 7,5	65 ± 10	34 ± 1	7,5 ± 0,1	65 ± 10	8,3 ± 0,2
PVDF/0 vieillie_pH 11,5	68 ± 5	34 ± 2	7,6 ± 0,1	81 ± 9	8,7 ± 0,1

Les paramètres suivis dans le cas du contact avec NaOCl à pH 11,5 restent significativement similaires à ceux de l'état natif. En revanche, les principales modifications des propriétés mécaniques s'opèrent au contact de NaOCl à pH 6 et 7,5 où seules les coordonnées à la rupture (σ_r, ε_r) diminuent significativement. Notons que, d'après la Figure E. 6, la membrane suit un comportement similaire dans le cas de pH 6 et de pH 7,5 où l'évolution de l'allongement à la rupture semble atteindre un plateau à partir de 60 jours d'exposition. L'évolution des coordonnées à la rupture est reportée Figure E. 7.

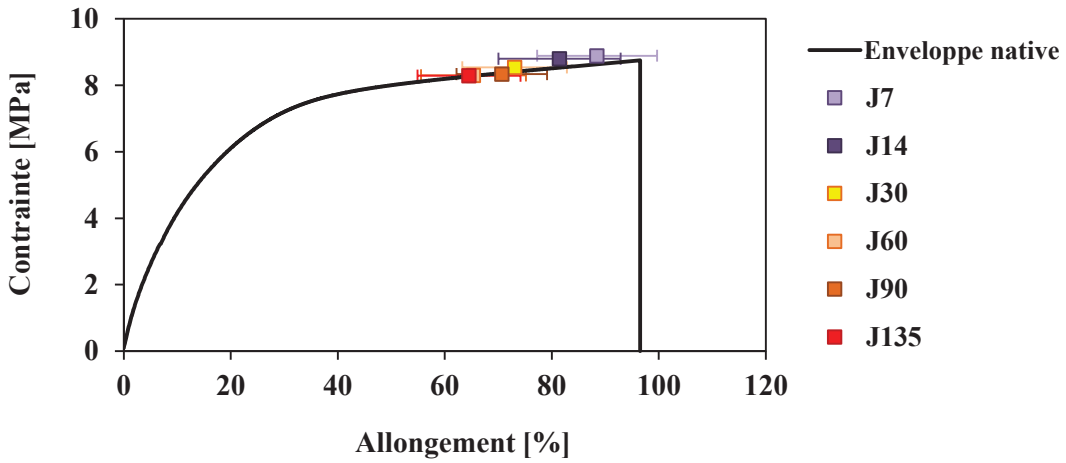


Figure E. 7. Evolution des coordonnées à la rupture de la membrane PVDF/0 au cours de l'exposition avec NaOCl, 4000 ppm, pH 7,5 à 40 °C

Ceci traduit probablement un phénomène de coupures de chaînes, hypothèse qui a été approfondie par l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique de la membrane (Chapitre D, § II.1.2). Dans le Tableau E. 5 nous pouvons tenter d'associer l'évolution de l'allongement à la rupture de la membrane avec le nombre de coupures de chaînes.

Tableau E. 5. Allongement à la rupture et nombre de coupures de chaîne du PVDF de la membrane PVDF/0 vieillie (NaOCl, 4000 ppm, 40 °C)

Conditions de vieillissement	Durée d'exposition *(jours)*	Perte d'allongement à la rupture (%) $\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{r0}} \times 100\right)$	s *(en mol.kg^{-1})*
NaOCl_pH 6	**60**	-22 %	$0{,}56 \times 10^{-3}$
	135	-24 %	$1{,}71 \times 10^{-3}$
NaOCl_pH 7,5	**60**	-32 %	$1{,}10 \times 10^{-3}$
	135	-33 %	$1{,}34 \times 10^{-3}$
NaOCl_pH 11,5	**60**	-13 %	-
	135	-16 %	-

L'effet de NaOCl à pH 6 et pH 7,5 est clairement mis en évidence. Les valeurs de s obtenues pourraient corroborer les observations faites sur les propriétés mécaniques de la membrane. Cependant, la perte d'allongement à la rupture n'est ici pas proportionnelle au nombre de coupures de chaînes. De plus, il semble que le mécanisme se produisant à pH 11,5 soit différent ; la diminution de l'allongement à la rupture n'est pas expliquée par un phénomène de coupures statistiques de chaînes.

La conclusion provisoire que nous pouvons établir à ce stade est que soit les variations observées ne sont pas significatives, soit elles le sont mais ne résultent pas uniquement de coupures de chaînes. Comme aucune autre modification chimique autre que les coupures de chaînes ne peut influencer le comportement mécanique à ce taux de transformation, on peut en conclure que les variations observées, si elles sont significatives, résultent de processus physiques. L'existence de ces derniers paraît attestée par le phénomène de retrait (voir le § II.1.3 de ce chapitre).

II.1.3 Le phénomène de retrait

La Figure E. 8 représente l'évolution de la longueur de la membrane et ce pour les trois pHs de la solution d'hypochlorite de sodium à 4000 ppm étudiés.

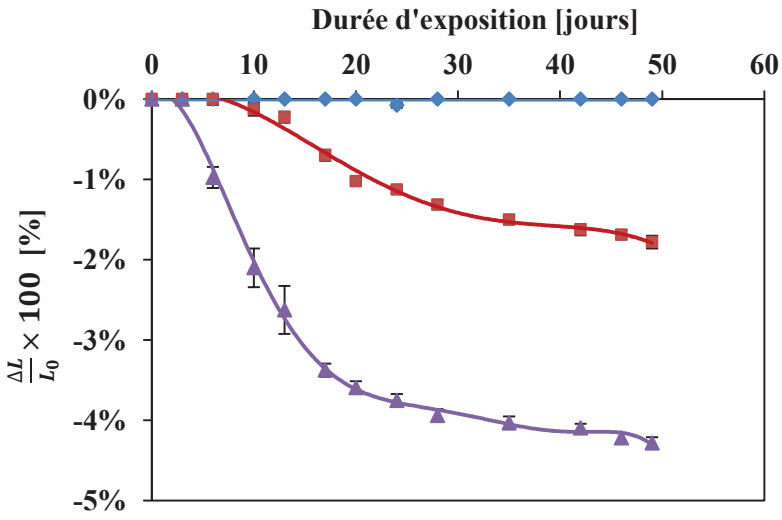


Figure E. 8. Evolution de la longueur de la membrane PVDF/0 au cours des essais de vieillissement à 40 °C dans l'eau ultra-pure (bleu), et dans NaOCl à 4000 ppm à pH 7,5 (rouge) et à pH 11,5 (violet)

Pendant la première semaine d'exposition, les variations de longueur de la membrane PVDF/0 sont négligeables. Au-delà de 8 jours, on observe un retrait longitudinal. Le fait que ce retrait soit nul dans le cas de l'eau pure et qu'il soit systématiquement plus fort (plus du double) dans le cas du pH 11,5 que dans celui du pH 7,5 permet d'écarter les mécanismes de retrait habituels (liés à une relaxation d'orientation, à une cristallisation) pour se focaliser sur les phénomènes induits chimiquement.

Cependant, parmi ces derniers, nous sommes tentés d'éliminer la dégradation par NaOCl, autrement, le retrait serait plus fort pour le pH 7,5 que pour le pH 11,5.

Nous connaissons au moins quatre mécanismes de retrait :

- La relaxation d'orientation.

Les chaînes tendent à adopter la conformation de pelote isotrope si elles ont assez de mobilité. Dans ce cas (en l'absence d'autres processus), la relaxation s'effectue à volume constant, il y a retrait dans la direction d'orientation des chaînes, et gonflement dans les directions transverses. Nous savons que la fabrication des membranes de filtration est principalement réalisée par extrusion, ce qui peut tendre à exercer une orientation préférentielle des chaînes polymères dans la direction de l'extrusion. Ce cas peut alors être une éventualité ici. Le vieillissement chimique peut-il favoriser le retrait par relaxation d'orientation ? Nous n'avons pas de réponse claire à cette question dans le cas des polymères.

- La cristallisation.

Si (i) le polymère est le siège d'un processus de coupures de chaînes et (ii) la température est supérieure à sa température de transition vitreuse (T_{g1}), alors il peut subir une cristallisation secondaire induite par les coupures de chaînes. Cette cristallisation se traduit par un retrait volumique parce que la densité de la phase cristalline est plus élevée que celle de la phase amorphe. Le PVDF se trouve bien dans les conditions où une telle chimi-cristallisation peut se produire, cependant, la DSC n'a montré aucune augmentation du taux de cristallinité ou du point de fusion.

- La réticulation.

La réticulation se traduit par un retrait dans la phase amorphe caoutchoutique car sa T_g augmente et son coefficient de dilatation diminue. Ici, les densités de réticulation sont trop faibles pour que l'on puisse les exploiter.

- La perte d'adjuvants.

Un adjuvant (libre ou greffé) occupe un certain volume. Si, au cours d'un vieillissement, il disparaît, sa contribution au volume total disparaît aussi, il y a alors retrait volumique. Considérons un échantillon contenant (1-y) g de PVDF et y g d'adjuvant.

Son volume initial est : $v_0 = \frac{1-y}{\rho_{(PVDF)}} + \frac{y}{\rho_{(greffons)}}$

Prenons par exemple $\rho_{(PVDF)}$ = 1,7 et $\rho_{(greffons)}$ = 1,2. Lorsque l'adjuvant est détruit, on a v qui diminue et qui tend vers $v_{0'} = v_0 - \frac{y}{\rho_{(greffons)}}$.

Le retrait volumique maximal est donc :

$$\left(\frac{\Delta v}{v_0}\right) \approx \frac{y/\rho_{(greffons)}}{\frac{(1-y)}{\rho_{(PVDF)}} + \frac{y}{\rho_{(greffons)}}} \approx \frac{1}{1 + \left(\frac{1-y}{y}\right)\left(\frac{\rho_{(greffons)}}{\rho_{PVDF}}\right)} \approx \frac{1}{1 + 0{,}7\left(\frac{1-y}{y}\right)}$$

Ce cas pourrait théoriquement s'appliquer à la membrane PVDF/AH dont nous étudierons le phénomène de retrait au § III.1.3 de ce chapitre. L'existence d'un phénomène de retrait dans le cas de la membrane PVDF/0 est incontestable. Plusieurs hypothèses subsistent pour expliquer ce retrait, il faudrait une recherche complémentaire pour l'élucider totalement.

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la section de la membrane selon les conditions de vieillissement étudiées (Figure E. 9).

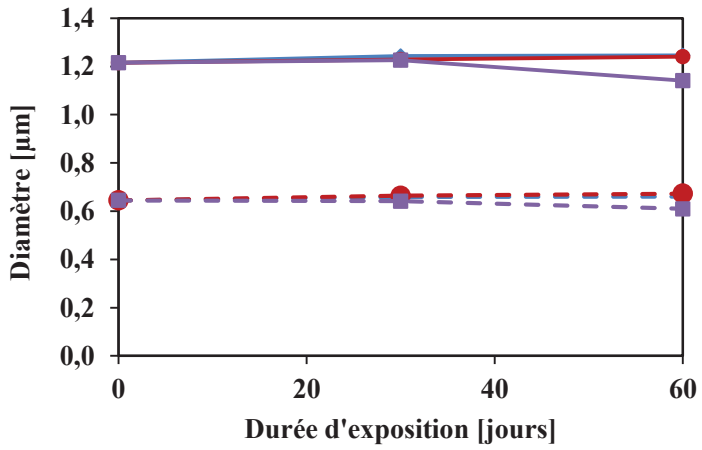


Figure E. 9. Evolution des diamètres (externe : trait plein, et interne : pointillés) de la membrane PVDF/0 au cours de l'exposition chimique à 40 °C : Eau UF adoucie (en bleu), NaOCl 4000 ppm à pH 7,5 (en rouge) et pH 11,5 (en violet)

Du fait du retrait longitudinal de la membrane, il est envisageable que cette perte de volume se répercute par un gonflement de la membrane. Un tel gonflement se traduirait par une augmentation du diamètre externe et une diminution du diamètre interne de la membrane, ce qui n'est pas le cas ici. Les diamètres interne et externe de la membrane vieillie à pH 11,5 présenteraient même une tendance à diminuer (- 5 % à - 6 %) par rapport à la membrane native. La variation de masse de la membrane est reportée dans le Tableau E. 6 en fonction des conditions de vieillissement.

Tableau E. 6. Evolution de la masse de la membrane PVDF/0 au contact de NaOCl 4000 ppm à 40 °C

pH	Durée d'exposition	Masse par unité de longueur ($\times 10^5$ g.cm^{-1})
-	-	439 ± 5
7,5	30	445 ± 5
	60	439 ± 2
	135	445 ± 4
11,5	30	438 ± 5
	60	452 ± 4
	135	433 ± 16

Aucune tendance ne se dégage de ce tableau. Si une variation de masse se produit, elle est inférieure à l'incertitude mesurée, laquelle est de l'ordre de 1 %. Notons que dans le cadre de nos essais, les membranes sont libres en immersion dans la solution de vieillissement, c'est pourquoi il est possible de mesurer le retrait longitudinal des fibres. Or, d'un point de vue opérationnel, les fibres utilisées sur site se présentent sous forme de module (en carter ou immergé) et sont donc empotées à chacune de leurs extrémités. Nous pouvons imaginer que le retrait longitudinal d'une fibre maintenue à chaque extrémité pourrait entrainer une tension de la fibre entre les empotages pouvant générer d'autres conséquences quant à ses propriétés dans les conditions industrielles qui n'ont pas été approfondies au cours de ce travail.

En tous cas, l'existence du retrait indique l'existence préalable d'un état de contraintes dont la relaxation pourrait avoir influencé les variations des propriétés mécaniques observées (§ II.1.2). Pour comprendre ce phénomène de retrait, il faudrait probablement entrer dans des détails de fabrication qui ne sont sans doute pas à notre portée.

II.1.4 La porosité de la membrane

II.1.4.1 Par sorption d'azote

Les analyses par sorption d'azote ont permis de suivre l'évolution de la porosité de la membrane PVDF/0 dans le cas du contact chimique avec NaOCl à 4000 ppm (Tableau E. 7).

Tableau E. 7. Caractérisation de la porosité de la membrane PVDF/0 vieillie (NaOCl, 4000 ppm, 40 °C, 135 jours) par sorption d'azote

Echantillon	Surface spécifique *($m^2.g^{-1}$)*	Volume mésoporeux *(cm^3 liquide.g^{-1})*	Taille de pores *(µm)*
PVDF/0_Native	10,0 ± 2,3	0,03	0,02 – 0,07
PVDF/0_vieillie_pH 6	11,3 ± 1,9	0,03	0,02 – 0,07
PVDF/0_vieillie_pH 7,5	10,8 ± 1,1	0,03	0,02 – 0,07
PVDF/0_vieillie_pH 11,5	10,2 ± 3,7	0,03	0,02 – 0,07

Selon les analyses de sorption d'azote, les conditions de vieillissement ne semblent pas avoir un effet significatif sur les valeurs caractérisant la porosité de la membrane PVDF/0 précisées dans le Tableau E. 7. Notons que ces mêmes paramètres ne semblent pas être influencés par le retrait longitudinal observé de la membrane (§ II.1.3 de ce chapitre). Ceci n'exclut cependant pas une possible déformation des pores.

Pour tenter de répondre à cette question et aller plus loin dans la caractérisation de la porosité de la membrane, des observations en MEB ont été réalisées.

II.1.4.2 A partir des images MEB

L'observation de la membrane suite au vieillissement est illustrée en Figure E. 10.

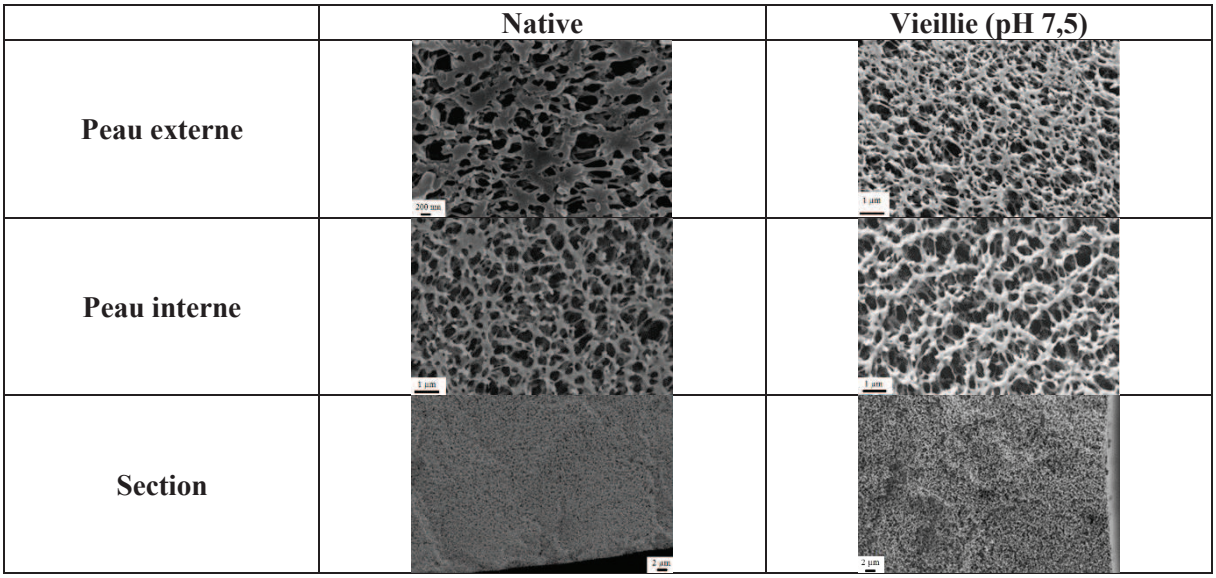


Figure E. 10. Clichés MEB de la membrane PVDF/0 avant et après 135 jours de contact en NaOCl (4000 ppm, 40 °C).

La membrane native présentant initialement une porosité jugée homogène sur son épaisseur, ne semble pas présenter qualitativement de différences significatives suite au contact chimique au chlore.

Une étude de la porosité de la peau sélective de la membrane par un traitement des images obtenues par MEB permet de quantifier la taille des pores suite au contact chimique (Figure E. 11).

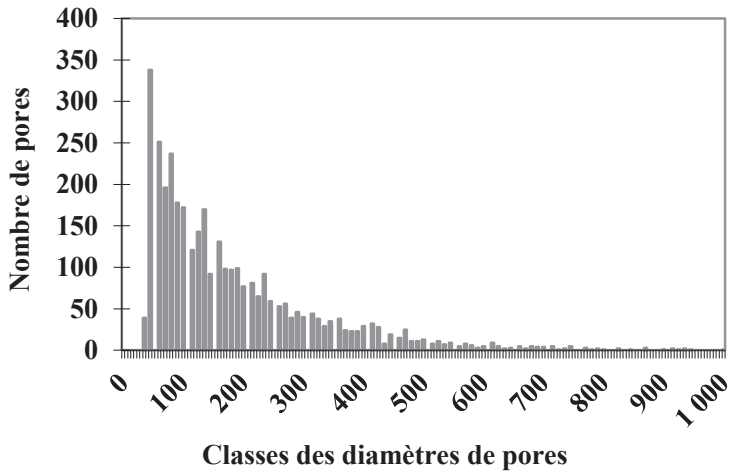


Figure E. 11. Distribution de la taille des pores de la peau sélective de la membrane PVDF/0 suite au contact chimique avec NaOCl à 4000 ppm à pH 7,5 à 40 °C

Le diamètre moyen des pores de la peau sélective de la membrane PVDF/0 vieillie (133 ± 17 nm) n'est pas significativement différent de celui de la membrane native (128 ± 14 nm). Ces résultats sont en cohérence avec la stabilité de la porosité dans toute l'épaisseur de la membrane déterminée par sorption d'azote. Si les pores se sont déformés suite au retrait longitudinal de la membrane, ceci n'est pas décelable par cette méthode. Une éventuelle modification de la perméabilité pourrait renseigner une évolution de la taille des pores.

II.1.5 La perméabilité

La Figure E. 12 illustre l'évolution de la perméabilité de la membrane PVDF/0 au cours du contact chimique avec NaOCl.

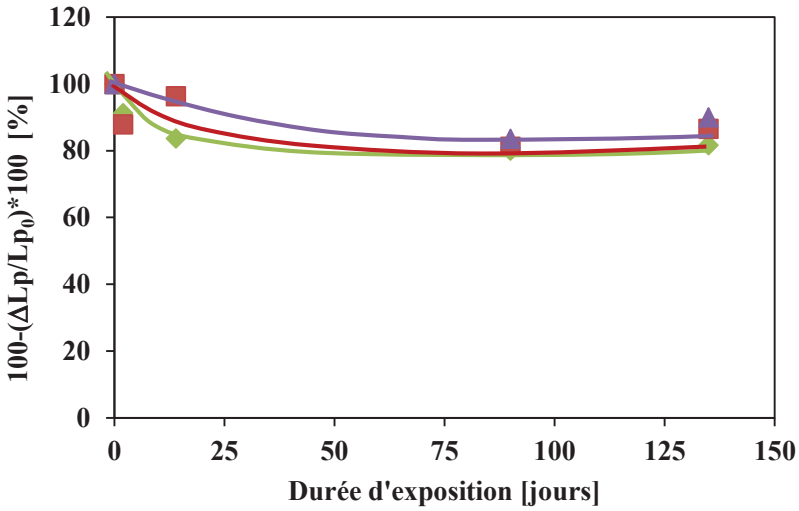


Figure E. 12. Evolution de la perméabilité de la membrane PVDF/0 au cours du contact chimique avec NaOCl (4000 ppm, 40 °C) à pH 6 (vert), pH 7,5 (rouge) et pH 11,5 (violet)

Dans tous les cas (pH 6, 7,5 et 11,5) la membrane subit une diminution de la perméabilité de 10 % à 20 % par rapport à la membrane native. Sachant qu'aucun élément étranger ne colmate la membrane, cette diminution est liée uniquement au comportement de la membrane dans les conditions de vieillissement appliquées. Notons que dans l'eau uniquement (non représenté sur le graphique), une diminution de la perméabilité de 13 % par rapport à la membrane native est également observée.
Cette observation laisserait penser que la diminution de la perméabilité ne serait pas due à un effet de NaOCl.

II.1.6 La rétention de micro-organismes

Une évolution de la porosité (la taille des pores principalement) peut avoir un effet sur la rétention des micro-organismes présents dans l'eau à filtrer et par conséquent sur la qualité sanitaire de l'eau produite. Une augmentation de la taille des pores ou la présence de défauts créés au cours de l'utilisation (par exemple, la formation de trous suite à un impact) représente un risque majeur pour la qualité sanitaire de l'eau (la rétention de virus et/ou bactéries est moins efficace).

Dans le cas de la membrane PVDF/0 vieillie, la rétention de bactéries (*E. coli*) a été étudiée ainsi que son évolution par rapport à la membrane native (Tableau E. 8.). Cette mesure fait partie des repères pour les opérateurs quant au suivi du fonctionnement d'une membrane sur site.

Tableau E. 8. Rétention des micro-organismes de la membrane PVDF/0 vieillie (NaOCl, 4000 ppm, 40 °C, 135 jours)

Echantillon	% de bactéries (*E. coli*) retenu par la membrane	LRV
PVDF/0 native	100 %	7,6
PVDF/0 vieillie NaOCl_pH 7,5	100 %	7,5
PVDF/0 vieillie NaOCl_pH 11,5	100 %	7,6

Suite au contact chimique en NaOCl (pH 7,5 et pH 11,5), la sélectivité de la membrane face aux bactéries (*E. coli*) ne semble pas modifiée. La totalité des bactéries est retenue par la membrane. Ces résultats corroborent la stabilité de la porosité, en termes de taille de pores, de la membrane PVDF/0 observée par mesure de sorption d'azote (§ II.1.4.1).

D'un point de vue opérationnel, une membrane est considérée comme trop endommagée pour assurer son rôle de filtre à partir du moment où son pouvoir de rétention en bactéries devient inférieur à 4 unités de LRV, ce qui n'est pas le cas ici. La membrane PVDF/0 conserve toute son intégrité malgré les conditions extrêmes de contact chimique (NaOCl, 4000 ppm).
Le phénomène de retrait observé au § II.1.3 de ce chapitre ne semble pas avoir de conséquences sur la porosité de la membrane.

II.1.7 La propension au colmatage

La propension au colmatage de la membrane suite au contact chimique a été déterminée dans le but d'évaluer les éventuelles conséquences des conditions de vieillissement sur cette propriété.
Les résultats des essais sont reportés dans le Tableau E. 9.

Tableau E. 9. Valeurs des paramètres de propension au colmatage de la membrane PVDF/0 vieillie (NaOCl, 4000 ppm, 40 °C, 135 jours)

Type de colmatage	Paramètres	PVDF/0_Native	PVDF/0_vieillie NaOCl_pH 7,5	PVDF/0_vieillie NaOCl_pH 11,5
Organique ***(dextranes)***	a $(10^{-12}.m^{-2})$	4,0 ± 0,5	1,9 ± 0,5	2,6 ± 0,2
	b $(\%)$	83 ± 11	81 ± 19	71 ± 5
	c $(10^{-12}.m^{-2})$	0,6	0,4	0,7
Minéral ***(nanoparticules de silice)***	a $(10^{-12}.m^{-2})$	23,8 ± 4,8	22,3 ± 4,0	24,8 ± 6,9
	b $(\%)$	95 ± 6	85 ± 11	87 ± 18
	c $(10^{-12}.m^{-2})$	0,8	2,7	2,2

L'évolution de la propension au colmatage de la membrane (au travers des paramètres, a, b et c décrits au § III.2.7 du Chapitre B) est évaluée à titre comparatif entre les résultats avant et après contact chimique. La propension de la membrane PVDF/0 vieillie ne semble pas évoluer de façon drastique. De faibles variations par rapport à la membrane native peuvent être observées cependant, en raison de la faible différence constatée, il serait délicat de les interpréter.

Les conséquences de l'évolution de la structure chimique de la membrane sur les propriétés d'utilisation de celle-ci ont été illustrées au cours de cette partie. Bien que la membrane PVDF/0 reste relativement stable suite au contact chimique en solution chlorée, des évolutions sont malgré tout observées. Ceci laisse présager que le PVDF et NaOCl interagissent, et ce, principalement, à pH 6 ou 7,5.

Dans le but d'approfondir notre compréhension des mécanismes pouvant intervenir dans ces phénomènes, la membrane a été mise en contact d'une solution de péroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

II.2 Au contact de H_2O_2

L'évolution de l'allongement à la rupture au cours du contact chimique est reportée en Figure E. 13.

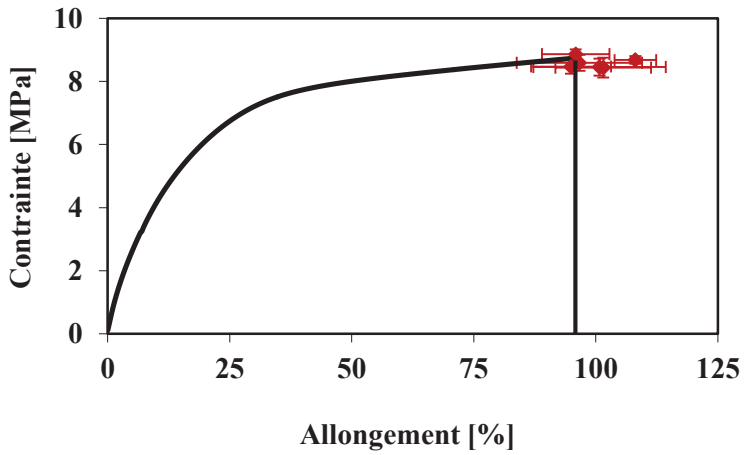


Figure E. 13. Enveloppe de rupture de la membrane PVDF/0 au cours de l'exposition en H_2O_2 à 40 °C

La Figure E. 13 montre l'enveloppe de rupture de la membrane PVDF/0 par rapport à la courbe de traction initiale de la membrane. Le contact chimique avec H_2O_2 ne modifie pas significativement les coordonnées à la rupture de la membrane. Cette observation est cohérente avec les résultats obtenus par

chromatographie d'exclusion stérique (Chapitre D, §II.2) ne révélant pas de phénomènes de coupures de chaînes ni de réticulation (s et x négatifs).

L'objectif de cet essai de vieillissement est de comprendre les mécanismes de dégradation de la membrane PVDF/0 intervenant au cours du contact chimique au chlore à pH 6 ou 7,5. Le comportement de la membrane PVDF/0 au contact de H_2O_2 ne suit pas la tendance de l'allongement à la rupture observée suite au contact de la membrane avec NaOCl à pH 6 ou 7,5. Ceci pourrait révéler que, soit les radicaux $OH^{\bullet}$ ne sont pas responsables des phénomènes observés lors du contact chimique en NaOCl, ce qui est peu problable en raison de leur forte réactivité, soit ils n'interviennent pas seuls pendant le contact chimique (on peut penser aux radicaux $Cl^{\bullet}$ ou $ClO^{\bullet}$ présents dans la solution de NaOCl à pH 6 ou 7,5).

II.3 Conclusion sur la dégradation de la membrane PVDF/0

Pour comprendre les mécanismes de dégradation de la membrane PVDF/0, nous serions tentés de comparer le comportement du film dense de PVDF avec celui de la membrane.
Or, en termes de propriétés mécaniques, les mécanismes de déformation macroscopique du film et des membranes en général sont totalement différents même s'ils sont identiques à l'échelle microscopique. Dans le film, le seuil de plasticité est atteint à une déformation de l'ordre de 5 %. Ensuite, le film subit une forte déformation plastique avec un durcissement final tel que la contrainte apparente à la rupture est légèrement supérieure à la contrainte au seuil haut. La vraie contrainte à la rupture est bien sûr beaucoup plus forte. Si l'on considère que le taux d'étirage est d'environ 5 et que la déformation s'est effectuée à volume presque constant, cela signifie que la section de l'échantillon est divisée par cinq au point de rupture et que la vraie contrainte est de l'ordre de 300 MPa, caractérisant un matériau semi-cristallin.

Dans les membranes, le comportement macroscopique est totalement différent car pour un taux donné de déformation global, les éléments de parois des pores subissent des déformations locales très différentes. Certains peuvent se trouver encore dans le domaine élastique alors que d'autres ont subi de fortes déformations plastiques ou encore sont rompus. Les membranes s'endommagent de façon irréversible avant de rompre à une déformation environ 4 fois plus faible que le film. Il est clair que la comparaison des variations relatives d'allongement à la rupture (ou toute autre propriété mécanique) des membranes avec le film n'a pas grand sens.

En solution chlorée, la membrane PVDF/0 est relativement stable. En termes de propriétés d'utilisations, la taille des pores, la perméabilité, la sélectivité, ou encore la propension au colmatage se subissent pas de modification drastique. Cependant, le PVDF n'est pas totalement inerte face à la solution de NaOCl et notamment aux pHs 6 et 7,5 étudiés ici. La structure chimique est modifiée à la fois à l'échelle moléculaire (formation de doubles liaisons) et à l'échelle macromoléculaire (phénomène de coupures statistiques de chaînes). Ces modifications ont des conséquences sur les propriétés d'utilisation telles que les propriétés mécaniques, l'hydrophilie ou encore le retrait volumique de la membrane. Ces modifications sont observées à pH 6 et pH 7,5 laissant fortement soupçonner une dégradation par les radicaux libres présents dans la solution de NaOCl à ces pHs ($OH^{\bullet}$, $Cl^{\bullet}$, $ClO^{\bullet}$).

Les essais de vieillissement en H_2O_2 (source de radicaux $OH^{\bullet}$) ne permettent pas de mettre en évidence un mécanisme de dégradation précis. Cependant, par l'intermédiaire de ces essais, nous pouvons avancer que l'action des radicaux $OH^{\bullet}$ seuls n'expliquent pas les phénomènes de dégradation observés au contact de NaOCl (pH 6 ou 7,5). Soit ces radicaux n'interagissent pas dans le cadre de la dégradation de la membrane PVDF/0 au contact de NaOCl (ce dont nous doutons en raison de la forte réactivité de ces radicaux), soit plusieurs radicaux interviennent dans le mécanisme de dégradation.
L'étude nécessiterait d'être approfondie afin de proposer un mécanisme précis de dégradation.

III. LA MEMBRANE PVDF/AH

III.1 Les propriétés de la membrane en milieu chloré

III.1.1 L'hydrophilie

Les isothermes de sorption de la membrane vieillie en immersion dans NaOCl à 4000 ppm sont présentées Figure E. 14 en fonction du pH étudié.

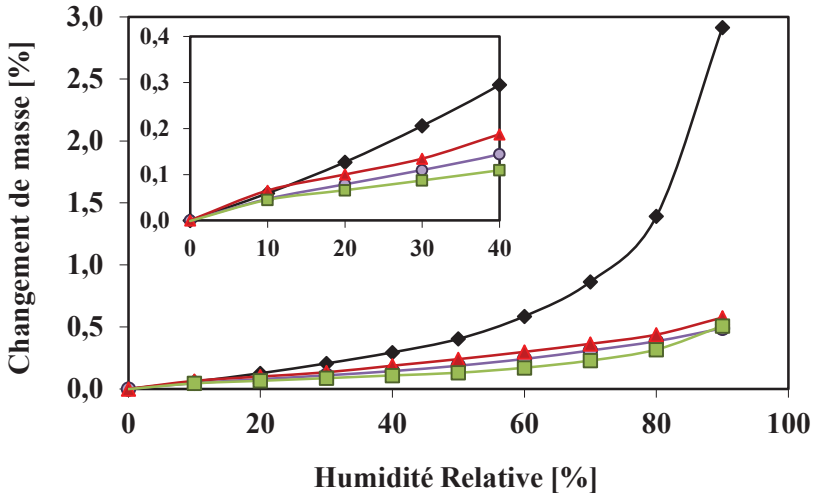


Figure E. 14. Isothermes de sorption de la membrane PVDF/AH native (noir) et après séjour de 135 jours en NaOCl à 4000 ppm à 40°C à pH 6 (vert), à pH 7,5 (rouge) et à pH 11,5 (violet)

Tableau E. 10. Caractéristiques des isothermes de sorption d'eau de la membrane PVDF/AH

Conditions de vieillissement	Membrane Native	NaOCl_4000 ppm_40°C		
		pH 6	pH 7,5	pH 11,5
Absorption (%) (à 90% HR)	2,9	0,51	0,58	0,49
Présence d'une courbure négative (faibles activités)	-	++	++	++
Pente initiale $\left(\frac{dw}{da}\right)_0 \times 100$	59,0	45,9	64,6	46,5

Plusieurs observations peuvent être faites :

- Les isothermes de sorption après vieillissement sont nettement différentes de celles de la membrane native.
- Pour de faibles activités de l'eau (a < 0,5 soit une HR < 50 %), une courbure négative est observée dans le cas des 3 pHs de la solution d'hypochlorite de sodium. Cette courbure n'est pas observée à l'état natif.
- Pour de fortes activités de l'eau (a > 0,5 soit une HR > 50 %), la courbure positive de l'isotherme native n'est pas retrouvée suite au contact chimique (tous pHs). La membrane vieillie atteint une valeur d'absorption d'eau à 90 % HR à 50 °C de l'ordre de 0,5 % pour tous les pHs étudiés.

Les conditions de vieillissement (pH 6, pH 7,5 et pH 11,5 de la solution de NaOCl) entrainent donc une diminution importante du nombre de sites hydrophiles de la membrane PVDF/AH.
Cette nette diminution est une conséquence de l'élimination de PVP et PEG de la membrane PVDF/AH observée lors de l'analyse de la structure chimique à l'échelle moléculaire (Chapitre D, § I.2.3).

Cependant, si la membrane PVDF/AH ne possède plus d'additif, sa valeur d'absorption d'eau à 90 % HR devrait atteindre des valeurs similaires au film PVDF natif ou à la membrane PVDF/0 native, soit d'environ 0,1 %, ce qui n'est pas le cas ici. Or, l'analyse de la structure chimique de la membrane PVDF/AH vieillie révélait l'apparition de pics sur les spectres IRTF et RMN pour les pHs 6 et 7,5 de la solution de NaOCl (Chapitre D, § I.2.3). Ces pics formés sont également retrouvés dans le cas de la membrane PVDF/0 vieillie à ces mêmes pHs. Ces modifications semblent avoir engendré une augmentation du caractère hydrophile de la membrane PVDF/0 (§ II.1.1 de ce chapitre). Il est donc probable que cela ait la même influence sur le caractère hydrophile de la membrane PVDF/AH, soit une valeur d'absorption d'eau supérieure à 0,1 % à 90 % HR à 50 °C.

L'absorption d'eau de la membrane PVDF/AH reste supérieure à celle de la membrane PVDF/0 vieillie dans les mêmes conditions. On peut formuler deux hypothèses.
Selon la première, l'élimination des espèces polaires apportées par les additifs ne serait pas totale, peut-être parce que ces additifs étaient partiellement greffés au PVDF. Selon la deuxième hypothèse, les additifs auraient favorisé l'attaque chimique du PVDF par la solution de NaOCl. Nous manquons pour l'instant d'éléments pour trancher en faveur de l'une ou l'autre de ces hypothèses.

La membrane PVDF/AH est une membrane d'ultrafiltration, c'est-à-dire dont la taille des pores (plus précisément de la peau sélective) limite le passage de l'eau à travers la membrane, en particulier lorsqu'il s'agit d'une membrane dont le polymère constitutif principal est très peu hydrophile.

La présence d'additif favorise donc le passage de l'eau à filtrer. La diminution du caractère hydrophile de la membrane risque de modifier la capacité de filtration de la membrane. Ce point sera abordé dans le paragraphe III.1.5 de ce chapitre.

III.1.2 Les propriétés mécaniques

Les courbes de traction de la membrane PVDF/AH suite au contact chimique avec NaOCl sont représentées Figure E. 15.

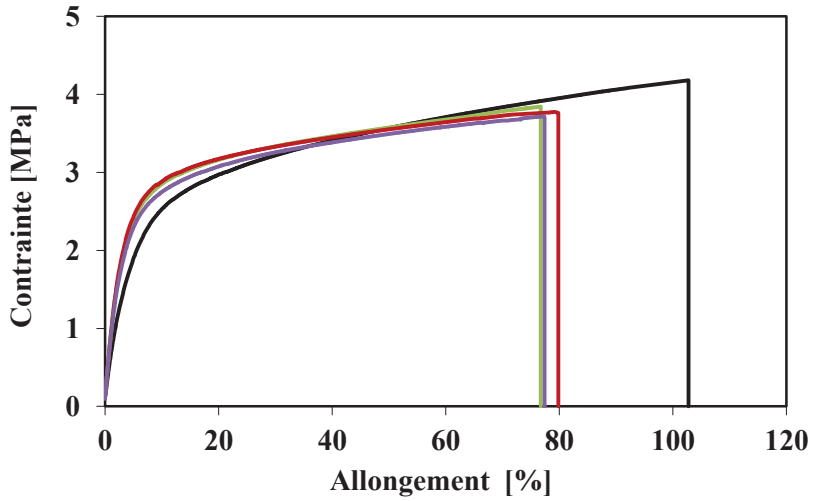


Figure E. 15. Courbes de traction de la membrane PVDF/AH native (noir) et après 135 jours de contact en NaOCl (4000 ppm, 40 °C) à pH 6 (vert), pH 7,5 (rouge) et pH 11,5 (violet)

Les propriétés mécaniques issues de ces courbes de traction sont regroupées dans le Tableau E. 11.

Tableau E. 11. Propriétés mécaniques de la membrane PVDF/AH après un séjour de 135 jours dans NaOCl à 4000 ppm à 40 °C

		Coordonnées du seuil de plasticité		Coordonnées à la rupture	
Echantillon	**Module d'Young** *(E en MPa)*	**Allongement** *(ε_p en %)*	**Contrainte** *(σ_p en MPa)*	**Allongement** *(ε_r en %)*	**Contrainte** *(σ_r en MPa)*
PVDF/AH native	55 ± 3	26 ± 2	3,1 ± 0,1	103 ± 7	4,2 ± 0,1
PVDF/AH vieillie NaOCl_pH 6	76 ± 8	17 ± 1	3,1 ± 0,1	77 ± 8	3,8 ± 0,1
PVDF/AH vieillie NaOCl_pH 7,5	75 ± 4	15 ± 1	3,1 ± 0,1	80 ± 9	3,8 ± 0,1
PVDF/AH vieillie NaOCl_pH 11,5	69 ± 3	18 ± 2	3,0 ± 0,1	77 ± 5	3,7 ± 0,1

De ces résultats, les observations suivantes peuvent être faites :

- Il y a une perte de l'allongement à la rupture suite au contact chimique et ce, quel que soit le pH de la solution de NaOCl.
- La perte d'allongement à la rupture est significativement identique pour les trois pHs étudiés (environ -26 % par rapport à la membrane native (perte relative)).
- Le module d'Young apparent de la membrane vieillie (tous pHs) est plus élevé (pH 7,5 : 1,4 fois plus élevé) que celui de la membrane native. La membrane tend à devenir plus rigide suite au contact chimique. Cette observation peut être corrélée à l'augmentation du taux de cristallinité ($\chi_{c\ app}$) de la membrane qui augmente d'environ 12 % (valeur relative) dans le cas des 3 pHs étudiés de NaOCl (Figure D. 30).
- Le seuil de plasticité en termes d'allongement ($\boldsymbol{\varepsilon_p}$) est déplacé dans le cas des trois pHs à des valeurs significativement proches. Ce point peut coïncider avec l'augmentation de la rigidité de la membrane.

Si l'on compare ce comportement à celui de la membrane PVDF/0, l'amplitude de l'évolution de l'allongement à la rupture est plus forte dans le cas de la membrane PVDF/0 alors que le degré de dégradation est dans le sens inverse. Cependant, si l'on suit l'évolution de l'allongement au cours du temps d'exposition, il semble que la membrane ne se comporte pas de façon similaire selon le pH de l'eau de Javel étudié. Ceci est illustré en Figure E. 16.

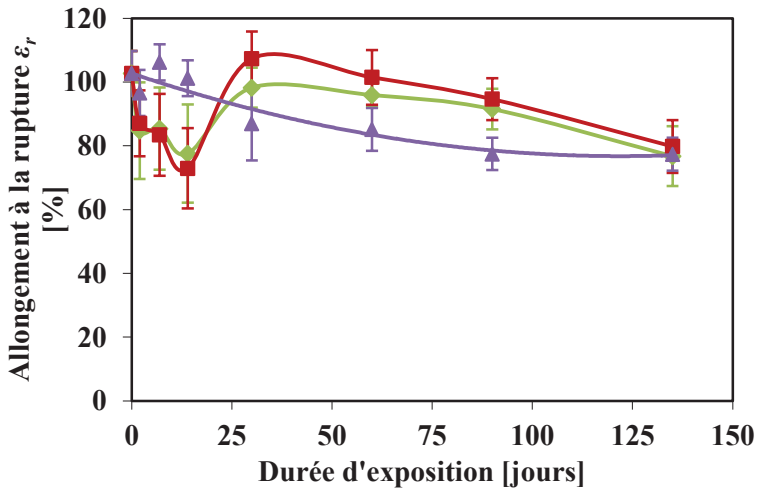


Figure E. 16. Evolution de l'allongement à la rupture en traction de la membrane PVDF/AH lors du contact chimique avec NaOCl à 4000 ppm à pH 6 (vert), pH 7,5 (rouge) et pH 11,5 (violet)

Le comportement de la membrane aux pHs 6 ou 7,5 est significativement similaire. Alors que la diminution de l'allongement à la rupture à pH 11,5 est monotone, celui observé aux deux autres pHs est contraire. En effet, les 14 premiers jours d'exposition, la diminution est importante soit une perte d'environ 2 %.j^{-1}. A partir de 30 jours d'exposition, la valeur de l'allongement à la rupture connait une brusque remontée et redevient identique à celle de la membrane native. Comment expliquer cela ? Cette

augmentation brusque peut être corrélée avec la disparition des additifs de la membrane. Cette augmentation fait penser à un effet plastifiant des additifs, qui une fois « libérés » suite à l'attaque chimique, vont augmenter la mobilité moléculaire de la phase amorphe.

Tableau E. 12. Allongement à la rupture et nombre de coupures de chaîne du PVDF de la membrane PVDF/AH vieillie (NaOCl, 4000 ppm, 40 °C)

Conditions de vieillissement	Durée d'exposition *(jours)*	Perte d'allongement à la rupture (%) $\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_0} \times 100\right)$	s *(en mol.kg^{-1})*
NaOCl_pH 6	14	- 26 %	$5{,}03 \times 10^{-5}$
	60	- 9 %	$2{,}05 \times 10^{-3}$
	135	- 26 %	$2{,}74 \times 10^{-3}$
NaOCl_pH 7,5	14	- 32 %	$7{,}63 \times 10^{-4}$
	60	- 2 %	$2{,}54 \times 10^{-3}$
	135	- 23 %	$2{,}74 \times 10^{-3}$
NaOCl_pH 11,5	60	- 18 %	$1{,}10 \times 10^{-3}$
	135	- 25 %	$2{,}33 \times 10^{-3}$

L'évolution du module d'Young au cours du contact chimique en NaOCl est illustrée en Figure E. 17.

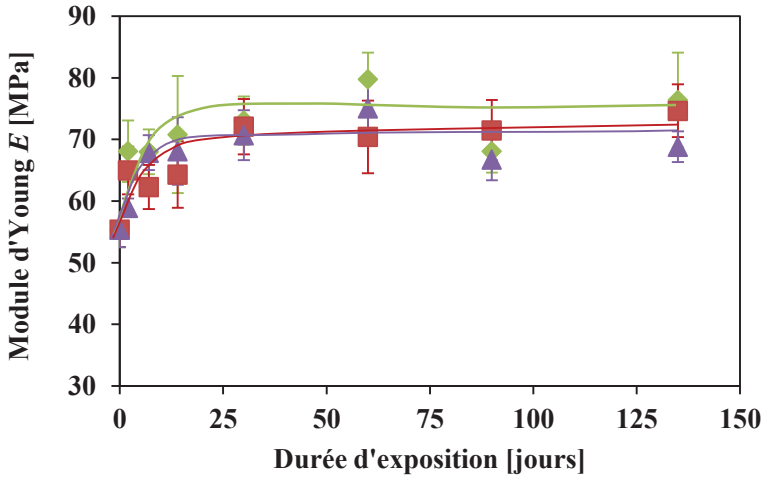


Figure E. 17. Evolution du module d'élasticité de la membrane PVDF/AH au cours du contact chimique en NaOCl (4000 ppm, 40 °C) à pH 6 (vert), à pH 7,5 (rouge) et à pH 11,5 (violet).

Le module d'élasticité varie rapidement au cours des premiers jours d'exposition de la membrane à la solution de NaOCl pour se stabiliser à partir de 30 jours d'exposition. Ces observations sont faites

quel que soit le pH étudié de la solution de NaOCl. Il semble clair que ces évolutions de module sont étroitement liées à la disparition des additifs.

De façon générale, le comportement d'un matériau poreux est complexe. Selon la même logique que dans le cas de la membrane PVDF/0, le comportement mécanique n'étant pas uniquement lié à un phénomène de coupures de chaînes, l'explication peut résulter de processus physiques tels que le phénomène de retrait.

III.1.3 Le phénomène de retrait

Le retrait longitudinal de la membrane PVDF/AH est suivi au cours des essais de vieillissement et les résultats sont illustrés en Figure E. 18.

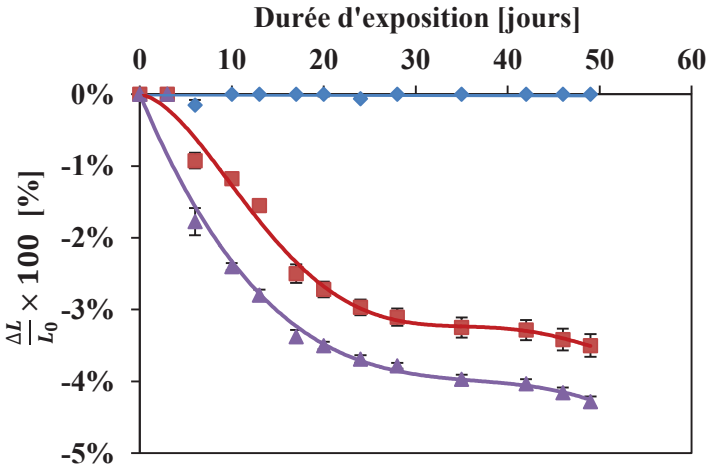


Figure E. 18. Evolution de la longueur de la membrane PVDF/AH au cours des essais de vieillissement à 40 °C dans l'eau ultra-pure (bleu), et dans NaOCl à 4000 ppm à pH 7,5 (rouge) et à pH 11,5 (violet)

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus avec la membrane PVDF/0, le retrait est nul au contact de l'eau dans les deux cas. Un mécanisme chimique d'interaction entre le PVDF et la solution d'hypochlorite de sodium semble fortement se confirmer. Dans le cas des deux membranes, le phénomène est plus fort à pH 11,5 qu'à pH 7,5. Si l'on s'intéresse au pH 7,5, l'effet est plus fort dans le cas de la membrane PVDF/AH que dans celui de la membrane PVDF/0 d'un rapport voisin de 2.
Sur une éventuelle corrélation entre retrait et autres modifications structurales, on peut lire le Tableau E. 13.

Tableau E. 13. Evolution des paramètres de retrait longitudinal et de coupures de chaînes (*s*) des membranes PVDF

	Retrait pH 7,5	*s* à pH 7,5 *(en mol.kg^{-1})*	Retrait à pH 11,5	*s* à pH 11,5 *(en mol.kg^{-1})*
PVDF/0	1,8 %	$1{,}10 \times 10^{-3}$	4,3 %	-
PVDF/AH	3,5 %	$2{,}54 \times 10^{-3}$	4,3 %	$1{,}10 \times 10^{-3}$

Dans le cas de pH 7,5, on pourrait être tenté de corréler le retrait au nombre de coupures de chaînes. Dans le cas de pH 11,5, le nombre de coupures de chaînes n'est pas mesurable.

Le phénomène de retrait est bien constaté dans le cas de la membrane PVDF/AH et semble du même ordre de grandeur selon le pH étudié de la solution d'eau de Javel. La différence de comportement à pH 7,5 entre la membrane PVDF/0 et la membrane PVDF/AH pourrait être partiellement expliquée par la destruction des additifs dans PVDF/AH (cette destruction ayant été constatée quel que soit le pH étudié de la solution de NaOCl).

Afin de nous aider à comprendre le phénomène de retrait de la membrane PVDF/AH, l'évolution des sections (diamètres interne et externe) est suivi au cours de l'exposition chimique (Figure E. 19).

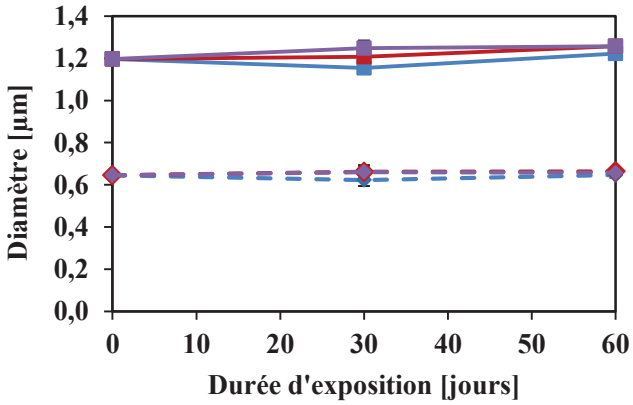


Figure E. 19. Evolution des diamètres (externe : trait plein, et interne : pointillés) de la membrane PVDF/0 au cours de l'exposition chimique à 40 °C : Eau UF adoucie (en bleu), NaOCl 4000 ppm à pH 7,5 (en rouge) et pH 11,5 (en violet)

Alors qu'au contact de l'eau UF adoucie, les diamètres de la membrane n'évoluent pas. Au contact de NaOCl (pHs 7,5 et 11,5), le diamètre interne évolue de 2 %, ce qui se situe dans l'intervalle d'incertitude de la mesure, et le diamètre externe augmente de 5 % par rapport au diamètre externe de la membrane native. Dans ce cas, cette augmentation de la section de la membrane PVDF/AH pourrait être liée à la conséquence du retrait longitudinal observé. Les mesures gravimétriques de la membrane au cours du vieillissement sont regroupées dans le Tableau E. 14.

Tableau E. 14. Evolution de la masse de la membrane PVDF/AH au contact de NaOCl 4000 ppm à 40 °C

pH	Durée d'exposition	Masse par unité de longueur ($\times 10^5$ g.cm^{-1})
-	-	351 ± 5
7,5	30	339 ± 10
	60	330 ± 3
	135	323 ± 12
11,5	30	336 ± 4
	60	331 ± 5
	135	323 ± 3

La perte de masse de la membrane est équivalente pour les deux pHs (7,5 et 11,5). Cette perte, de l'ordre 8 %, n'est pas surprenante. Elle est vraisemblablement liée à la perte des additifs dont la proportion est du même ordre de grandeur (PEG : 6,5 % et PVP : 2,9 %).

Elle montre cependant que la totalité des additifs ne serait pas éliminée. Sans doute encore présents à l'état de traces, ils n'auraient pas été détectés par les analyses RMN et IRTF. La présence de ces traces contribuerait à une hydrophilie plus importante de la membrane PVDF/AH vieillie par rapport au PVDF pur.

Suite à ces modifications, il convient de s'intéresser à l'évolution de la porosité de la membrane. Ce point fait l'objet du paragraphe suivant.

III.1.4 La porosité de la membrane

III.1.4.1 Par sorption d'azote

Le Tableau E. 15 reporte les caractéristiques de la porosité de la membrane PVDF/AH vieillie suite à l'analyse par sorption d'azote.

Tableau E. 15. Caractérisation de la porosité de la membrane PVDF/AH vieillie (NaOCl, 4000 ppm, 40 °C, 135 jours) par sorption d'azote

Echantillon	Surface spécifique *($m^2.g^{-1}$)*	Volume mésoporeux *(cm^3 liquide.g^{-1})*	Taille de pores *(µm)*
PVDF/AH_Native	18,4 ± 2,8	0,07	0,01 – 0,07
PVDF/AH_vieillie NaOCl_pH 6	51,4 ± 1,6	0,15	0,004
PVDF/AH_vieillie NaOCl_pH 7,5	63,8 ± 1,4	0,16	0,004
PVDF/AH_vieillie NaOCl_pH 11,5	50,4 ± 4,3	0,18	0,004

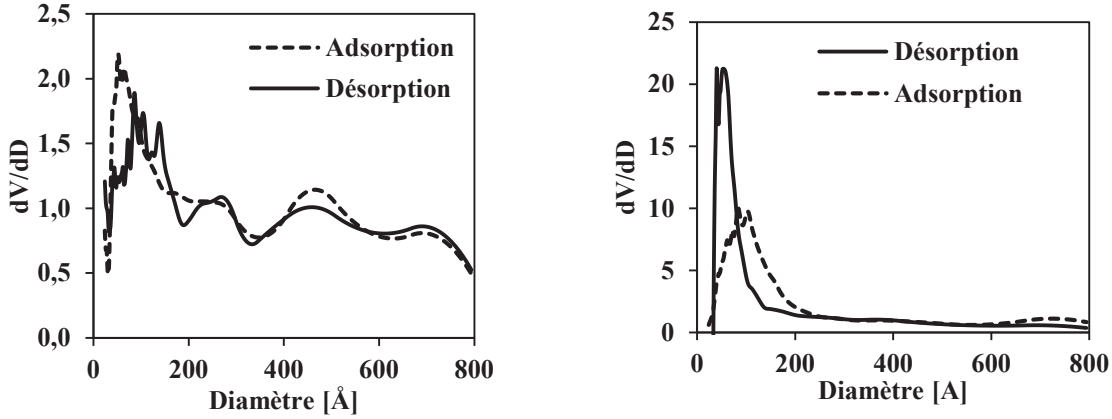


Figure E. 20. Exemple de distribution de la mésoporosité de la membrane PVDF/AH avant (à gauche) et après contact chimique en NaOCl à 4000 ppm à pH 7,5 (à droite)

Les mesures de sorption d'azote montrent une modification significative de la porosité à travers les paramètres pris en compte :

- La surface spécifique augmente dans le cas des trois pHs et de façon plus importante à pH 7,5 (3,5 fois plus grande que pour la membrane native).
- Le volume mésoporeux augmente également suite au contact chimique (les mésopores ont une taille comprise entre 2 et 50 nm). Le volume occupé par ces pores semble donc plus important sur la globalité de la membrane après 135 jours de contact chimique.
- Dans le cas des 3 pHs étudiés, la taille des pores a significativement évoluée.
- Sur la gamme de tailles de pores mesurée, la distribution fait apparaitre la formation d'une population de pores de taille homogène de 40 Å.

Une première explication pour expliquer à la fois la diminution de la taille des pores et en parallèle l'augmentation de la surface spécifique serait que la forme initiale des pores évolue au cours du contact chimique (Figure E. 21).

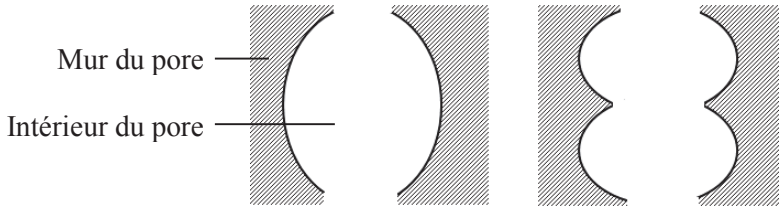


Figure E. 21. Evolution possible de la forme des pores de la membrane PVDF/AH suite au contact chimique au chlore

Cette modification pourrait être, dans un premier temps, associée au phénomène de retrait longitudinal de la membrane constaté au cours du contact chimique (§ III.1.3). Cependant, pourquoi n'observons nous pas cette même diminution de taille de pores dans le cas de la membrane PVDF/0 alors que le retrait est le même à pH 11,5 pour les deux membranes ? Comment expliquer que le volume

mésoporeux a augmenté de façon significative ? Si seules les parois des pores ont été « déformées », le volume résultant ne devrait pas être modifié. Par cette unique analyse, il est difficile de visualiser précisément l'évolution de la porosité. La mesure de la porosité à partir des clichés MEB apportera un complément d'information sur cette évolution.

III.1.4.2 A partir des images MEB

Les modifications de la porosité de la membrane PVDF/AH semblent se produire sans distinction du pH de la solution de NaOCl à 4000 ppm. Les clichés de la membrane PVDF/AH vieillie obtenus en MEB sont illustrés en Figure E. 22.

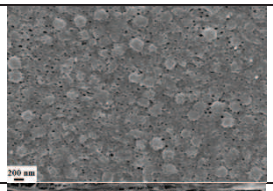
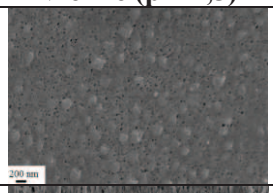
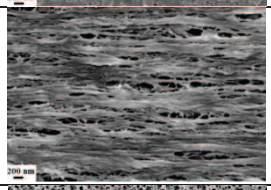
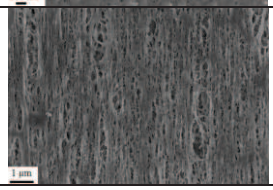
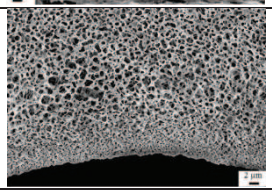
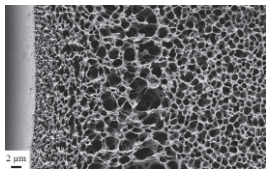
	Native	Vieillie (pH 7,5)
Peau externe		
Peau interne		
Section		

Figure E. 22. Clichés MEB de la membrane PVDF/AH après 135 jours de contact chimique en NaOCl à 4000 ppm à pH 7,5 à 40 °C

En première approche, les clichés MEB de la membrane ne semblent vraisemblablement pas présenter une réduction aussi importante (plus de la moitié) de la taille des pores de la membrane comme le laisseraient penser les résultats des analyses en sorption d'azote. A partir des clichés de la peau sélective (ici la peau externe), une étude quantitative de la porosité peut être proposée suite au traitement d'image. Les résultats sont regroupés dans le Tableau E. 16.

Tableau E. 16. Mesure de la porosité de la peau sélective (peau externe) de la membrane PVDF/AH native et après vieillissement (NaOCl 4000 ppm à 40 °C, 4,5 mois)

	PVDF/AH native	PVDF/AH vieillie
Taux de porosité (%)	2,5 ± 0,8	2,8 ± 0,7
Diamètre moyen des pores (nm)	30,7 ± 4,9	29,0 ± 1,0

La membrane PVDF/AH vieillie présente une porosité de sa peau sélective significativement similaire à celle de la membrane avant contact chimique. La variation de la porosité révélée par sorption d'azote n'est pas retrouvée ici. Cependant, la résolution de l'analyse (les pores de diamètre inférieur à 15 nm ne sont pas détectés) limite l'analyse de l'évolution de la porosité à une échelle plus fine particulièrement celle atteinte par l'analyse par sorption d'azote.

La seconde explication, et sans doute la plus probable, que nous pouvons émettre quant à l'évolution de la porosité serait qu'une nouvelle population de pores de 40 Å se soit formée ; la quantité de pores de cette dimension ayant augmenté d'un facteur 10 environ (Figure E. 20). Cette population se serait formée suite à l'élimination progressive d'un, voire des deux additifs. Cela signifierait que ces additifs formaient initialement des agrégats au sein de la membrane, laissant un « trou » dans la matrice polymère suite à leur élimination. Cet espace libéré expliquerait l'augmentation du volume mésoporeux mesuré par sorption d'azote. La résolution de l'analyse de la porosité de la peau sélective par traitement d'images ne permet pas d'accéder à la mesure des pores les plus petits.
Cependant, cet espace libéré n'expliquerait pas la « disparition » des pores les plus larges (situés entre 40 Å et 800 Å) (Figure E. 20). Il est probable que ces pores se soient élargis, mais l'échelle considérée ne nous permet pas de le confirmer et le traitement d'images MEB de la section de la membrane ne nous permet pas de répondre à cette hypothèse en raison de la trop importante profondeur de champ. Cependant, les seules observations en MEB (Figure E. 22) peuvent nous le faire penser même s'il ne s'agit là que d'une analyse qualitative.

Si la porosité de la membrane a significativement évolué comme les mesures par sorption d'azote l'ont révélé, le paramètre hydraulique (perméabilité) et la sélectivité de la membrane devraient être impactés.

III.1.5 La perméabilité

Suivie au cours du contact chimique, l'évolution de la perméabilité est illustrée en Figure E. 23.

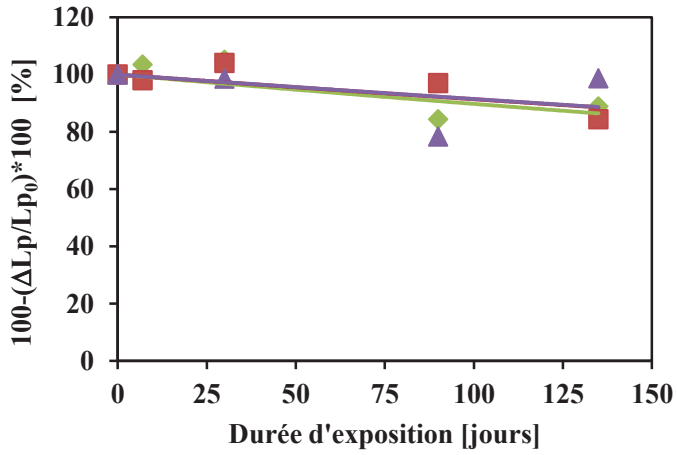


Figure E. 23. Evolution de la perméabilité de la membrane PVDF/AH au cours du contact chimique en NaOCl (4000 ppm, 40 °C) à pH 6 (vert), pH 7,5 (rouge) et pH 11,5 (violet)

Une diminution de 15 % de la perméabilité est observée pour les trois pHs après 4,5 mois de contact chimique à NaOCl à 4000 ppm. Dans un premier temps, ceci serait vraisemblablement la conséquence de la perte de PEG et PVP (Chapitre D, § I.2.3) dont la raison principale de ce dernier est de faciliter le passage de l'eau à travers la membrane.

L'évolution de la porosité (pores de 40 Å et potentiellement augmentation des pores les plus larges) ne semblent pas affecter de façon drastique la perméabilité de la membrane. La contribution de chaque évolution peut se compenser. De plus, il est probable qu'à l'eau pure, les variations soient moins visibles. Des essais avec une eau colmatante permettrait d'apporter de plus amples informations (§ III.1.7).

La mesure de la rétention de micro-organismes de la membrane nous apportera des éléments de compréhension supplémentaires quant à l'évolution de la porosité de la membrane.

III.1.6 La rétention de micro-organismes

Les mesures de rétention de virus (souche MS2) des membranes vieillies ont permis d'obtenir les résultats regroupés dans le Tableau E. 17.

Tableau E. 17. Rétention de virus de la membrane PVDF/AH vieillie (NaOCl, 4000 ppm, 40 °C, 135 jours)

Echantillon	% de virus retenus par la membrane	LRV moyen
PVDF/AH native	93,8 ± 0,4	1,19 ± 0,05
PVDF/AH vieillie pH 7,5	99,9 ± 0,0	4,25 ± 0,14
PVDF/AH vieillie pH 11,5	99,9 ± 0,0	3,78 ± 0,07

La rétention de virus par la membrane PVDF/AH évolue de façon significative suite au contact chimique en NaOCl. La membrane vieillie (pH 7,5 ou 11,5) présente une meilleure rétention aux virus que la membrane native. Les variations de rétention observées entre les deux conditions de vieillissement étudiées ne sont pas significatives en termes de taux de virus retenus par la membrane.

En associant les résultats de perméabilité (diminution de l'ordre de 15 % après vieillissement) à l'augmentation du taux de rétention des virus de la membrane vieillie, l'hypothèse d'une diminution de la porosité semble cohérente. Ces résultats semblent en accord avec l'évolution de la taille des pores de la membrane suite au contact chimique en NaOCl (tous pHs étudiés) par sorption d'azote (§ III.1.4 de ce chapitre).
La résolution de l'analyse par traitement d'image des clichés MEB ne permet pas d'accéder à cette information (§ III.1.4.2 de ce chapitre).

III.1.7 La propension au colmatage

La Figure E. 24 représente la résistance de la membrane en fonction du volume filtré au cours de l'essai de propension au colmatage organique.

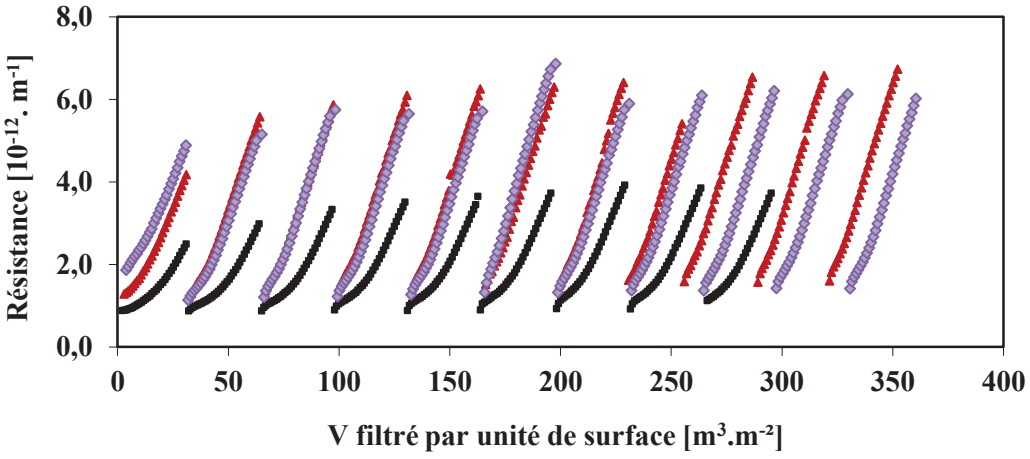


Figure E. 24. Résistance de la membrane PVDF/AH native (noir) et vieillie (NaOCl, 4000 ppm, 40 °C, 4,5 mois) à pH 7,5 (rouge) et pH 11,5 (violet) au cours de l'essai de propension au colmatage organique (nano-particules de silice)

La membrane vieillie se comporte de façon similaire quel que soit le pH de la solution de NaOCl à 40 °C. Cette observation est valable également pour le colmatage inorganique. La première raison qui vient à l'esprit est une conséquence de la variation de la porosité de la membrane mise en évidence au cours des paragraphes précédents. Au même titre que pour la rétention de virus, des pores de plus petite taille vont retenir plus de particules, augmentant ainsi la résistance de la membrane au cours d'un cycle de filtration.

Cependant, il n'est pas exclu que la diminution du caractère hydrophile de la membrane (perte de PVP et PEG) modifie l'affinité entre la surface de la membrane et les solutions colmatantes mais nous ne pouvons confirmer plus en détails ce point.

Les données extraites de ces essais sont reportées dans le Tableau E. 18.

Tableau E. 18. Valeurs des paramètres de propension au colmatage de la membrane PVDF/AH vieillie (NaOCl, 4000 ppm, 40 °C, 135 jours)

Type de colmatage	Paramètres	PVDF/AH_Native	PVDF/AH_vieillie NaOCl_pH 7,5	PVDF/AH_vieillie NaOCl_pH 11,5
Organique ***(dextranes)***	a $(10^{-12}.m^{-2})$	21,1 ± 1,9	89,9 ± 22,9	52,3 ± 4,7
	b $(\%)$	93 ± 7	86 ± 30	84 ± 8
	c $(10^{-12}.m^{-2})$	1,3	5,5	8,1
Minéral ***(nanoparticules de silice)***	a $(10^{-12}.m^{-2})$	72,9 ± 8,5	138,6 ± 8,1	131,3 ± 12,6
	b $(\%)$	98 ± 1	99 ± 1	99 ± 1
	c $(10^{-12}.m^{-2})$	1,0	1,5	1,2

Les données issues du tableau précédent (tels que décrits au Chapitre B, § III.2.7) montrent que la propension au colmatage minéral est significativement identique quelles que soient les conditions de vieillissement. Bien que la résistance à la filtration soit plus importante que pour la membrane native (1,8 à 1,9 fois), le colmatage est quasi totalement réversible (la récupération suite au rétrolavage (b) est d'environ 99 %). Un gâteau se formerait en surface de la membrane (particules dont la taille est supérieure à la taille des pores) qui est éliminé lorsque le sens de circulation de l'eau est inversé.

L'hypothèse que la taille des pores soit réduite suite au contact chimique semble donc fortement probable.

Le colmatage organique est plus important sur la membrane vieillie (tous pHs). La membrane présente une plus grande résistance à la filtration. Ceci est cohérent avec une diminution de la taille des pores. Cependant, le colmatage irréversible de la membrane est sensiblement plus important que lors du colmatage minéral. Ceci pourrait s'expliquer par la capacité des dextranes à se « déformer » et pénétrer

dans les pores de la membrane même si ceux-ci peuvent être plus petits, et par conséquent colmater potentiellement la membrane en profondeur.
La différence entre les résultats induits par les pHs de la solution de NaOCl est trop faible. Les explications que nous pourrions apporter seraient trop spéculatives. C'est pourquoi, nous nous intéressons principalement aux tendances observées par rapport à la membrane native.

Les modifications observées au contact de NaOCl nécessitent d'être approfondies pour comprendre les mécanismes se produisant au sein de la membrane PVDF/AH au cours du contact chimique. La partie suivante présente donc les conséquences des modifications chimiques constatées au cours du Chapitre D sur les propriétés de la membrane.

III.2 Au contact de H_2O_2

Les propriétés mécaniques de la membrane PVDF/AH au cours du contact chimique en H_2O_2 ont été déterminées. L'évolution de l'allongement à la rupture est illustré Figure E. 25.

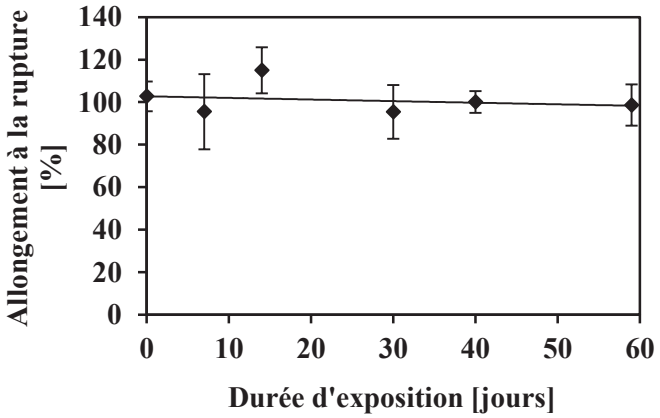


Figure E. 25. Evolution de l'allongement à la rupture de la membrane PVDF/AH en fonction du temps d'exposition en H_2O_2 à 40 °C

L'allongement à la rupture de la membrane PVDF/AH ne semble pas évoluer au cours du temps d'exposition en H_2O_2 à 40 °C : - 4 % après 59 jours par rapport à la membrane native, ce qui se situe dans l'écart-type de la mesure. Cette variation n'est donc pas significative.

La propriété mécanique que représente l'allongement à la rupture est en adéquation avec les résultats obtenus en chromatographie d'exclusion stérique montrant que la PVDF n'induisait pas à un phénomène de coupures de chaînes au contact de H_2O_2.

Rappelons que la dégradation de la membrane est étudiée au contact de H_2O_2 (H_2O_2 étant une source de radicaux $OH^{\bullet}$) afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation des membranes PVDF qui semblent être plus importants à pH 6 ou 7,5 (pour lesquels nous savons que les radicaux $OH^{\bullet}$, très réactifs, sont présents en solution).

De cette étude, les points suivants peuvent être mis en avant :

- Le comportement de la membrane PVDF/AH au contact avec H_2O_2 n'est pas similaire à celui observé à pH 6 et pH 7,5 au contact de la solution de NaOCl pour les temps d'exposition étudiés.
- Les additifs sont toujours présents au sein de la membrane. Alors que, d'après le mécanisme de Wienk et al.[99] décrit au § I.3 du Chapitre D où les radicaux $OH^{\bullet}$ seraient responsables de la dégradation de PVP pouvant faciliter son élimination de la matrice polymère, l'élimination de PVP n'est pas retrouvée ici.
- Le phénomène de coupures de chaînes qui semble se produire lorsque la membrane PVDF/AH est au contact de NaOCl à pH 6 ou 7,5 n'est pas retrouvé dans le cas du contact chimique au H_2O_2.
- Le comportement non monotone de l'allongement à la rupture au cours du temps d'exposition en NaOCl à pH 6 ou 7,5 n'est pas retrouvé au contact de H_2O_2.

Les pistes suivantes peuvent être proposées :

- Les temps de contact chimique étudiés sont trop courts pour pouvoir observer des modifications similaires. Si l'on se rapproche de l'analyse par IRTF (Chapitre D, § I.3.3), le pic de PVP semble être modifié. la Figure E. 26 illustre l'évolution du pic de PVP au cours des premiers jours de contact avec NaOCl à pH 6 ou 7,5. Cette évolution est mise en parallèle de celle du pic de PVP au contact de H_2O_2 (Figure E. 27).

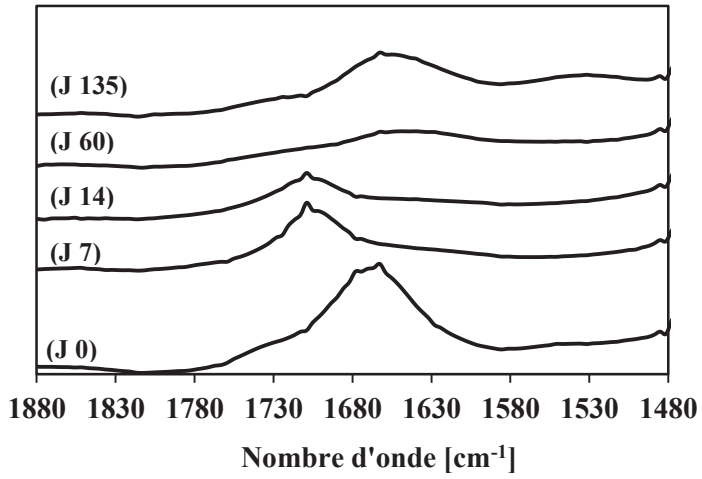


Figure E. 26. Evolution de la bande de vibration de PVP en IRTF-ATR au sein de la membrane PVDF/AH au cours du contact avec NaOCl 4000 ppm à pH 7,5 à 40 °C

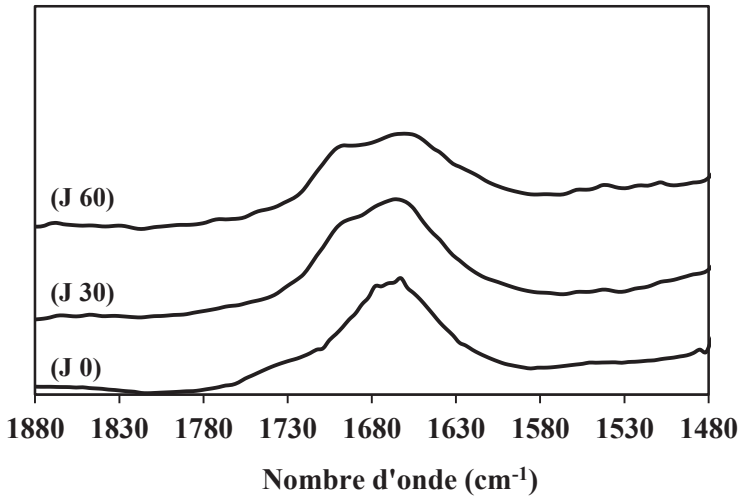


Figure E. 27. Evolution de la bande de vibration de PVP en IRTF-ATR au sein de la membrane PVDF/AH au cours du contact chimique avec H_2O_2 à 40 °C

Pour un même temps de contact, il semble que PVP soit plus rapidement modifié au contact de NaOCl que de H_2O_2. Il est probable que le déplacement du pic de PVP (de 1662 cm^{-1} vers 1700 cm^{-1}) (Figure E. 26, spectres (a, b, c)) corresponde à la dégradation de PVP par NaOCl. Ce même déplacement est observé au contact de H_2O_2 mais le phénomène est de moins grande amplitude (Figure E. 27). Cette différence d'évolution pourrait prouver (i) qu'il s'agit bien des radicaux $OH^{\bullet}$ qui interagissent avec PVP et (ii) que pour un même temps de contact, l'action des radicaux $OH^{\bullet}$ dans H_2O_2 est plus faible que lorsqu'ils sont en solution dans NaOCl à pH 6 ou 7,5.

Ce deuxième point expliquerait pourquoi nous n'observons pas de modification des propriétés mécaniques et de la structure chimique des deux membranes PVDF étudiées au contact de H_2O_2 par rapport au contact avec NaOCl à pH 6 ou 7,5.

Si cette hypothèse est vraie, il est alors difficile de vérifier si ce sont les radicaux $OH^{\bullet}$ qui interagissent avec le PVDF de la membrane, ce que nous souhaitions mettre en avant. Seuls les résultats associés à l'exposition chimique entre la membrane PVDF/0 et H_2O_2 pourront éventuellement répondre à cette question.

Cependant, pourquoi l'action des radicaux $OH^{\bullet}$ de H_2O_2 serait moins importante que celle de la solution de NaOCl à pH 6 ou 7,5 ? La concentration en radicaux est-elle plus importante dans le cas de NaOCl que de H_2O_2 ? D'autres radicaux interviennent-ils dans le phénomène de dégradation de la membrane PVDF/AH ? Dans quelle mesure ?

III.3 Conclusion sur la dégradation de la membrane PVDF/AH

L'élimination de PVP et PEG semble représenter une étape de « dégradation » de la membrane PVDF/AH. Cette observation est faite quel que soit le pH étudié de la solution d'hypochlorite de sodium.

Le PVDF de la membrane semble également subir des modifications, certes subtiles, mais notamment observables par analyses infrarouge et RMN à travers la formation de doubles liaisons C=C. Cette observation ayant également été faite au sujet de la membrane PVDF/0, cela tend à nous conforter en ce sens qu'il s'agit bien d'une modification du PVDF lui-même.
De plus, la CES nous renseigne sur le mode de dégradation du PVDF, qui semble vraisemblablement être dû à des coupures statistiques des chaînes du PVDF de la membrane.
Ce phénomène de coupures de chaînes est plus important dans le cas de la membrane PVDF/AH que de la membrane PVDF/0.

Nous avons formulé l'hypothèse que dans le cas de la membrane PVDF/AH, l'interaction entre la solution et les additifs créerait une quantité importante de macroradicaux dont certains réagiraient avec le PVDF. Ce dernier se dégraderait donc plus vite que le PVDF « pur » parce qu'il se trouverait en présence de radicaux en plus forte concentration.

IV. CONCLUSION

L'ensemble des résultats montre sans doute que le PVDF est relativement stable, dans des conditions d'exposition pourtant sévères (NaOCl, 4000 ppm). La réputation du PVDF, abondamment utilisé dans l'industrie chimique en raison de son absence de corrosion n'est pas usurpée.
Cependant, le PVDF n'est pas totalement inerte, sa structure se modifie très lentement sous l'effet de l'eau de Javel et certaines de ces modifications sont susceptibles d'altérer ses propriétés fonctionnelles, en particulier ses propriétés mécaniques et son hydrophilie.

Comme les modifications de structure sont subtiles, leurs conséquences sur le bilan de masse du vieillissement sont imperceptibles. La gravimétrie peut désormais être écartée des méthodes d'investigation dans ce domaine.

Les modifications de spectre infrarouge sont également mineures mais certaines sont observables, par exemple la formation de doubles liaisons et la destruction du PVP. La spectroscopie infrarouge est

également utile en révélant l'absence de modifications, par exemple l'absence de groupements alcool, qui permet d'orienter l'interprétation des résultats.

Finalement, les résultats les plus significatifs ont été obtenus par CES. Ils ont montré que le polymère réagit essentiellement par coupures statistiques de chaînes mais, pour rendre compte avec précision des résultats quantitatifs, il faut également considérer l'existence d'un processus minoritaire de réticulation. Dans certains cas (membrane PVDF/0), il faut imaginer un mécanisme qui se traduit par l'attaque sélective des chaînes les plus courtes. Nous avons fait l'hypothèse que ce processus implique l'addition de radicaux aux doubles liaisons terminales.

Les essais réalisés en immersion dans l'eau oxygénée n'ont pas amené les éclaircissements recherchés, le comportement pose plus de questions qu'il n'apporte de réponses.

Cependant à travers la mise en relation de l'évolution des propriétés avec les modifications de la structure chimique, deux principales observations ont pu être extraites :

- Les **additifs** jouent un rôle important dans le comportement des membranes PVDF en milieu chloré. L'élimination des additifs se produit sans distinction du pH de la solution d'hypochlorite de sodium. La destruction de ces additifs engendrerait la formation de groupements radicalaires très réactifs ce qui induit des phénomènes de plus grande importance dans le cas de la membrane additivée (le nombre de coupures de chaînes y est trois fois plus important que dans le cas de la membrane PVDF sans additif), cependant l'effet sur la membrane n'est pas drastique puisqu'aucune fragilisation n'est constatée. L'élimination des additifs entraine une diminution significative de l'hydrophilie de la membrane ainsi qu'une modification de la porosité. Une population de nanopores (40 Å) apparaît ayant pour conséquence d'augmenter le taux de rétention de la membrane, ce qui, d'un point de vue sécurité sanitaire de l'eau produite, est loin d'être néfaste pour une utilisation sur site, d'autant que la perméabilité de la membrane ne s'en trouve pas significativement affectée. Notons que la propension au colmatage (organique et minéral) est plus importante suite à l'élimination des additifs. Celui-ci est majoritairement réversible (plus de 80 %).

La connaissance de la répartition des additifs dans les membranes (greffage ou libre, par amas ou en mélange homogène) permettrait d'anticiper les processus de dégradation (réaction chimique, évolution de la porosité). Plusieurs possibilités sont envisageables pour définir cela : à titre d'exemple, une extraction des additifs renseignerait sur la façon dont ils sont intégrés à la membrane (libres ou greffés).

- Un **réarrangement morphologique** est constaté par un phénomène de retrait longitudinal des membranes (avec ou sans additif). Les membranes présentent une orientation longitudinale des chaînes du PVDF suite au processus de fabrication. Les chaînes orientées ne peuvent se relaxer spontanément à

40 °C dans l'eau. Le système se comporte comme un polymère réticulé à l'état étiré. La relaxation s'opère rapidement en présence d'eau de Javel comme si la réticulation était très réactive dans ce milieu. Les conséquences de ce retrait ne sont cependant pas défavorables aux membranes (porosité, tenue mécanique).

Concernant la dégradation du PVDF, celle-ci a pu être mise en évidence à travers cette étude. Que la membrane possède ou non des additifs, les principales modifications s'opèrent aux pHs acidifiés (6 et 7,5 dans le cadre de l'étude). Pour comprendre au mieux la dégradation des membranes en PVDF, le film dense devait nous permettre d'étudier l'effet de NaOCl sur le matériau « pur ». Or, il est difficile de faire le lien entre le matériau et les membranes en raison de leur structure particulière (poreuse). La comparaison et l'interprétation des résultats sont délicates.
Cependant, il est clair qu'un phénomène de coupures de chaînes prédominant par rapport au phénomène de réticulation se produit au sein du PVDF et d'autant plus important si la membrane possède des additifs (ici, PVP et PEG). La sensibilité du PVDF a été mise en avant par la contribution des enchaînements tête-à-tête le long de la chaîne régulière du PVDF, de même que la réactivité des chaînes les plus courtes. Des doubles liaisons C=C se forment préférentiellement au niveau de ces éléments.

Les coupures de chaînes sont principalement formées par un mécanisme radicalaire. L'unique action des radicaux $OH^{\bullet}$ (formés dès lors que HClO est présent en solution) n'a pas été mise en avant ici (essais de vieillissement en H_2O_2). En raison de leur forte réactivité, il ne serait pas surprenant qu'ils jouent un rôle dans la dégradation du PVDF. L'action des autres radicaux (principalement $Cl^{\bullet}$ et $ClO^{\bullet}$) dans le mécanisme réactionnel entre PVDF et NaOCl est donc fortement envisageable. Leur intervention au cours du mécanisme réactionnel reste encore à préciser.

Concernant la détermination des conditions opératoires optimales pour les membranes PVDF, focalisons nous tout d'abord sur les paramètres pouvant représenter un critère de fin de vie pour les opérateurs, à savoir :

- la tenue mécanique (risque de casse de fibre)
- la perméabilité (une diminution conséquente et irréversible réduit la productivité de la membrane)
- la sélectivité (une diminution du taux de rétention serait catastrophique pour la qualité sanitaire de l'eau produite)

Au regard des résultats présentés ici, les conditions extrêmes étudiées dans le cadre de ce travail n'engendrent pas de fragilisation du PVDF des membranes et ce, quel que soit le pH de la solution chlorée et la présence ou non d'additifs dans la membrane. La perméabilité est également conservée et la sélectivité des membranes est soit constante (membrane sans additif) soit augmentée dans le cas de la

membrane avec des additifs. En se basant sur ces points, aucune de ces caractéristiques n'est suffisamment modifiée suite aux essais de vieillissement accéléré pour justifier d'une fin de vie des membranes après 4,5 mois de contact chimique continu avec NaOCl à 4000 ppm à 40 °C.
Les membranes ne restent cependant pas inertes face à la solution d'hypochlorite de sodium, les modifications les plus significatives se produisent aux pHs acides à neutres (6 et 7,5 dans le cadre de notre étude). L'impact de l'un ou l'autre des pHs sur la structure chimique et les propriétés des membranes étant assez proche. L'utilisation d'un pH basique (> 10) serait plus raisonnable dans la mesure où les pHs plus acides engendrent une dégradation avérée du PVDF (formation de doubles liaisons et phénomène de coupures de chaînes). Dans cette gamme de pH, il semble qu'une membrane additivée sera plus impactée qu'une membrane en PVDF uniquement en raison de l'élimination des additifs (ici PVP et PEG).

Cette étude a montré la stabilité du PVDF et des membranes au contact de NaOCl quelles que soient les conditions de pH (6 à 11,5). L'existence d'une dégradation lente du PVDF indique cependant que le polymère finira par atteindre une valeur critique de masses molaires à partir de laquelle les murs des pores se fragiliseront et les membranes perdront leur sélectivité.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a porté sur l'étude des membranes fibres creuses à base de PVDF au contact d'une solution d'hypochlorite de sodium (solution fréquemment utilisée sur site au cours des processus de lavages des membranes). Nous avons comparé la solution « naturelle » (pH = 11,5 pour une concentration de 4000 ppm) et des solutions de même concentration acidifiées par HCl de manière à obtenir des pH de 6 et 7,5.

D'après les études réalisées sur la chimie de ces solutions, on sait que dans la solution « naturelle », les solutés sont totalement dissociés en ions, l'espèce chlorée prédominante est l'ion hypochlorite ClO^-. Dans les solutions acidifiées, on trouve des espèces non dissociées comme HClO et, au moins dans la zone de coexistence de HClO et ClO^-, des espèces radicalaires comme $OH^\bullet$ dont on connaît l'extrême réactivité vis-à-vis de la majorité des substances organiques. La comparaison des effets de ces solutions nous permettait donc d'apprécier, au moins de façon grossière, la part des mécanismes ioniques (déjà connus) et radicalaires dans le vieillissement des membranes.

Comme ces membranes comportent souvent des additifs hydrophiles chargés de compenser l'hydrophobie du PVDF, il nous a paru intéressant de comparer une membrane dépourvue d'additifs avec une membrane comportant environ 10 % de polymères hydrophiles (poly(vinyl pyrrolidone) et polyéthylène glycol). Pour éviter, dans certains cas, les difficultés analytiques liées à la morphologie complexe des membranes, nous avons inclus dans le programme expérimental un film industriel de PVDF. Enfin pour apprécier l'effet des radicaux $OH^\bullet$ seuls, nous avons réalisé des essais d'immersion dans le peroxyde d'hydrogène. Les essais d'immersion (à 40 °C) ont duré jusqu'à 135 jours.

Les résultats de l'étude peuvent être résumés comme suit : les membranes exposées 135 jours subissent un vieillissement dont certains effets sont détectables par infrarouge ou RMN, par exemple la formation de doubles liaisons et la disparition partielle des enchaînements tête à tête du PVDF, les deux phénomènes étant probablement liés. La destruction rapide des additifs hydrophiles est également observée. Mais la caractéristique la plus marquante est l'existence de coupures et de soudures de chaînes (les coupures étant prédominantes) détectée par chromatographie d'exclusion stérique.

Ces résultats montrent que le processus de vieillissement est loin de se limiter à la réaction de déshydrofluoruration (DHF) généralement proposée dans la littérature. Quelle que soit la méthode analytique utilisée, elle montre que les solutions acidifiées ont un effet prodégradant plus fort que la solution « naturelle », ce que nous interprétons par le rôle important des processus radicalaires comparés aux processus ioniques (parmi lesquels la DHF). A noter que les additifs hydrophiles accélèrent sélectivement la coupure de chaînes du PVDF.

Le volet physico-chimique de l'étude montre donc que le PVDF subit une dégradation limitée dans les solutions (en particulier acidifiées) de NaOCl. Cependant après 135 jours d'exposition, la masse molaire moyenne conserve une valeur assez élevée ($M_n \geq 90$ kg.mol^{-1}, $M_w \geq 230$ kg.mol^{-1}), la diminution subie n'est pas suffisante pour faire passer le comportement à la rupture du régime ductile au régime fragile.

Ceci est confirmé par le volet « propriétés de transport et sélectivité des membranes » de l'étude montrant que ces propriétés n'ont pas varié de façon significative (cas de la membrane de micro-filtration sans additif) ou se sont même améliorées (cas de la membrane d'ultra-filtration comportant des additifs hydrophiles).

Il est important de noter que, dans la période initiale d'exposition, les fibres subissent un retrait longitudinal de l'ordre de 4 à 5 %. Des essais comparatifs montrent que ce retrait est induit par une réaction avec les espèces réactives (probablement ioniques) présentes dans la solution puisqu'on n'observe pas de retrait dans l'eau pure.

Tous les résultats ci-dessus conduisent aux conclusions suivantes : Pour que la dégradation du matériau des membranes conduise à une perte des propriétés d'utilisation, en particulier de la sélectivité, il faudrait que la masse molaire du PVDF atteigne une valeur plus faible que celle atteinte lors de cette étude, ce qui nécessiterait une durée d'exposition largement supérieure à 135 jours pour une concentration de 4000 ppm et une température de 40 °C, valeurs difficiles à dépasser en raison de l'instabilité des solutions.

En deçà de la limite de 135 jours, il semble que deux phénomènes seulement soient en mesure d'affecter les propriétés d'utilisation : le retrait, dont le mécanisme n'est pas connu, et la destruction des additifs hydrophiles qui a déjà fait l'objet d'études mais qui mériterait d'être approfondie, au moins sur le plan de la cinétique. Les deux phénomènes en question ne semblent cependant pas en mesure d'altérer de façon catastrophique le fonctionnement des membranes.

Pour aller plus loin dans ce travail, nous avons vu que les principales modifications du PVDF au contact de l'eau de Javel s'opéraient à l'échelle macromoléculaire. La détermination de la masse molaire critique du PVDF, correspondant au passage du régime ductile au régime fragile de rupture, permettrait d'estimer plus précisément la durée de vie du PVDF des membranes, notamment en ayant recourt à des temps de contact chimique supérieurs à 4,5 mois.

Les essais de contact chimique avec la solution de peroxyde d'hydrogène ont permis de mettre en avant que les radicaux $OH^{\bullet}$ n'intervenaient pas seuls dans le processus de dégradation du PVDF. La détermination de l'action de chacune des espèces ($OH^{\bullet}$, $ClO^{\bullet}$, $Cl^{\bullet}$) au cours de cette dégradation permettrait de définir un mécanisme précis de dégradation du PVDF au contact de NaOCl.

Dans un premier temps, une analyse par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) par exemple, permettrait de quantifier les radicaux libres $OH^{\bullet}$ présents dans la solution de NaOCl aux différents pHs étudiés ainsi que dans la solution de H_2O_2 ce qui permettrait d'évaluer quantitativement l'action des radicaux $OH^{\bullet}$ au cours de la dégradation du PVDF. Cette étape donnerait suite à la déduction de l'action des autres espèces radicalaires en présence.

Au cours des travaux de thèse, l'étude de la dégradation du PVDF a été réalisée sur un film de PVDF pur ainsi que sur des membranes commerciales de PVDF. Les résultats des analyses ont montré que le grade du PVDF pouvait influencer le comportement du matériau face à un contact chimique. Pour apporter une plus grande rigueur à ces résultats et permettre une comparaison possible entre le matériau dense et les membranes poreuse, il serait judicieux d'étudier un film de PVDF réalisé à partir de chacune des membranes étudiées à conditions de ne pas en modifier les propriétés physico-chimiques pour permettre une comparaison pertinente.

Une autre piste mériterait d'être approfondie : le retrait longitudinal des membranes représente une des modifications les plus prononcées dans le cas des membranes PVDF (avec et sans additif) au contact de NaOCl. Il serait intéressant d'en étudier les conséquences sur la porosité notamment lorsque les membranes sont en conditions réelles d'utilisation (c'est-à-dire empotée à chacune de leurs extrémités).

Enfin, les essais réalisés au cours de cette thèse portent sur une eau peu retrouvée en conditions réelles d'utilisation. L'étude de l'effet d'une qualité d'eau différente sur le comportement des membranes PVDF permettrait d'établir un comparatif entre ces essais et des conditions réelles d'utilisation sur site.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Desclaux, S. & Remigy, J.-C. Filtration membranaire (OI, NF, UF) Présentation des membranes et modules. *Tech. Ing. Procédés Trait. Eaux Potables Ind. Urbaines* **w4090,** base documentaire : TIB318DUO (2007).
2. Culfaz, P. Z., Rolevink, E., Rijn, C. van, Lammertink, R. G. H. & Wessling, M. Microstructured hollow fibers for ultrafiltration. *J. Membr. Sci.* **347,** 32–41 (2010).
3. Khayet, M., Feng, C. Y., Khulbe, K. C. & Matsuura, T. Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes for ultrafiltration. *Polymer* **43,** 3879–3890 (2002).
4. Lin, D.-J., Beltsios, K., Chang, C.-L. & Cheng, L.-P. Fine structure and formation mechanism of particulate phase-inversion poly(vinylidene fluoride) membranes. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **41,** 1578–1588 (2003).
5. Nouzaki, K. *et al.* Preparation of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes for wastewater treatment. *Desalination* **144,** 53–59 (2002).
6. Luccio, M. D., Nobrega, R. & Borges, C. P. Microporous anisotropic phase inversion membranes from bisphenol-A polycarbonate: study of a ternary system. *Polymer* **41,** 4309–4315 (2000).
7. Smolders, C. A., Reuvers, A. J., Boom, R. M. & Wienk, I. M. Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids. *J. Membr. Sci.* **73,** 259 – 275 (1992).
8. Feng, C., Wang, R., Shi, B., Li, G. & Wu, Y. Factors affecting pore structure and performance of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) asymmetric porous membrane. *J. Membr. Sci.* **277,** 55 – 64 (2006).
9. Kuo, C.-Y., Lina, H.-N., Tsai, H.-A., Wang, D.-M. & Lai, J.-Y. Fabrication of a high hydrophobic PVDF membrane via nonsolvent induced phase separation. *Desalination 233* **233,** 40–47 (2008).

10. Fu, X. Y., Sotani, T. & Matsuyama, H. Effect of membrane preparation method on the outer surface roughness of cellulose acetate butyrate hollow fiber membrane. *Desalination* **233,** 10–18 (2008).
11. Rajabzadeh, S., Maruyama, T., Ohmukai, Y., Sotani, T. & Matsuyama, H. Preparation of PVDF/PMMA blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation (TIPS) method. *Sep. Purif. Technol.* **66,** 76 – 83 (2009).
12. Xu, Z.-K. *et al.* Ultrafiltration hollow fiber membranes from poly(ether imide): preparation, morphologies and properties. *J. Membr. Sci.* **223,** 105 – 118 (2003).
13. Nunes, S. P. & Peinemann, K. V. Ultrafiltration membranes from PVDF/PMMA blends. *J. Membr. Sci.* **73,** 25–35 (1992).
14. Mu, C., Su, Y., Sun, M., Chen, W. & Jiang, Z. Remarkable improvement of the performance of poly(vinylidene fluoride) microfiltration membranes by the additive of cellulose acetate. *J. Membr. Sci.* **350,** 293–300 (2010).
15. Li, Z., Ren, J., Fane, A. G., Li, D. F. & Wong, F.-S. Influence of solvent on the structure and performance of cellulose acetate membranes. *J. Membr. Sci.* **279,** 601–607 (2006).
16. Mohammadi, T. & Saljoughi, E. Effect of production conditions on morphology and permeability of asymmetric cellulose acetate membranes. *Desalination* **243,** 1–7 (2009).
17. Zhang, Z. *et al.* Fabrication of polysulfone ultrafiltration membranes of a density gradient cross section with good anti-pressure stability and relatively high water flux. *Desalination* **269,** 239–248 (2011).
18. Xu, Z.-L. & Qusay, F. A. Polyethersulfone (PES) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by PES/non-solvent/NMP solution. *J. Membr. Sci.* **233,** 101–111 (2004).
19. Scharnagl, N. & Buschatz, H. Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration. *Desalination* **139,** 191–198 (2001).

20. Lina, A., Shao, S., Li, H., Yang, D. & Kong, Y. Preparation and characterization of a new negatively charged polytetrafluoroethylene membrane for treating oilfield wastewater. *J. Membr. Sci.* **371,** 286–292 (2011).

21. Yang, J., Wang, X.-L., Tian, Y., Lin, Y. & Tian, F. Morphologies and crystalline forms of polyvinylidene fluoride membranes prepared in different diluents by thermally induced phase separation. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **48,** 2468–2475 (2010).

22. Stengaard, F. F. Preparation of asymetric microfiltration membranes and modification of their properties by chemical treatment. *J. Membr. Sci.* **36,** 257–275 (1988).

23. Lang, W.-Z., Guo, Y.-J. & Chu, L.-F. Evolution of the precipitation kinetics, morphologies, permeation performances, and crystallization behaviors of polyvinylidenefluoride (PVDF) hollow fiber membrane by adding different molecular weight polyvinylpyrrolidone (PVP). *Polym. Adv. Technol.* **DOI: 10.1002/pat.1662,** (2010).

24. Simone, S. *et al.* Preparation of hollow fibre membranes from PVDF/PVP blends and their application in VMD. *J. Membr. Sci.* **364,** 219–232 (2010).

25. Sivakumar, M., Mohan, D. R. & Rangarajan, R. Studies on cellulose acetate-polysulfone ultrafiltration membranes: II. Effect of additive concentration. *J. Membr. Sci.* **268,** 208 – 219 (2006).

26. Du, J. R., Peldszus, S., Huck, P. M. & Feng, X. Modification of poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with poly(vinyl alcohol) for fouling control in drinking water treatment. *Water Res.* **43,** 4559–4568 (2009).

27. Iwata, H. & Matsuda, T. Preparation and properties of novel environment-sensitive membranes prepared by graft polymerization onyo porous membrane. *J. Membr. Sci.* **38,** 185–199 (1988).

28. Bilongo, T. G., Remigy, J. C. & Clifton, M. J. Modification of hollow fibers by UV surface grafting. *J. Membr. Sci.* **364,** 304–308 (2010).

29. Wongchitphimon, S., Wang, R., Jiraratananon, R., Shi, L. & Loh, C. H. Effect of polyethylene glycol (PEG) as an additive on the fabrication of polyvinylidene fluoride-co-hexafluropropylene (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes. *J. Membr. Sci.* **369,** 329-338 (2011).

30. Aquasource, site internet. http://www.aquasource-membrane.com/-membranes-traitement-.html.

31. Arkhangelsky, E. & Gitis, V. Effect of transmembrane pressure on rejection of viruses by ultrafiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* **62,** 619 – 628 (2008).

32. Kimura, K., Hane, Y., Watanabe, Y., Amy, G. & Ohkuma, N. Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water. *Water Res.* **38,** 3431 – 3441 (2004).

33. Wang, L., Wang, X. & Fukushi, K. Effects of operational conditions on ultrafiltration membrane fouling. *Desalination* **229,** 181 – 191 (2008).

34. Heijman, S. G. J., Kennedy, M. D. & Hek, G. J. van. Heterogeneous fouling in dead-end ultrafiltration. *Desalination* **178,** 295 – 301 (2005).

35. Asatekin, A., Kang, S., Elimelech, M. & Mayes, A. M. Anti-fouling ultrafiltration membranes containing polyacrylonitrile-graft-poly(ethylene oxide) comb copolymer additives. *J. Membr. Sci.* **298,** 136 – 146 (2007).

36. Tian, J. *et al.* Consecutive chemical cleaning of fouled {PVC} membrane using NaOH and ethanol during ultrafiltration of river water. *Water Res.* **44,** 59 – 68 (2010).

37. Meng, H., Cheng, Q. & Li, C. Polyacrylonitrile-based zwitterionic ultrafiltration membrane with improved anti-protein-fouling capacity. *Appl. Surf. Sci.* **303,** 399 – 405 (2014).

38. Porcelli, N. & Judd, S. Chemical cleaning of potable water membranes: The cost benefit of optimisation. *Water Res.* **44,** 1389–1398 (2010).

39. Al-Malack, M. H. & Anderson, J. K. Cleaning techniques of dynamic membranes. *Sep. Purif. Technol.* **12,** 25–33 (1997).

40. Sing, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **57,** 603–619 (1985).

41. Rouquerol, J. *et al.* Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **66,** 1739–1758 (1994).

42. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Luciani, L., Llewellyn, P. & Denoyel, R. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Tech. Ing. Anal. Surf. Matér.* **p1050,** base documentaire : TIB383DUO (1999).

43. Wang, L. & Wang, X. Study of membrane morphology by microscopic image analysis and membrane structure parameter model. *J. Membr. Sci.* **283,** 109 – 115 (2006).

44. Kumar, R., Isloor, A. M., Ismail, A. F. & Matsuura, T. Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane using N-succinyl chitosan as additive. *Desalination* **318,** 1 – 8 (2013).

45. Wang, Q. *et al.* Preparation and properties of polyamide/titania composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization. *Desalination* **352,** 38 – 44 (2014).

46. Ziel, R., Haus, A. & Tulke, A. Quantification of the pore size distribution (porosity profiles) in microfiltration membranes by SEM, {TEM} and computer image analysis. *J. Membr. Sci.* **323,** 241 – 246 (2008).

47. Buetehorn, S. *et al.* Investigating the impact of production conditions on membrane properties for {MBR} applications. *Desalination* **231,** 191 – 199 (2008).

48. Koseoglu-Imer, D. Y. The determination of performances of polysulfone (PS) ultrafiltration membranes fabricated at different evaporation temperatures for the pretreatment of textile wastewater. *Desalination* **316,** 110 – 119 (2013).

49. Washburn, E. W. Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **7,** pp. 115–116 (1921).

50. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60,** 309–319 (1938).

51. Hayama, M., Kohori, F. & Sakai, K. {AFM} observation of small surface pores of hollow-fiber dialysis membrane using highly sharpened probe. *J. Membr. Sci.* **197,** 243 – 249 (2002).

52. Platt, S., Mauramo, M., Butylina, S. & Nyström, M. Retention of pegs in cross-flow ultrafiltration through membranes. *Desalination* **149,** 417 – 422 (2002).

53. Causserand, C. *et al.* Characterization of ultrafiltration membranes by tracer's retention: Comparison of methods sensitivity and reproducibility. *Desalination* **250,** 767 – 772 (2010).

54. Lebleu, N., Roques, C., Aimar, P. & Causserand, C. Effects of membrane alterations on bacterial retention. *J. Membr. Sci.* **348,** 56 – 65 (2010).

55. Bakhshayeshi, M. *et al.* Dextran sieving test for characterization of virus filtration membranes. *J. Membr. Sci.* **379,** 239 – 248 (2011).

56. McCloskey, B. D. *et al.* A bioinspired fouling-resistant surface modification for water purification membranes. *J. Membr. Sci.* **413–414,** 82 – 90 (2012).

57. Alpatova, A. *et al.* Fabrication of porous polymeric nanocomposite membranes with enhanced anti-fouling properties: Effect of casting composition. *J. Membr. Sci.* **444,** 449 – 460 (2013).

58. Sinha, M. K. & Purkait, M. K. Preparation of fouling resistant {PSF} flat sheet {UF} membrane using amphiphilic polyurethane macromolecules. *Desalination* **355,** 155 – 168 (2015).

59. Zondervan, E. & Roffel, B. Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultra filtration membranes fouled by surface water. *J. Membr. Sci.* **304,** 40 – 49 (2007).

60. Wang, Z. *et al.* Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review. *J. Membr. Sci.* **468,** 276 – 307 (2014).

61. Rabuni, M. F., Sulaiman, N. M. N., Aroua, M. K., Chee, C. Y. & Hashim, N. A. Impact of in situ physical and chemical cleaning on {PVDF} membrane properties and performances. *Chem. Eng. Sci.* **122,** 426 – 435 (2015).

62. Mohajir, B.-E. E. & Heymans, N. Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure. *Polymer* **42,** 5661–5667 (2001).

63. Benz, M. & Euler, W. B. Determination of the crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* **89,** 1093–1100 (2003).

64. Holstein, P., Scheler, U. & Harris, R. K. Semicrystallinity and polymorphism in PVDF : a solid-state 19F n.m.r. investigation. *Polymer* **39,** 4937–4941 (1998).

65. Mhalgi, M. V., Khakhar, D. V. & Misra, A. Stretching induced phase transformations in melt extruded poly(vinylidene fluoride) cast films: Effect of cast roll temperature and speed. *Polym. Eng. Sci.* **47,** 1992–2004 (2007).

66. Bormashenko, Y., Pogreb, R., Stanevsky, O. & Bormashenko, E. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. *Polym. Test.* **23,** 791–796 (2004).

67. Salimi, A. & Yousefi, A. A. FTIR studies of b-phase crystal formation in stretched PVDF films. *Polym. Test.* **22,** 699–704 (2003).

68. Gregorio, R., Jr. & Cestari, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **32,** 859–870 (1994).

69. Neidhöfer, M. ., Beaume, F. ., Ibos, L. ., Bernès, A. . & Lacabanne, C. . Structural evolution of PVDF during storage or annealing. *Polymer* **45,** 1679–1688 (2004).

70. Maccone, P., Brinati, G. & Arcella, V. Environmental stress cracking of poly(vinylidene fluoride) in sodium hydroxide. Effect of chain regularity. *Polym. Eng. Sci.* **40,** 761–767 (2000).

71. Malmonge, L. F. & Mattoso, L. H. C. Thermal analysis of conductive blends of PVDF and poly(o-methoxyaniline). *Polymer* **41,** 8387–8391 (2000).

72. Mark, J. E. *Polymer Data Handbook*. (Oxford University Press, 1999).

73. Razzaghi, M. H., Safekordi, A., Tavakolmoghadam, M., Rekabdar, F. & Hemmati, M. Morphological and separation performance study of PVDF/CA blend membranes. *J. Membr. Sci.* **470,** 547 – 557 (2014).

74. Zhang, Y., Zhao, J., Chu, H., Zhou, X. & Wei, Y. Effect of modified attapulgite addition on the performance of a {PVDF} ultrafiltration membrane. *Desalination* **344,** 71 – 78 (2014).

75. Hoa, S. V. & Ouellette, P. Stress corrosion cracking of poly(vinylidene fluoride) in sodium hydroxide. *Polym. Eng. Sci.* **23,** 202–205 (1983).

76. Brewis, D. M., Mathieson, I., Sutherland, I., Cayless, R. A. & Dahm, R. H. Pretreatment of poly(vinyl fluoride) and poly(vinylidene fluoride) with potassium hydroxide. *Int. J. Adhes. Adhes.* **16,** 87 – 95 (1996).

77. Hinksman, P., Isaac, D. H. & Morrissey, P. Environmental stress cracking of poly(vinylidene fluoride) and welds in alkaline solutions. *Polym. Degrad. Stab.* **68,** 299–305 (2000).

78. Zhang, Q., Lu, J., Saito, F. & Baron, M. Mechanochemical solid-phase reaction between polyvinylidene fluoride and sodium hydroxide. *J. Appl. Polym. Sci.* **81,** 2249–2252 (2001).

79. Ross, G. J., Watts, J. F., Hill, M. P. & Morrissey, P. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment 1. The degradation mechanism. *Polymer* **41,** 1685–1696 (2000).

80. Wootthikanokkhan, J. & Changsuwan, P. Dehydrofluorination of PVDF and proton conductivity of the modified PVDF/Sulfonated SEBS blend membranes. *J. Met. Mater. Miner.* **18,** 57–62 (2008).

81. Alchikh, M., Fond, C. & Frère, Y. Discontinuous crack growth in poly (vinyl fluoride) by mechanochemical ageing in sodium hydroxide. *Polym. Degrad. Stab.* **95,** 440–444 (2010).

82. Hashim, N. A., Liu, Y. & Li, K. Stability of PVDF hollow fibre membranes in sodium hydroxide aqueous solution. *Chem. Eng. Sci.* **66,** 1565–1575 (2011).

83. Levitsky, I. *et al.* Understanding the oxidative cleaning of UF membranes. *J. Membr. Sci.* **377,** 206–213 (2011).

84. Yamamura, H., Kimura, K. & Watanabe, Y. Mechanism Involved in the Evolution of Physically Irreversible Fouling in Microfiltration and Ultrafiltration Membranes Used for Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* **41,** 6789–6794 (2007).

85. Epstein, J. A. & Lewin, M. Kinetics of the oxidation of cotton with hypochlorite in the pH range 5–10. *J. Polym. Sci.* **58,** 991–1008 (1962).

86. Holst, G. The chemistry of bleaching and oxidizing agents. *Chem. Rev.* **54,** 169–194 (1954).

87. Murray, C. A. & Parsons, S. A. Removal of {NOM} from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. *Chemosphere* **54,** 1017 – 1023 (2004).

88. Lee, N., Amy, G., Croué, J.-P. & Buisson, H. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). *Water Res.* **38,** 4511 – 4523 (2004).

89. 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. *Chem. Eng. Process.* **47,** 48–56 (2008).

90. 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.* **97,** 227–231 (2005).

91. Rouaix, S., Causserand, C. & Aimar, P. Experimental study of the effects of hypochlorite on polysulfone membrane properties. *J. Membr. Sci.* **277,** 137 – 147 (2006).

92. Gaudichet-Maurin, F., E., Thominette. Ageing of polysulfone ultrafiltration membranes in contact with bleach solutions. *J. Membr. Sci.* **282,** 198–204 (2006).

93. Arkhangelsky, E., Kuzmenko, D. & Gitis, V. Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes. *J. Membr. Sci.* **305,** 176 – 184 (2007).

94. 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.* **94,** 1955 – 1961 (2009).

95. Pellegrin, B. *et al.* Multi-scale analysis of hypochlorite induced PES/PVP ultrafiltration membranes degradation. *J. Membr. Sci.* **447,** 287 – 296 (2013).

96. Ettori, A., Gaudichet-Maurin, E., Schrotter, J.-C., Aimar, P. & Causserand, C. Permeability and chemical analysis of aromatic polyamide based membranes exposed to sodium hypochlorite. *J. Membr. Sci.* **375,** 220 – 230 (2011).

97. Thominette, F., Farnault, O., Gaudichet-Maurin, E., Machinal, C. & Schrotter, J.-C. Ageing of polyethersulfone ultrafiltration membranes in hypochlorite treatment. *Desalination* **200,** 7 – 8 (2006).

98. Verdu, J. *Oxydative Ageing of Polymers*. (John Wiley & Sons, 2012).

99. Wienk, M., Meuleman, E. E. B., Borneman, Z., Boomgaard, T. V. D. & Smolders, C. A. Chemical treatment of membranes of a polymer blend: mechanism of the reaction of hypochlorite with poly(vinyl pyrrolidone). *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **33,** 49–54 (1995).

100. 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.* **247,** 137 – 142 (2005).

101. Pellegrin, B. *et al.* Filtration performance and pore size distribution of hypochlorite aged PES/PVP ultrafiltration membranes. *J. Membr. Sci.* **474,** 175 – 186 (2015).

102. Puspitasari, V., Granville, A., Le-Clech, P. & Chen, V. Cleaning and ageing effect of sodium hypochlorite on polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane. *Sep. Purif. Technol.* **72,** 301–308 (2010).

103. Wang, P., Wang, Z., Wu, Z., Zhou, Q. & Yang, D. Effect of hypochlorite cleaning on the physiochemical characteristics of polyvinylidene fluoride membranes. *Chem. Eng. J.* **162,** 1050–1056 (2010).

104. Hajibabania, S., Antony, A., Leslie, G. & Le-Clech, P. Relative impact of fouling and cleaning on PVDF membrane hydraulic performances. *Sep. Purif. Technol.* **90,** 204–212 (2012).

105. Abdullah, S. Z. & Bérubé, P. R. Assessing the effects of sodium hypochlorite exposure on the characteristics of {PVDF} based membranes. *Water Res.* **47,** 5392 – 5399 (2013).

106. N,N-Diethyl-p-phenylenediamine 97% | Sigma-Aldrich. at <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/261513?lang=fr&region=FR>

107. Mohajir, B.-E. E. & Heymans, N. Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure. *Polymer* **42,** 5661–5667 (2001).

108. Benz, M. & Euler, W. B. Determination of the crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* **89,** 1093–1100 (2003).

109. Boccaccio, T., Bottino, A., Capannelli, G. & Piaggio, P. Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy. *J. Membr. Sci.* **210,** 315–329 (2002).

110. Bormashenko, Y., Pogreb, R., Stanevsky, O. & Bormashenko, E. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. *Polym. Test.* **23,** 791–796 (2004).

111. Zhang, H. P. *et al.* A novel sandwiched membrane as polymer electrolyte for lithium ion battery. *Electrochem. Commun.* **9,** 1700 – 1703 (2007).

112. Gregorio, R., J. & Ueno, E. M. Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly (vinylidene fluoride) (PVDF). *J. Mater. Sci.* **34,** 4489–4500 (1999).

113. Katoh, E., OoURA, K. & Ando, I. An NMR Study of Poly (vinylidene fluoride) Structure by ‘H,“C, and 19F Triple Resonance Method. 1352–1359 (1994).

114. Wormald, P., Ameduri, B., Harris, R. K. & Hazendonk, P. High-resolution 19F and 1H NMR of a vinylidenefluoride telomer. *Polymer* **49,** 3629–3638 (2008).

115. Sneddon, I. N. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *Int. J. Eng. Sci.* **3,** 47–57 (1965).

116. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60,** 309–319 (1938).

117. Boer, J. H. de *et al.* Thet-curve of multimolecular N2-adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **21,** 405 – 414 (1966).

118. Barrett, E. P., Joyner, L. G. & Halenda, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73,** 373–380 (1951).

119. Gregg, S. J. & Sing, K. S. W. *Adsorption, surface area, and porosity*. (Academic Press, 1982). at <http://books.google.fr/books?id=YhNRAAAAMAAJ>

120. Pierre-Collet, G. Rétention de virus en ultrafiltration : protocole de caractérisation. (Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010). at <http://thesesups.ups-tlse.fr/986/>

121. Neidhöfer, M. ., Beaume, F. ., Ibos, L. ., Bernès, A. . & Lacabanne, C. . Structural evolution of PVDF during storage or annealing. *Polymer* **45,** 1679–1688 (2004).

122. Mark, J. E. *Polymer Data Handbook*. (Oxford University Press, 1999).

123. Gregorio, Jr., R. & Cestari, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **32,** 859–870 (1994).

124. Kochan, J., Wintgens, T., Hochstrat, R. & Melin, T. Impact of wetting agents on the filtration performance of polymeric ultrafiltration membranes. *Desalination* **241,** 34–42 (2009).

125. Kambour, R. P. A review of crazing and fracture in thermoplastics. *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **7,** 1–154 (1973).

124. Bagrov, D. V., Yarysheva, A. Y., Rukhlya, E. G., Yarysheva, L. M., Volynskii, A. L. & Bakeev, N. F. Atomic force microscopic study of the structure of high-density polyethylene deformed in liquid medium by crazing mechanism. *J. Microsc.* **253,** 151–160 (2014).

127. Audouin, L., Langlois, V., Verdu, J. & Bruijn, J. C. M. de. Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects. *J. Mater. Sci.* **29,** 569–583 (1994).

128. Fukuzaki, S. Mechanisms of actions of sodium hypochlorite in cleaning and disinfection processes. *Biocontrol Sci.* **11,** 147–157 (2006).

129. Russell, G. A. Deuterium-isotope Effects in the Autoxidation of Aralkyl Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of PEroxy Radicals1. *J. Am. Chem. Soc.* **79,** 3871–3877 (1957).

130. Lewin, M. Oxidation and aging of cellulose. *Macromol. Symp.* **118,** 715–724 (1997).

131. Saito, O. On the effect of high energy radiation to polymers I. Cross-linking and degradation. *J. Phys. Soc. Jpn.* **13,** 198–206 (1958).

132. Fayolle, B., Colin, X., Audouin, L. & Verdu, J. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **92,** 231 – 238 (2007).

133. Barrie, J. Water in polymers. *Diffus. Polym.* 259–313 (1968).

134. Colin, X. & Verdu, J. in *Durability of Composites in a Marine Environment* (eds. Davies, P. & Rajapakse, Y. D. S.) **208,** 47–114 (Springer Netherlands, 2014).

135. Pabiot, J. & Verdu, J. The change in mechanical behavior of linear polymers during photochemical aging. *Polym. Eng. Sci.* **21,** 32–38 (1981).

136. Verdu, J. Effect of Aging on the Mechanical Properties of Polymeric Materials. *J. Macromol. Sci. Part A* **31,** 1383–1398 (1994).

ETUDE DU VIEILLISSEMENT EN MILIEU CHLORE DE MEMBRANES FIBRES CREUSES EN PVDF UTILISEES DANS LE TRAITEMENT DE L'EAU

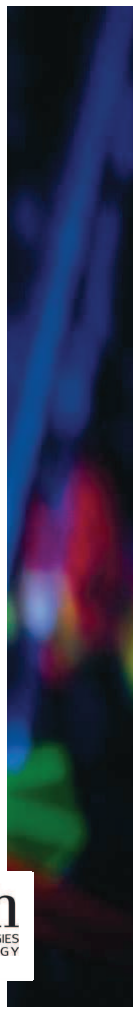
RESUME : Les processus de lavage, et plus particulièrement l'utilisation de solutions chlorées, peuvent engendrer une dégradation prématurée des membranes de filtration d'eau. Alors que le marché des technologies membranaires en PVDF est en pleine expansion, peu de travaux portent sur l'étude de leur dégradation sur le long terme. Dans ce contexte, la thèse a porté sur l'étude du vieillissement de membranes de filtration commercialisées en PVDF. Les échantillons sont immergés dans une solution d'hypochlorite de sodium et l'effet du pH sur leur dégradation est approfondi. Les propriétés mécaniques, d'hydrophilie, les performances hydrauliques ainsi que la porosité sont étudiées. L'évolution des propriétés est mise en relation avec la structure chimique étudiée à différentes échelles : moléculaire, macromoléculaire et supramoléculaire. Cette approche n'a à ce jour jamais été utilisée dans le cas des membranes fibres creuses en PVDF. Les analyses en chromatographie d'exclusion stérique révèlent les modifications les plus importantes. La dégradation du PVDF des membranes se traduit par un phénomène prédominant de coupures de la chaîne principale du PVDF accompagné, dans une moindre mesure, d'un phénomène de réticulation. Les principales modifications sont constatées à des pHs inférieurs à 10 révélant la possible action conjointe des radicaux $OH^{\bullet}$, $ClO^{\bullet}$ et $Cl^{\bullet}$. Le vieillissement d'une membrane PVDF additivée montre à la fois une dégradation du PVDF et une élimination des additifs. Alors que la membrane sans additif conserve une stabilité de ses propriétés, l'élimination des additifs entraine une évolution de la porosité et une propension au colmatage plus importante. Cependant, les membranes PVDF conservent des propriétés d'utilisation acceptables au regard des conditions extrêmes de vieillissement étudiées.

Mots clés : PVDF, membranes de filtration, hypochlorite de sodium, vieillissement chimique, relation structure-propriétés

AGEING OF PVDF HOLLOW FIBER MEMBRANES USED IN WATER TREATMENT UNDER CHLORINE CONDITIONS

ABSTRACT : The cleaning processes, especially the use of chlorine solutions, may cause the untimely degradation of the water filtration membranes. While the market for PVDF membrane-based treatment technologies is rapidly expending, only few works deal with the study of their ageing on a long-term basis. In this context, this project focuses on the study of the ageing of two PVDF filtration membranes. Samples are immersed in a sodium hypochlorite solution and the effect of the chlorine solution pH is investigated. The properties of the membranes are characterized throughout the study by tensile tests, hydrophilicity, hydraulic performances and porosity analysis. The evolution of properties is related to the chemical structure of the membranes at a molecular, a macromolecular and a supramolecular scale. Until now, this approach has never been used in the case of PVDF membranes under chlorine conditions. The size exclusion chromatography analyses revealed the most important modifications. The degradation occurs mainly by chain scissions of the PVDF and crosslinking phenomenon in lesser extent. The main modifications occurred at pH less than 10 proving the joint action of $OH^{\bullet}$, $ClO^{\bullet}$ and $Cl^{\bullet}$ radicals. The ageing of the PVDF membrane containing additives showed at the same time the PVDF degradation and the elimination of the additives. Whereas the properties of the additive-free PVDF membrane were preserved, the elimination of additives led to a modification of the porosity and an increased fouling. However, even if the PVDF degradation is proved, the using properties of the PVDF membranes remain acceptable taking into consideration extreme conditions of ageing studied.

Keywords : PVDF, filtration membranes, sodium hypochlorite, chemical ageing, structure-properties relationship



ARTS ET MÉTIERS ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY